



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E  
SUSTENTABILIDADE - PPGIES**

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL PARA A  
RECUPERAÇÃO DE BATERIAS SECUNDÁRIAS**

**JAQUELINE TOMASINI ORTH**

Foz do Iguaçu-PR  
2022



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO  
(ILATIT)**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E  
SUSTENTABILIDADE - PPGIES**

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL PARA A RECUPERAÇÃO  
DE BATERIAS SECUNDÁRIAS**

**JAQUELINE TOMASINI ORTH**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado

Coorientadora: Profa. Dra. Andreia Cristina Furtado

Foz do Iguaçu-PR  
2022

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação  
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

O77

Orth, Jaqueline Tomasini.

Avaliação da formação de hidróxido de níquel para a recuperação de baterias secundárias / Jaqueline Tomasini Orth. - Foz do Iguaçu-PR, 2022.  
58 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território. Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu-PR, 2022.

Orientador: José Ricardo Cezar Salgado.

1. Baterias secundárias - Níquel. 2. Eletroquímica - Estudo. 3. Metanol. I. Salgado, José Ricardo Cezar. II. Título.

CDU 620.91

JAQUELINE TOMASINI ORTH

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL PARA A RECUPERAÇÃO  
DE BATERIAS SECUNDÁRIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado  
UNILA

---

Coorientadora: Prof. Dra. Andreia Cristina Furtado  
UNILA

---

Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes  
UNILA

---

Prof. Dr. Josimar Ribeiro  
UFES

Foz do Iguaçu, 23 de fevereiro de 2022

Dedico este trabalho a Deus e ao meu avô  
Dorvalino (*in memoriam*).

## **AGRADECIMENTO (S)**

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por ter saúde e por me amparar e me proteger em todas os obstáculos e dificuldades da vida, e principalmente a oportunidade de realizar mais um sonho que é me tornar Mestre. Sem Ele eu não seria nada.

Agradeço ao meu companheiro e incentivador Douglas Pereira Pavan. Agradeço-lhe por todo apoio, carinho e parceria em todos os momentos da vida, e principalmente durante esta caminhada que é tão importante.

Aos meus sogros, Rosangela e José, que são como pais para mim, e minha irmã de coração Eduarda. Obrigada por todo apoio e incentivo.

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. José Ricardo Cezar Salgado e minha coorientadora Professora Dra. Andreia Cristina Furtado por toda a paciência, apoio e incentivo nesta jornada. Foi uma honra tê-los como base e referência e poder absorver tantos aprendizados neste período. Expresso aqui todo o meu orgulho e minha gratidão.

A todos os professores com quem tive o prazer de conviver, poder absorver conhecimento, compartilhar ideias. Posso afirmar que todos são profissionais exemplares e personificação de todos os conceitos e sentidos da palavra professor. Demonstro aqui minha gratidão e meu orgulho por tê-los em minha trajetória.

A todos os meus colegas, que durante este período se fizeram presentes no dia a dia, tornando tudo mais leve e alegre, sendo possível a troca de conhecimento, parceria e companheirismo. Deixo registrado aqui a minha gratidão e amizade.

Gratidão imensa a todos os técnicos de laboratório que se disponibilizaram e se prontificaram no auxílio das análises. Em especial aos técnicos Wagner Ferreira e Paula Santos, com quem tive mais contato e que foram essenciais em meus estudos e na absorção de novos conhecimentos.

Agradeço, a demanda social da UNILA (DS-UNILA), por disponibilizar e conceder a bolsa de estudos para este período. Foi essencial.

Aos meus verdadeiros amigos que me apoiaram, incentivaram e demonstraram sua alegria a cada pequeno passo dado, durante o mestrado e na vida.

Por fim, e não menos importante a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

*“Gostaria que você soubesse que existe dentro de si uma força capaz de mudar sua vida, basta que lute e aguarde um novo amanhecer.” **Margaret Thatcher***

ORTH, Jaqueline Tomasini. **Avaliação da formação de hidróxido de níquel para a recuperação de baterias secundárias**. 2022. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade-PPGIES, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

## RESUMO

A geração de energia sustentável aumenta a cada ano, e conseqüentemente, torna-se necessário o armazenamento dessa energia para ser utilizada posteriormente. Neste sentido, as baterias secundárias que convertem energias envolvidas nos processos químicos em energia elétrica surgem como uma opção viável para o armazenamento de energia. Dentre as baterias secundárias, as baterias de Ni-Cd, Ni-Zn e baterias de Ni-MH, utilizam o níquel como material catódico, e despertam uma grande preocupação em relação à recuperação deste metal. Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo a investigação eletroquímica sobre a formação das diversas fases de níquel presentes nesses sistemas, ou seja,  $\alpha/\beta$  – hidróxido de níquel, verificando a sua estabilidade e eficiência, para que seja possível reaproveitar as baterias descartadas. Para este estudo, o níquel foi preparado a partir da redução do cloreto de níquel com uma solução de borohidreto de sódio e pó de níquel comercial foram usados para comparação com o níquel retirado de baterias descarregadas que foram descartadas. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e os estudos eletroquímicos pela técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados de caracterização física mostraram a formação de partículas com estrutura cristalina de níquel metálico e a investigação eletroquímica evidenciou a formação de diferentes espécies de níquel na região de potencial de oxidação a 0,45 V. Após os estudos iniciais, foi adicionado carbono ao níquel, este material foi aplicado para a reação de oxidação de metanol. Com estas avaliações será possível entender melhor o comportamento do níquel e de suas fases, e com a aplicação do níquel para a reação de oxidação de metanol que poderá ser considerado início de novos estudos como uma opção para reaproveitamento do níquel.

**Palavras-chave:** Baterias secundárias; hidróxido de níquel; estudo eletroquímico; baterias de níquel, metanol.

ORTH, Jaqueline Tomasini. **Evaluation of the formation of nickel hydroxide for the recovery of secondary batteries.** 2022. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade-PPGIES, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

### ABSTRACT

Sustainable energy generation increases every year, and consequently, it becomes necessary to store this energy for later use. In this sense, secondary batteries that convert energies involved in chemical processes into electrical energy appear as a viable option for energy storage. Among the secondary batteries, Ni-Cd, Ni-Zn and Ni-MH batteries use nickel as a cathode material, and arouse great concern regarding the recovery of this metal. In this context, the present study aims at the electrochemical investigation of the formation of the various nickel phases present in these systems, that is,  $\alpha/\beta$  - nickel hydroxide, verifying its stability and efficiency, so that it is possible to reuse discarded batteries. For this study, nickel was prepared from the reduction of nickel chloride with sodium borohydride solution and commercial nickel powder was used for comparison with nickel taken from dead batteries that were discarded. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and electrochemical studies by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The physical characterization results showed the formation of particles with a nickel metallic crystal structure and the electrochemical investigation showed the formation of different nickel species in the oxidation potential region at 0.45 V. After initial studies, carbon was added to nickel, this material was applied to the methanol oxidation reaction. With these evaluations, it will be possible to better understand the behavior of nickel and its phases, and with the application of nickel to the methanol oxidation reaction, it can be considered the beginning of new studies as an option for nickel reuse.

**Key words:** Secondary batteries; nickel hydroxide; electrochemical study; nickel batteries.

ORTH, Jaqueline Tomasini. **Evaluación de la formación de hidróxido de níquel para la recuperación de baterías secundarias.** 2022. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade-PPGIES, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

## RESUMEN

La generación de energía sostenible aumenta cada año, por lo que se hace necesario almacenar esta energía para su uso posterior. En este sentido, las baterías secundarias que convierten la energía química en energía eléctrica emergen como una opción viable para el almacenamiento de energía. Entre las baterías secundarias, las baterías de Ni-Cd, Ni-Zn y Ni-MH utilizan níquel como material catódico, y suscitan gran preocupación en cuanto a la recuperación de este metal. En este contexto, el presente estudio tiene como objetivo la investigación electroquímica de la formación de las diversas fases de níquel presentes en estos sistemas, es decir,  $\alpha/\beta$  - hidróxido de níquel, verificando su estabilidad y eficiencia, de modo que sea posible reutilizar baterías desechadas. Para este estudio, se preparó níquel a partir de la reducción de cloruro de níquel con solución de borohidruro de sodio y se utilizó polvo de níquel comercial para compararlo con el níquel extraído de baterías agotadas que se desecharon. Las muestras sintetizadas se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y estudios electroquímicos por voltametría cíclica y cronoamperometría. Los resultados de la caracterización física mostraron la formación de partículas con una estructura cristalina metálica de níquel y la investigación electroquímica mostró la formación de diferentes especies de níquel en la región del potencial de oxidación a 0,45 V. Después de los estudios iniciales, se añadió carbono al níquel, este material se aplicó a la reacción de oxidación del metanol. Con estas evaluaciones se podrá comprender mejor el comportamiento del níquel y sus fases, y con la aplicación del níquel a la reacción de oxidación del metanol se puede considerar el inicio de nuevos estudios como opción para la reutilización del níquel.

**Palabras clave:** Baterías secundarias; hidróxido de níquel; estudio electroquímico; baterías de níquel.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ni-Cd Níquel- Cádmio

Ni-Zn Níquel-Zinco

Ni-MH Níquel-Hidreto metálico

DRX Difração de raios X

MEV Microscopia eletrônica de varredura

FTIR Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

VC Voltametria cíclica

EDS Espectroscopia por energia dispersiva

ICDD *International centre for diffraction data*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Esquema de funcionamento da bateria.....	18
<b>Figura 2</b> – Imagens obtidos por meio de MEV. Ampliação de 500x.(A) Níquel preparado (B) Níquel residual (C) Níquel comercial.....	28
<b>Figura 3</b> – Padrão de difração de raios X das amostras referente ao Ni comercial (linha preta), Ni preparado (linha vermelha), Ni residual (linha azul). #: $\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub> e *: $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> .....	31
<b>Figura 4</b> – Análise obtidas por FT-IR. (A) Níquel preparado (B) Níquel residual (C) Níquel comercial.....	33
<b>Figura 5</b> – Voltametria cíclica do níquel puro preparado por meio de precipitação química com NaBH <sub>4</sub> . Variação das concentrações da solução KOH.....	36
<b>Figura 6</b> – Voltametria cíclica do níquel puro preparado por meio de precipitação química com NaBH <sub>4</sub> . Variação dos potenciais.....	37
<b>Figura 7</b> – Voltametria cíclica do níquel puro preparado por meio de precipitação química com NaBH <sub>4</sub> . Variação das velocidades de varredura.....	38
<b>Figura 8</b> – Voltametria cíclica do níquel comercial. Variação das concentrações de KOH.....	40
<b>Figura 9</b> – Voltametria cíclica do níquel comercial. Variação dos potenciais.....	41
<b>Figura 10</b> – Voltametria cíclica do níquel comercial. Variação da velocidade de varredura.....	42
<b>Figura 11</b> – Voltametria cíclica do níquel residual. Variação das concentrações de KOH.....	44
<b>Figura 12</b> – Voltametria cíclica do níquel residual. Variação dos potenciais.....	45
<b>Figura 13</b> – Voltametria cíclica do níquel residual. Variação da velocidade de varredura.....	46
<b>Figura 14</b> – Comparativo dos picos anódicos de concentração vs. corrente.....	48
<b>Figura 15</b> – Voltamograma cíclico dos materiais de Ni/C. (A) Sem a adição de metanol (B) Com a adição de metanol.....	50
<b>Figura 16</b> – Cronoamperometria do Ni/C após a adição de metanol.....	52

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variando a concentração do eletrólito.....	36
<b>Tabela 2</b> – Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variando o potencial do eletrodo de trabalho.....	37
<b>Tabela 3</b> – Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variando a velocidade de varredura.....	38
<b>Tabela 4</b> – Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variação das concentrações de KOH.....	40
<b>Tabela 5</b> – Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variação dos potenciais.....	41
<b>Tabela 6</b> – Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variação da velocidade de varredura.....	42
<b>Tabela 7</b> – Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variação das concentrações de KOH.....	44
<b>Tabela 8</b> – Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variação dos potenciais.....	45
<b>Tabela 9</b> – Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variação da velocidade de varredura.....	46

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVO DA PESQUISA .....</b>	<b>17</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 DESENVOLVIMENTO.....</b>	<b>18</b>
3.1 BATERIAS SECUNDÁRIAS .....	19
3.1.1 Recuperação de níquel.....	21
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>24</b>
4.1 REAGENTES .....	24
4.2 MATERIAIS SELECIONADOS .....	24
4.2.1 Preparação de níquel puro .....	24
4.2.2 Níquel Comercial .....	24
4.2.3 Níquel Residual .....	25
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA .....	25
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura – MEV .....	25
4.3.2 Difração de raios X – DRX.....	25
4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	26
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	26
4.4.1 Voltametria cíclica.....	26
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA .....	28
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura – MEV .....	28
5.1.2 Difração de Raios X – DRX .....	30
5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	32
5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	34
5.2.1 Análise do Níquel puro precipitado .....	34
5.2.2 Análise do Níquel Comercial.....	39
5.2.3 Análise do Níquel Residual.....	43
5.3 AVALIAÇÃO PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE METANOL .....	48
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>54</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>55</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Baterias são sistemas que convertem energia envolvidas nos processos químicos em energia elétrica. A reação eletroquímica que ocorre para essa transformação é conhecida como reação de oxirredução. Essa energia elétrica liberada é, geralmente, a diferença de energias de ligação dos metais, óxidos ou moléculas que sofrem a reação de oxirredução. Seus componentes principais são os eletrodos e o eletrólito. O eletrólito, normalmente é composto por uma solução líquida, e no eletrodo tem-se o ânodo e o cátodo (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

No grupo das baterias, existem duas classificações, as baterias primárias que são aquelas utilizadas apenas uma única vez, e as baterias secundárias que podem ser utilizadas inúmeras vezes, isto é, são recarregáveis. Estas podem ser recarregadas para que a reação eletroquímica seja revertida. Esse processo ocorre com a aplicação de uma corrente elétrica e o controle de potencial (SANTOS, 2020).

Os materiais utilizados nas baterias secundárias, como níquel, cádmio, zinco, chumbo e hidreto-metálico, são considerados metais pesados e podem ser prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Portanto, é necessário dar um destino correto a esses materiais, mas nem sempre é o que acontece. A Conferência Internacional sobre Metais Pesados no Meio Ambiente foi criada em 1975 na cidade de Toronto-CA. Esta Conferência realiza a cada dois anos, publicações de pesquisas com temas relacionados a metais pesados, contaminação do solo e consequências para o meio ambiente. Muitas destas pesquisas indicam que há um número significativo de pessoas com elevados níveis de contaminação e doenças causadas pela disposição inadequada desses metais. Isso se deve, principalmente, pelo descarte incorreto, que acabam por cair em solo fértil de plantio e nascentes de rios que abastecem comunidades e irrigam plantações (TACK *et al*, 2017).

Os efeitos tóxicos dos metais encontrados no meio ambiente podem ser classificados como de curto prazo e longo prazo, dependendo do tempo e nível de exposição. A curto prazo, percebe-se tontura, diarreia e vômito, e a longo prazo é conduzido a danos no sistema neurológico, cardiovascular, gastrointestinal, fragilidade de ossos e complicações na pele. Em casos de níveis de contaminação extremamente elevados, podem ocorrer degeneração dos nervos, demência e doenças autoimunes (AVILA-CAMPOS; NAKANO, 2003).

Nos Estados Unidos já existem programas de coleta e reciclagem de lixo eletrônico. Esses programas, em parcerias com universidades, desenvolvem modelos e

protótipos para reutilização de baterias descartadas. No Brasil, ainda não foi possível a implementação de programas como esses, pois a maior dificuldade encontrada é o sistema de coleta, cooperação das pessoas e eficiência no processo como um todo. Assim, existem apenas algumas ações de pequeno porte em alguns estados brasileiros que atuam tentando minimizar o descarte incorreto desses materiais (SCHENEIDER *et al.*, 2014).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente emitiu em 2008 a resolução nº 401 que trata sobre os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio no meio ambiente, o uso e descarte de pilhas e baterias portáteis dentro do território brasileiro. Uma das determinações estabelecidas pelo Conselho é que em todas as embalagens de pilhas e baterias deve-se constar, de forma clara, qual o destino correto para esses materiais após o uso, e as advertências sobre os riscos ao meio ambiente e à saúde da população (MMA, 2008).

A bateria o tipo Ni-Cd é comercialmente utilizada desde os anos de 1950, pois possui um ótimo desempenho mesmo em rigorosas condições de trabalho. As principais vantagens desta bateria são a carga rápida, alto número de ciclos de carga e descarga, que pode chegar em torno de 1000 ciclos, o bom desempenho da carga mesmo que esteja sobrecarregada ou em baixas temperaturas, longa vida útil, a sua armazenagem e transporte não requer condições especiais, preço acessível em comparação com outros modelos de baterias. Todavia essas baterias possuem algumas limitações, como a baixa densidade de corrente se comparada às baterias modernas e a eventual formação de cristais nas placas das células, ocasionando uma queda abrupta da voltagem com a bateria ainda carregada (STA, 2020).

As concessionárias de energia têm procurado métodos de armazenamento de energia que podem ajudar a atingir níveis maiores de segurança energética. A integração de diferentes fontes de geração de energia tendo como objetivo final o uso da energia elétrica, a geração próxima ao consumidor e o aumento da estabilidade, flexibilidade e confiabilidade da rede de energia abrem novas oportunidades de negócios entre as concessionárias e os consumidores (SERRA *et al.*, 2016).

Uma opção que é utilizada para o armazenamento de energia nas concessionárias é a bateria do tipo Ni-Cd, devido a sua robustez e tempo de vida útil. Como o cádmio é considerado um metal tóxico torna-se interessante que após o descarte da bateria para a utilização em altos níveis de confiabilidade, ela possa ser reutilizada para uma segunda linha de vida, isto é, pode ser utilizada para sistemas com menor porcentagem de confiabilidade e alta densidade energética, por exemplo, utilização em

sistemas estacionários, deste modo, há uma diminuição de custos e menos impactos ao meio ambiente. A média de vida das baterias de Ni-Cd pode chegar a 30 anos.

Mesmo com estudos em andamento, a reutilização das baterias secundárias ainda ocorre de forma lenta. Muitas baterias que são descartadas não estão com a sua capacidade esgotada e podem ser reaproveitadas para ciclos e serviços de menor intensidade. Com esta possível recuperação e reutilização das baterias, pode-se haver uma significativa diminuição nos descartes incorretos e na poluição do meio ambiente por metais pesados que estão contidos nessas baterias.

## 2 OBJETIVO DA PESQUISA

O objetivo principal deste trabalho é estudar as baterias secundárias para que se tenha uma segunda linha de vida e métodos de reaproveitamento. Para dar início a este estudo de recuperação e reaproveitamento das baterias, primeiramente estuda-se o comportamento do níquel e suas fases  $\alpha$  /  $\beta$  hidróxido de níquel em reações eletroquímicas.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

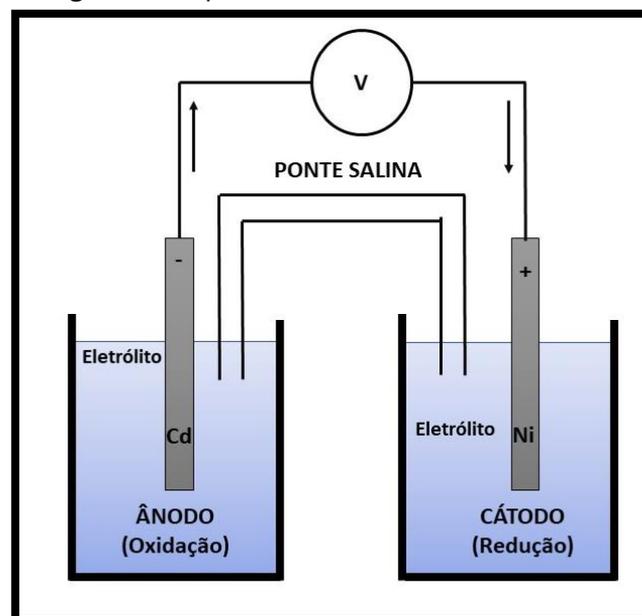
- Utilizar diferentes fontes de níquel para avaliar qual o comportamento eletroquímico de cada material.
  
- Estudar as propriedades do níquel por meio de caracterizações físicas como, Difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FT-IR).
  
- Estudar as propriedades do níquel por meio de caracterizações eletroquímicas como, voltametria cíclica em meio alcalino e cronoamperometria.
  
- Aplicar o níquel para a reação de oxidação de metanol.

### 3 DESENVOLVIMENTO

A geração de energia sustentável aumenta a cada ano, e conseqüentemente, torna-se necessário o armazenamento dessa energia para ser utilizada posteriormente. Assim, é recomendado que este armazenamento seja em sistemas conversores de energia sustentáveis e econômicos. Um sistema de estoque de energia que ganha espaço são as baterias, por possuírem tamanhos, modelos e capacidades diferentes, porém ainda há muito que se avaliar nesta área, principalmente no que diz respeito aos impactos ambientais causados tanto nas etapas de produção quanto no descarte (DEHGHANI-SANIJ *et al.*, 2019).

Por definição geral, a bateria também é conhecida como célula eletroquímica, e a sua principal função é a conversão de energia envolvida nos processos químicos em energia elétrica. As baterias são constituídas por três partes principais, são elas: o cátodo e o ânodo que são condutores eletrônicos e o eletrólito que é o condutor iônico (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013). Um exemplo de bateria pode ser visto na Figura 1.

**Figura 1:** Esquema de funcionamento da bateria.



**Fonte:** A autora.

O ânodo é considerado o pólo negativo, pois é onde ocorre a reação de oxidação, ou seja, é nesse eletrodo em que há o processo de perda de elétrons. O cátodo

é considerado pólo positivo, nele ocorre a reação de redução, ou seja, o ganho de elétrons durante o processo. Já o eletrólito é uma solução líquida condutora de íons, cuja sua principal função é melhorar o desempenho dos eletrodos (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

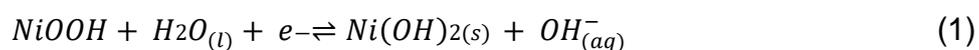
Dentro desta definição existem dois grupos de baterias que se destacam, são elas: as baterias primárias, que são conjuntos de células que não realizam inversão em suas reações eletrolíticas, ou seja, não podem ser recarregadas. E as baterias secundárias que são conjuntos de células que utilizam reações eletroquímicas passíveis de reversão, ou seja, os reagentes que compõem esse sistema podem retornar às quantidades próximas das iniciais apenas com a passagem de corrente elétrica em seu interior (CARNEIRO et al, 2017).

### 3.1 BATERIAS SECUNDÁRIAS

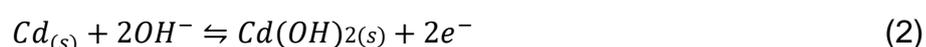
As baterias secundárias, também conhecidas como baterias de estocagem, podem ser recarregadas diversas vezes, pois liberam uma corrente que é resultado de uma reação química reversível, portanto, quando esta corrente flui na direção oposta ao fluxo de descarga, os materiais contidos nesta bateria retornam próximo a sua carga original (TAKAYAMA, 2007).

Há muitas vantagens e desvantagens na utilização das baterias secundárias. Suas principais vantagens são: alto número de recargas, baixo custo, longa vida útil, fácil manuseio e fácil armazenamento e transporte. Porém elas possuem desvantagens que precisam ser levadas em consideração, sendo as principais delas: os danos causados ao meio ambiente quando descartadas de forma incorreta, pois esse tipo de bateria possui metais pesados como o Cádmio, que é considerado tóxico e, também, se caso não forem carregadas e cuidadas corretamente comprometem sua vida útil devido ao efeito memória (MICHELINI, 2017).

Tomando como exemplo as baterias de Ni-Cd, o eletrodo positivo (cátodo) é o níquel, nele ocorre a redução no momento da reação eletroquímica, que pode ser representada por:



O eletrodo negativo (ânodo) é o cádmio, nele ocorre a oxidação no momento da reação, e é representado por:



O eletrólito aplicado nessas baterias é o hidróxido de potássio, junto com ele são adicionadas pequenas quantidades de aditivos, com o objetivo de melhorar o desempenho dos eletrodos (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

Efeito memória é um termo aplicado a uma queda abrupta da voltagem com a bateria ainda carregada, isto é, o ideal é que esta queda abrupta só ocorra quando a bateria esteja quase sem nenhuma carga. Este efeito pode ocorrer devido a duas principais causas, são elas: o processo de carga/descarga do ciclo ter o mesmo tempo, desta forma, a bateria acaba “lembrando” o ponto em que foi descarregada e a partir daí acaba tendo queda de voltagem. Outro ponto é não ter o devido cuidado, ou seja, deixar as baterias carregando após o tempo de conclusão da carga total ou a utilização da bateria no momento do carregamento, esta utilização faz com que a corrente para carregamento seja menor que o necessário, e conseqüentemente, pode causar modificações químicas na estrutura da bateria. Algumas tecnologias foram criadas para evitar o efeito memória, como: baterias que fornecem voltagem superior e alguns modelos possuem microchips instalados na própria bateria para interromper a carga após completada, mesmo que ela permaneça ligada a corrente elétrica (SIQUEIRA, 2019).

A produção mundial de baterias contabiliza vários bilhões por ano, e as baterias de Ni-Cd fazem parte dos sistemas mais utilizados nas últimas décadas. Entretanto, a preocupação com relação ao descarte das baterias usadas também se torna crescente, pois as espécies de metais utilizados para a fabricação destas baterias são altamente tóxicas. Na Europa, já existem regulamentações e legislações que exigem que os fabricantes de baterias Ni-Cd reciclem pelo menos 75% do seu peso e a recuperação de cádmio seja a mais completa possível, uma vantagem na reciclagem desse tipo de bateria é a recuperação do níquel, pois o níquel é considerado um metal estratégico e possui um valor interessante para o mercado, aproximadamente US\$ 18.750/t (HAZOTTE *et al*, 2016).

Além da alta produção, existe outra questão que é preciso levar em consideração que é a importação ilegal de pilhas e baterias vindas do Paraguai. Como a cidade de Foz do Iguaçu é uma cidade de tríplice fronteira, torna-se mais suscetível a importação e comercialização ilegal deste material. Segundo dados do balanço aduaneiro emitido e publicado pela Receita Federal, em 2019 houve um aumento de aproximadamente 150 % na apreensão de pilhas e baterias e de aproximadamente 66 % em eletroeletrônicos, estes números são uma comparação entre os anos de 2018 e 2019 (RECEITA FEDERAL, 2020).

### 3.1.1 Recuperação de níquel

Devido a isso, surgiram nos últimos anos muitos estudos relacionados aos tratamentos e reciclagem das baterias de Ni-Cd por meio de processo hidro metalúrgico. A vantagem desse processo é poder trabalhar em baixa temperatura, pois as soluções geram pouco gás residual. O processo hidro metalúrgico é composto por uma sequência de etapas físico-químicas, sendo uma das principais etapas, a lixiviação de resíduos e eletrodeposição de um metal, realizadas em meio sulfúrico, resultando em um pó ativo, também chamado de “massa negra” (HAZOTTE *et al*, 2016).

A pesquisa realizada por Hazotte (2016) e colaboradores, trata da separação e da recuperação de níquel e cádmio do pó de Ni-Cd por meio da lixiviação e eletrodeposição. Os pós ativos utilizados na pesquisa foram obtidos das baterias de Ni-Cd que foram desmontadas manualmente. Antes dos processos de tratamento, o pó ativo recuperado foi caracterizado por meio de análise química e pela técnica de difração de raios X, que confirma a presença de hidróxidos metálicos ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$  e  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ). Os pós obtidos foram misturados por um misturador 3D, para obter uma massa negra homogênea, e em seguida a mistura foi submetida aos processos de lixiviação e eletrodeposição. Em outras palavras, o resíduo na forma de hidróxidos se dissolve e produz prótons no ânodo juntamente com oxigênio, e os cátions gerados são transportados por difusão, migração e convecção para o cátodo da célula.

Randhawa; Gharami; Kumor (2016), também seguiram os estudos com os processos hidrometalúrgicos para a recuperação de níquel, cádmio e de zinco. Foram utilizados os mesmos materiais para a lixiviação, incluindo o ácido sulfúrico, detectando-se uma eficiência geral da etapa de lixiviação de níquel em 73% no ânodo e 93% no cátodo. As caracterizações físicas foram realizadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX), onde demonstraram progressiva mudança na morfologia. Para a execução do processo de lixiviação foi utilizado um reator de vidro equipado com condensador e agitador revestido com Teflon. Os resultados mostraram uma baixa recuperação do níquel metálico puro, cerca de 26%, porém com a adição do peróxido de hidrogênio há uma ativação no níquel, e sua recuperação atinge aproximadamente 90%. Dentro deste estudo obteve-se resultados muito satisfatórios, utilizando a concentração de 10% de ácido sulfúrico diluído, a recuperação dos metais chegou a 99%, em uma temperatura entre 308 – 328 K.

Mahandra; Singh; Gupta (2017), realizaram um estudo referente aos

processos hidrometalúrgicos, utilizando durante a lixiviação um extratante chamado Cyphos IL 104 diluído em tolueno para obter a concentração desejada. Para obter o pó ativo, as baterias foram desmontadas manualmente e as amostras coletadas foram caracterizadas por DRX, MEV e EDX. Após o processo de lixiviação, extrações contracorrente e etapas de decapagem utilizando agentes de decapagem simples, foi possível identificar uma recuperação de aproximadamente 99% dos metais, sendo recuperados como óxidos nanométricos úteis, com aplicações em eletrônica e, também, fotocatalisador para degradação de poluentes. A partir desses resultados, os autores concluíram que o Cyphos IL 104 é um extratante promissor para este processo, pois há viabilidade econômica e possível uso comercial.

Outra abordagem relatada em estudos para a recuperação de níquel e cádmio das baterias são as etapas de isolamento seletivo e síntese hidrotérmica de nano cubos de óxido de níquel. Os nano cubos possuem morfologia mais atraente, ou seja, possuem alta área de superfície e alta estabilidade estrutural, pouca expansão/contração quando comparadas com as baterias de íon-lítio. Primeiramente, foi realizada a etapa de lixiviação com ácido clorídrico, após o resfriamento, o material foi colocado em uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon e realizado o processo hidrotérmico, na temperatura constante de 200 °C por 10 h. Após o resfriamento para temperatura ambiente, as precipitações obtidas foram submetidas à centrifugação, e lavadas repetidamente com água destilada e etanol e secas em uma estufa a vácuo a 60 °C por 24 h. Finalmente, o pó seco foi aquecido até 450 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup> e mantido por 30 min, desta forma, obteve-se os nano cubos mesoporosos de óxido de níquel (ASSEFI *et al.*, 2018). Mediante os resultados da pesquisa de Assefi *et al.* (2018), foi possível observar que com processo de lixiviação com ácido clorídrico associado a síntese hidrotérmica é possível recuperar cerca de 77 % do níquel das baterias. A caracterização do material obtido, confirmou a obtenção do níquel com alta pureza e porosidade, sinalizando que este método pode ser aplicado em preparações de outros materiais que vem do lixo eletrônico.

Há alguns anos, iniciou-se o estudo e pesquisa sobre a utilização de baterias recarregáveis de Ni-Zn, devido a seu baixo custo, vida útil considerável e alta densidade de energia, no entanto, as propriedades eletroquímicas dessa bateria ainda estão longe de se tornarem ideais para a demanda desejada, principalmente devido a sua capacidade e estabilidade durante os ciclos (ZHANG *et al.*, 2017).

Tanong (2017) e colaboradores, realizaram um estudo a fim de desenvolver uma tecnologia de reciclagem para resíduos das baterias de Ni-Zn e Ni-Cd. Foram

aplicados os métodos de eletrodeposição e extração com solvente. Neste caso foi utilizado o Cyanex 272, que se provou muito eficaz para a recuperação dos metais, alcançando um grau de pureza do metal superior a 80 %. Por meio desse estudo percebeu-se que é possível realizar a recuperação das baterias, sem que haja uma seleção prévia do material, ou seja, sem pré-classificação. Mesmo que ainda seja necessário melhorias em algumas etapas do processo, principalmente, devido a presença de impurezas nos metais depositados e baixa eficiência, é possível ter resultados satisfatórios desde o início.

Outro método que é estudado para melhorar a eficiência das células da bateria de Ni-Zn é um compósito sintetizado de ZnOAg tridimensional. Alguns testes apontaram uma melhora significativa do desempenho eletroquímico, atribuída às nanopartículas de prata, que funcionam como aditivo, aumentando a condutividade de elétrons e reduzindo a polarização no eletrodo (ZENG *et al.*, 2019).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98% Synth), Níquel em pó (99,8 % Dinâmica), pó de níquel (99%, Novamet),  $\text{NaBH}_4$  P.A./ACS (98 % NEON) e solução de Nafion (SIGMA-ALDRICH, 20 wt. %).

### 4.2 MATERIAIS SELECIONADOS

Para os estudos das fases do níquel, foram selecionados três materiais diferentes, com o objetivo de comparar os resultados e verificar sua compatibilidade.

#### 4.2.1 Preparação de níquel puro

Para obter níquel puro, foram preparadas as soluções de cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ) a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Para que fosse possível precipitar 100 % do material utilizado, as soluções foram misturadas na proporção 1:2, ou seja, 100 ml de  $\text{NiCl}_2$  para 200 ml de  $\text{NaBH}_4$ . Devido à alta liberação de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) no preparo da solução, o agente redutor foi adicionado aos poucos, em seguida, essa solução foi levada para o banho ultrassom por aproximadamente 40 min, a fim de auxiliar na reação.

Posteriormente foi realizada a filtração deste material. Após a filtração percebeu-se que ainda havia resíduos de  $\text{NiCl}_2$ , então neste material foi adicionado mais 50 ml de  $\text{NaBH}_4$  e levado por mais 40 min em banho ultrassom seguido por filtração. O níquel obtido foi submetido à secagem em estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

#### 4.2.2 Níquel Comercial

No início dos estudos com o níquel comercial, foram selecionados dois diferentes pós. Com estes materiais foram preparadas duas suspensões de níquel, que foram submetidas aos estudos por voltametria cíclica, porém durante o processo, os

diferentes materiais de níquel comercial demonstraram mesmo comportamento, desta forma, foi selecionada o níquel comercial mais novo e dado continuidade ao estudo.

#### **4.2.3 Níquel Residual**

Para a obtenção do níquel residual foi necessário desmontar duas pilhas descarregadas do tipo Ni-MH. Foi realizada a separação do cilindro de aço que envolve a pilha, em seguida desenrolado o separador poroso para chegar ao material de níquel desejado.

### **4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA**

#### **4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura – MEV**

Na fase de caracterização física, torna-se importante analisar a microestrutura de um material, com o objetivo de entender as correlações de microestrutura, defeitos e propriedades físicas (MALISKA, 2015).

A microscopia eletrônica de varredura é um tipo de microscopia em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria, gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a morfologia e composição química do material. (GOLDSTEIN *et al.*,2013).

Para o estudo foi utilizado o equipamento de microscopia eletrônica de varredura (ZEISS) com tensão de aceleração de 15 kV, disponível na UNILA. Os materiais analisados foram colocados sobre uma fita dupla face de carbono. Não foi necessário utilizar deposição de uma fina camada de ouro para melhorar a condução elétrica.

A partir da caracterização física é possível ter resultados das estruturas cristalinas e a composição dos elementos químicos. Com as imagens de MEV foi possível observar a estrutura, o tamanho de grão e a morfologia do níquel.

#### **4.3.2 Difração de raios X – DRX**

Para o estudo do níquel, foi utilizado o difratômetro da *PANALYTICAL*

*EMPYREAM*, disponível no laboratório de ciências físicas da UNILA, com tubo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) em geometria Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ) no intervalo de  $5^\circ$  a  $100^\circ$ , tempo total para realização desta técnica em cada material foi de 40 minutos. Não foi realizada nenhuma preparação especial antes da análise, os materiais foram apenas colocados no porta amostras para dar sequência a análise.

Os elementos químicos foram identificados utilizando os padrões de difração do catálogo *Powder Diffraction File (PDF) do International Centre for Diffraction Data (ICDD 00-004-0850)*.

### 4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Foi utilizado o equipamento disponível no laboratório da UNILA para a análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (PERKINELMER), com a faixa de comprimento de onda para verredura de 500 a 4000 nm. Na preparação antes da análise foi adicionado na amostra uma pequena quantidade de sal Brometo de potássio para que fosse possível formar a pastilha, assim o material é colocado em uma porta amostra e levado para o equipamento. Após a análise esse níquel com KBr é descartado.

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

### 4.4.1 Voltametria cíclica

Após a síntese para obtenção do níquel puro, a desmontagem da pilha e a separação da quantidade necessária de níquel comercial, iniciou-se os estudos com a técnica de voltametria cíclica, no potenciostato/galvanostato (AUTOLAB – PGSTAT 302N). Foram preparadas três suspensões com o níquel selecionado, e, estas tintas foram depositadas no eletrodo de carbono vítreo, e após a secagem completa, foi montado a célula com os seguintes eletrodos:

- Eletrodo de referência: Ag/AgCl ( $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ );
- Eletrodo auxiliar (contra eletrodo): platina;
- Eletrodo de trabalho: suspensão de níquel depositada no carbono vítreo;

As análises foram divididas em três blocos:

**1° bloco- Concentração de solução:** Foram preparadas soluções de KOH a 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 e 6,0 mol L<sup>-1</sup>.

Neste bloco o potencial para realização do estudo variou de 0,1 a 0,6 V e a velocidade de varredura foi de 50 mV s<sup>-1</sup>.

**2° bloco- Potencial:** Foram realizados estudos variando o potencial de inversão, todos iniciaram em 0,1 V e seguiram até o potencial máximo de 0,6 V. O ciclo com menor potencial estudado foi de 0,4 V, e subindo com variação de 0,05 V em cada estudo, até alcançar 0,6 V.

Neste bloco a solução utilizada foi de KOH a 0,5 mol L<sup>-1</sup> e a velocidade de varredura foi de 50 mV s<sup>-1</sup>.

**3° bloco- Velocidade de varredura:** A velocidade de varredura ocorreu em 10, 25, 50, 100 e 250 mV s<sup>-1</sup>.

Neste bloco a solução utilizada foi de KOH a 0,5 mol L<sup>-1</sup> e o potencial para realização do estudo variou de 0,1 a 0,6 V.

A cada troca de material foi realizado ciclos com o objetivo de estabilizar o material, e em seguida dada continuidade ao processo desejado.

Após a realização dos blocos de estudos, foi adicionado uma quantidade de carbono aos três materiais de níquel, para que ele tenha a função de suporte nas análises seguintes. Com esse material pronto, foram preparadas três suspensões e levadas para a análise de voltametria cíclica e cronoamperometria, Seguindo as mesmas condições, ou seja, o potencial sendo de 0,1 a 0,6 V, velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> e a solução de KOH a 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Nestas novas análises, o principal objetivo foi realizar a reação de oxidação do metanol em meio alcalino utilizando o níquel suportado em carbono como catalisador.

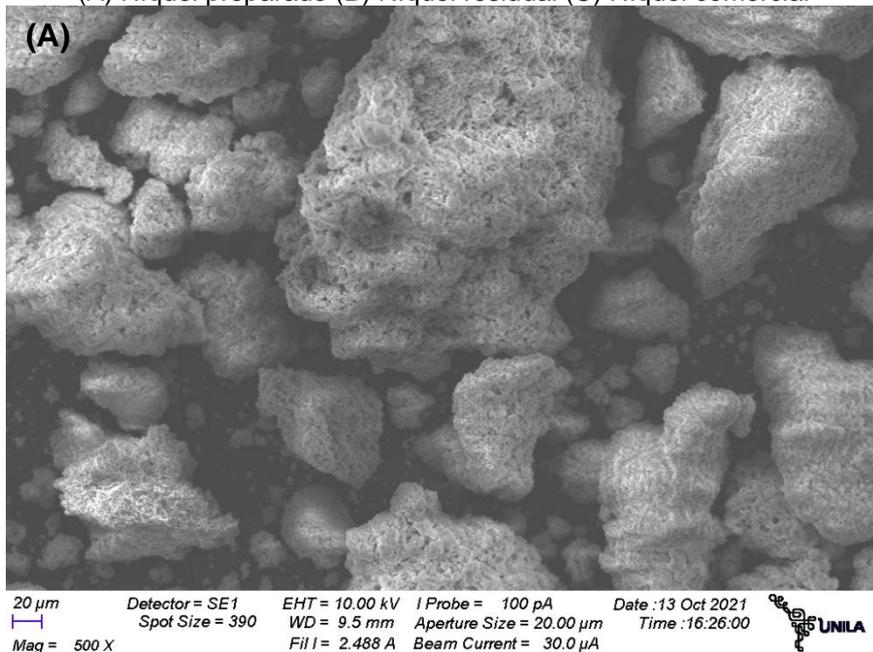
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

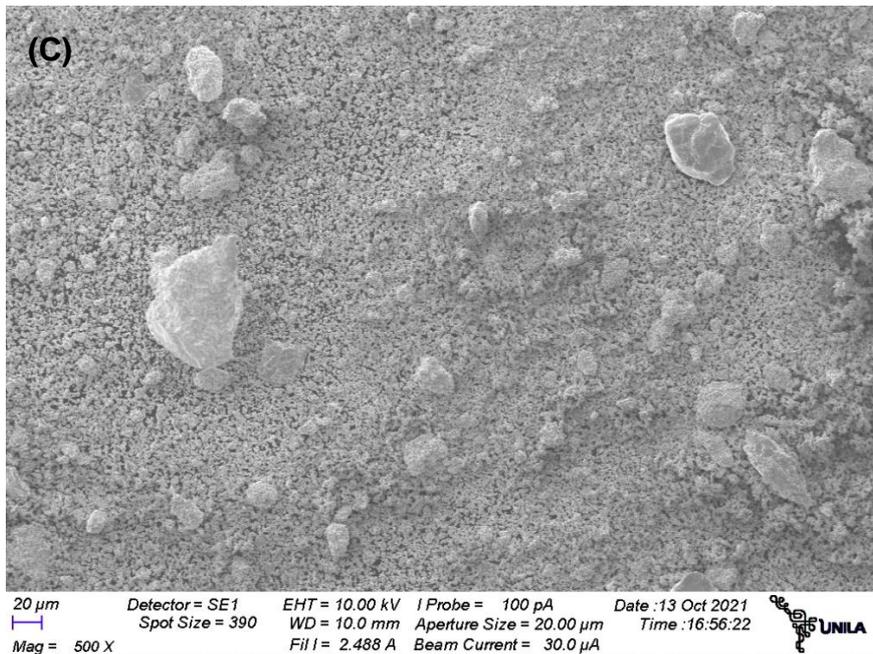
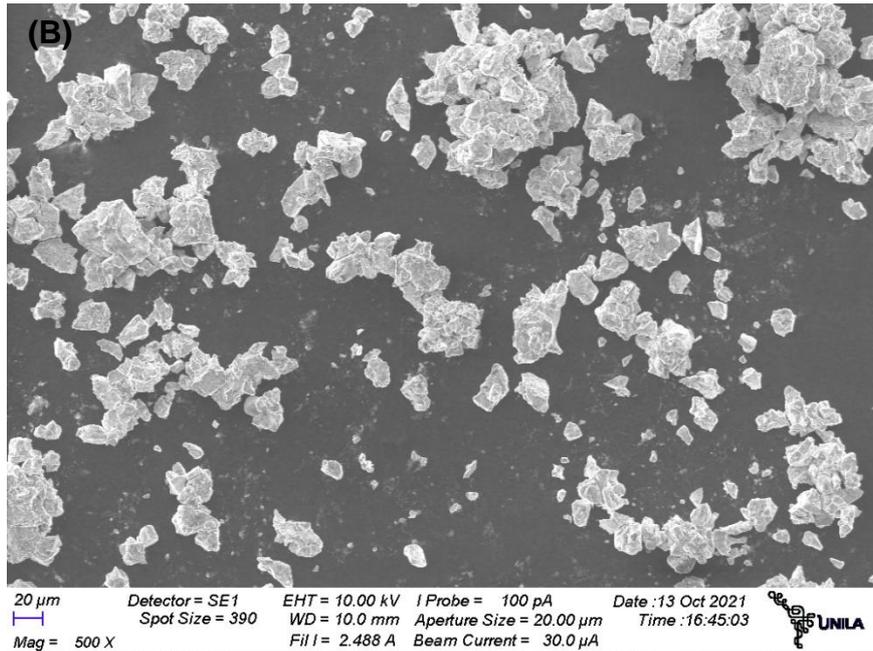
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

#### 5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Na Figura 2, mostra-se algumas imagens representativas dos resultados obtidos com os estudos do MEV do níquel puro precipitado (A), níquel residual (B) e do níquel comercial (C). Verifica-se que há diferentes tamanhos de grãos do níquel obtido por precipitação química.

**Figura 2:** Imagens obtidos por meio de MEV. Ampliação de 500x.  
(A) Níquel preparado (B) Níquel residual (C) Níquel comercial





Fonte: A autora.

No estudo sobre a síntese e desempenho eletroquímico da fase mista de  $\alpha/\beta$  hidróxido de níquel realizados por Li (2012) e colaboradores, foi preparado uma única estrutura com a fase mista de hidróxido de níquel, e que posteriormente foi parcialmente substituída por  $\text{Al}^{3+}$ . Nos estudos do MEV os autores observaram estruturas da fase  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e que possuem agregados com formas irregulares que são muito semelhantes com a fase  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Os autores afirmam que estas formas irregulares fornecem uma grande área superficial específica e altas densidades de sítios ativos, promovendo uma melhor interação catalítica entre material e o eletrólito.

Yu; Kim (2012), realizaram estudos para a preparação de óxido de níquel de tamanho nanométrico por um processo de pirólise por spray. Para o desenvolvimento desses estudos foi utilizado o cloreto de níquel como sal precursor e diferentes concentrações. Com os resultados do MEV, os autores verificaram que quanto maior a concentração do cloreto de níquel na solução para a formação de pó de óxido de níquel, maior foi a variação no tamanho das partículas e a distribuição das partículas torna-se desigual. Nos estudos deste trabalho, foi possível acompanhar este mesmo comportamento de variação de tamanho das partículas encontrados no níquel preparado e observou, também, que a estrutura das partículas são semelhantes.

Wang; Young; Shen, (2016), estudaram e propuseram um novo tipo de bateria alcalina recarregável de Ni-Ni. Este estudo mostrou a viabilidade de utilizar o hidróxido de metal à base níquel desordenado no ânodo e no cátodo. Para obter essa desordem na estrutura e o aumento da condutividade foram incluídos na estrutura de  $\text{Ni(OH)}_2$ , o cobalto e o manganês. Posteriormente, o material preparado por co-precipitação, caracterizado por diferentes técnicas. Com as análises do MEV, os autores observaram estruturas cristalinas de hidróxido de níquel bem definidas, mesmo após os ciclos de carga/descarga. Foi possível observar também a mudança de orientação das partículas que indicam novas estruturas de hidróxido de níquel sendo formadas. As imagens destes estudos corroboram com as estruturas encontradas nas imagens do MEV do níquel residual.

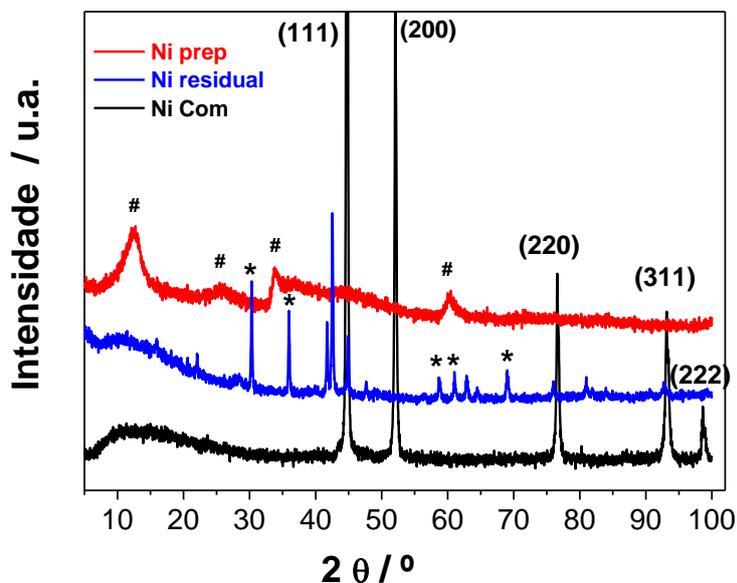
Outros estudos de Wang (2017) e colaboradores, foram preparadas nanopartículas de platina suportadas em núcleo de níquel-carbono como catalisador para a oxidação do metanol. Foram fabricados nanocompósitos por meio de sintetização, contendo seu núcleo de nanoesferas de níquel e uma casca fina de platina. Os autores analisaram estes materiais por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e as imagens obtidas por MEV foi possível identificar estruturas das nanoesferas de níquel. Em comparação com as imagens obtidas pelos estudos acima foi possível confirmar uma semelhança e a possível presença das nanoesferas de níquel no material níquel comercial.

### **5.1.2 Difração de Raios X – DRX**

A Figura 3 mostra as análises de difração de raios X das amostras de níquel. Foi possível identificar os picos referentes aos planos cristalográficos do níquel

metálico – (111) (200) (220) (311) (222) - (ICDD 00-004-0850), além de picos referentes às fases  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e  $\beta$ - Ni(OH)<sub>2</sub> .

**Figura 3:** Padrão de difração de raios X das amostras referente ao Ni comercial (linha preta), Ni preparado (linha vermelha), Ni residual (linha azul). #:  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e \*:  $\beta$ - Ni(OH)<sub>2</sub>.



Fonte: A autora.

Nos estudos de Li (2012) e colaboradores, para síntese e desempenho eletroquímico da fase mista de  $\alpha/\beta$  hidróxido de níquel, os materiais obtidos passaram por análise de difração de raios X. Os gráficos demonstrados pelos autores apresentam os picos das fases de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e  $\beta$ - Ni(OH)<sub>2</sub>. Com isso, foi possível verificar e confirmar que os estudos com níquel residual contém picos evidentes da fase  $\beta$ - Ni(OH)<sub>2</sub> há ainda, alguns picos não identificados que podem ser referentes a materiais desconhecidos.

Outros autores como Rao Ede (2017) e colaboradores, sintetizaram Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> e analisaram o comportamento deste material para ser utilizado para aplicações em supercapacitores. Uma das análises físicas que foram realizadas foi a difração de raios X, e nos resultados apresentados pelos autores foi possível observar que os há picos que estão de acordo com os que se referem a níquel metálico e hidróxido de níquel. Quando comparado com os padrões de difração de raios x de níquel comercial e níquel residual, estes se assemelham com os resultados do estudo dos autores.

Estudos com uma fase ultra estável de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> para utilização em materiais de armazenamento de energia para baterias secundárias foram realizados por

Huang; Guo; Cheng, (2017). Mesmo possuindo uma capacidade teórica maior, a fase alfa de hidróxido de níquel possui uma baixa estabilidade, e neste estudo foi proposto a adição de moléculas orgânicas e cobalto multivalente para a estabilização desta fase. Os autores comparam os padrões de difração de raios X obtidos com os padrões encontrados na difração de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, verificando-se assim, os quatro picos característicos em 10,8°, 22,4°, 34,3° e 60,5° da fase  $\alpha$ . Já nos padrões de difração obtidos com o níquel preparado, observou-se que há os quatro picos característicos que coincidem e correspondem com a fase  $\alpha$  com conforme o estudo.

Os estudos com o Ni(OH)<sub>2</sub> puro e uma variação deste Ni(OH)<sub>2</sub> com esferas de carbono para aplicação em supercapacitores híbridos foram realizados por Fu (2018) e colaboradores. Os nanocompósitos foram preparados pelo método de precipitação química que demonstraram em seus resultados uma boa condutividade e alta capacidade específica. Nos padrões de difração de raios X apresentadas pelos autores, mesmo naquele em que há presença do carbono, verificaram-se que há picos que podem ser indexados a difração padrão de Ni(OH)<sub>2</sub>. Os resultados demonstrados pelos autores corroboram com os padrões de difração de raios x da Figura 3.

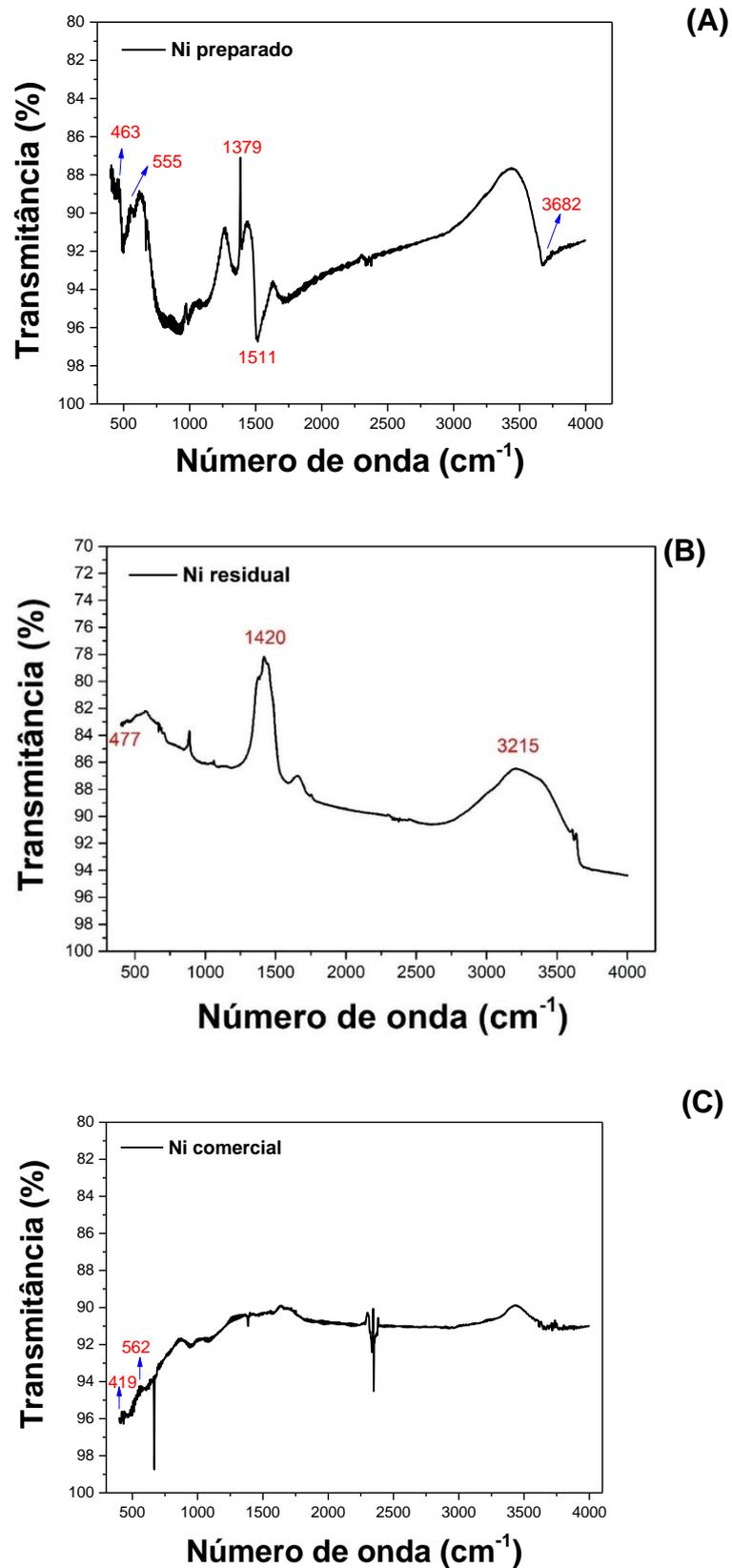
### 5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Com a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é possível determinar as posições e intensidades relativas da absorção, ou picos, pois todos os compostos que possuem ligações covalentes, sendo eles orgânicos ou inorgânicos, absorvem frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro. Quando as moléculas absorvem esta radiação elas são excitadas a fim de atingir um nível de energia maior, gerando assim, a formação dos picos característicos (CARRÉRA *et al.*, 2016).

Na Figura 4, apresenta os resultados obtidos por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier do níquel preparado (A), níquel residual (B) e níquel comercial (C).

**Figura 4:** Análise obtidas por FTIR.

(A) Níquel preparado (B) Níquel residual (C) Níquel comercial.



Fonte: A autora.

Nos estudos de Huang; Guo; Cheng, (2017), sobre a sintetização de uma fase ultra estável de  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> para utilização em materiais de armazenamento de energia para baterias secundárias, foram realizadas análises de FTIR após o tratamento. Houve banda de adsorção que foram atribuídas a –CH<sub>2</sub>– e –C-OH. Verificou-se ainda, que havia a presença de Ni-O e Ni-OH. A Figura 4 corrobora com os resultados apresentados pelos autores, onde o Ni-O e Ni-OH podem ser vistos nos números de onda 463 cm<sup>-1</sup> e 555 cm<sup>-1</sup> para o níquel preparado, número de onda 419 cm<sup>-1</sup> e 562 cm<sup>-1</sup> para o níquel comercial, e para o níquel residual observa-se apenas o número de onda 477 cm<sup>-1</sup> correspondente a Ni-O.

Com os estudos de Li (2012) e colaboradores, para síntese e desempenho eletroquímico da fase mista de  $\alpha/\beta$  hidróxido de níquel foram aplicadas análises de FTIR, e com os resultados obtidos foi possível verificar bandas características para o íon nitrato, grupos hidroxilas e água adsorvida. Comparando com os estudos realizados acima, verificou-se este mesmo comportamento, e dando ênfase nas bandas 3682 cm<sup>-1</sup> do níquel preparado e 3215 cm<sup>-1</sup> do níquel residual, que correspondem as características de vibração de alongamento do grupo hidroxila na rede de hidróxido de níquel. E confirmando que as bandas com menor número de onda, são correspondentes a Ni-O e Ni-OH.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os estudos eletroquímicos foram realizados para observar e entender melhor como se comportam as reações de oxidação e redução dos diferentes tipos de níquel selecionados para o estudo. A partir destas análises é possível comparar e debater os resultados as análises de outros artigos e esclarecer as formações de fases em cada reação.

Em cada troca de suspensão, o eletrodo passou pelo ciclo de estabilização, a fim de entregar um resultado mais exato quanto ao seu comportamento durante as caracterizações eletroquímicas. Para cada estudo houve 3 ciclos de varreduras.

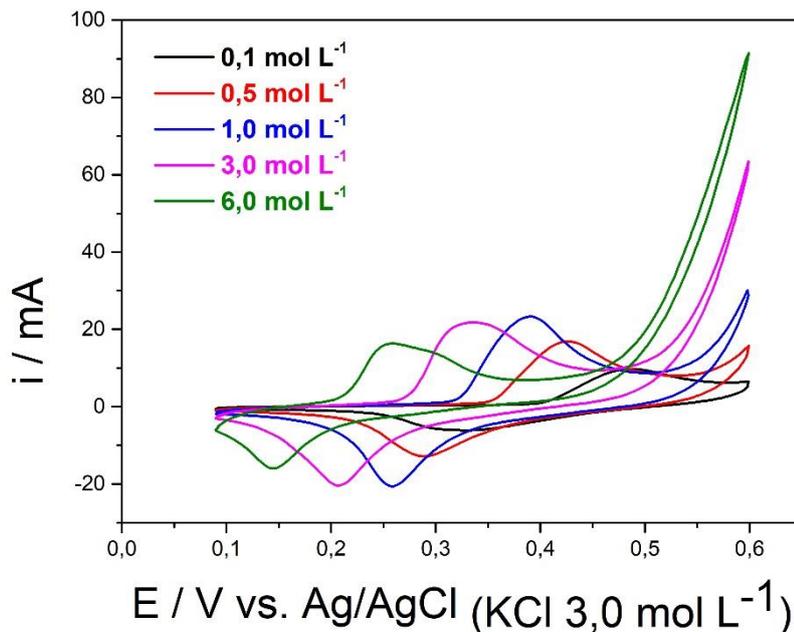
### 5.2.1 Análise do Níquel puro precipitado

Após a execução dos blocos de estudos, foram compilados os dados das voltametrias cíclicas por meio de gráficos, a fim de comparar a evolução do material em

cada condição estabelecida.

A Figura 5, mostra os voltamogramas cíclicos do níquel preparado e aplicado diferentes concentrações em soluções de KOH, como eletrólito.

**Figura 5:** Voltametria cíclica do níquel puro preparado por meio de precipitação química com  $\text{NaBH}_4$ . Variação das concentrações da solução KOH.



**Fonte:** A autora.

Observa-se que conforme se aumenta a concentração da solução de KOH há um deslocamento do potencial de pico de oxidação para valores menos positivos e os valores de corrente possuem pouca variação, na concentração de KOH mais alta, a um decaimento na corrente. O intervalo de potencial onde encontram-se os picos de oxidação neste bloco de estudos, se assemelha ao intervalo encontrado na obtenção de  $\alpha/\beta\text{-Ni(OH)}_2$ . Na Tabela 1, são apresentados os valores de potencial e as correntes para cada concentração de KOH.

**Tabela 1:** Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos variando a concentração do eletrólito.

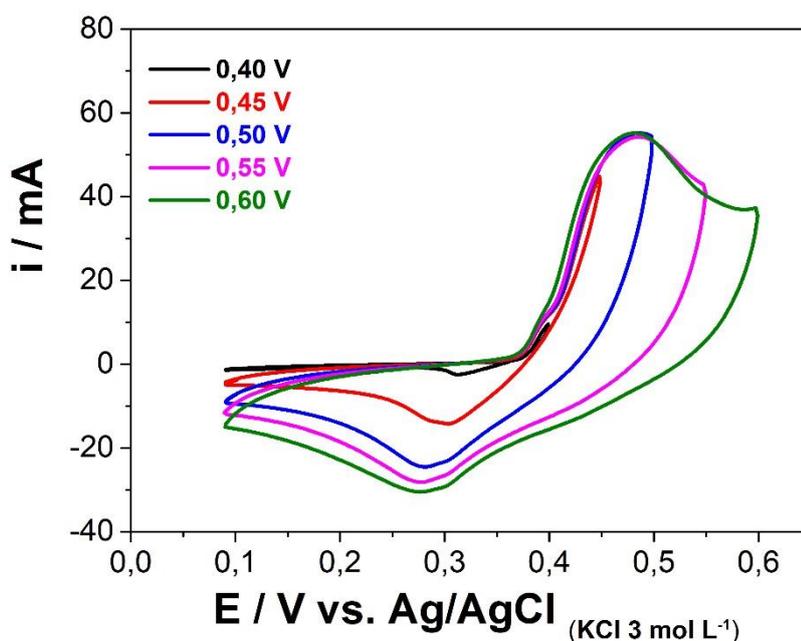
<b>Niprep. - CONCENTRAÇÃO (Picos anódicos)</b>		
<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Corrente (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>0,1</b>	0,54	4,79
<b>0,5</b>	0,47	5,48
<b>1,0</b>	0,44	5,15
<b>3,0</b>	0,39	5,10
<b>6,0</b>	0,31	4,08

**Fonte:** A autora.

Abaixo mostram-se os voltamogramas cíclicos do níquel preparado com a mudança de potenciais de inversão. Nestes estudos, o eletrólito da célula foi a solução de KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e a velocidade de varredura foi de 50 mV s<sup>-1</sup>.

Observa-se na Figura 6 que quando os potenciais são baixos, nos potenciais de 0,40 V e 0,45 V não há identificação de picos de oxidação do níquel. No potencial de inversão de 0,50 V há uma onda bem sutil, caracterizando um possível pico de oxidação de níquel, e a partir de 0,55 V torna-se evidente que há oxidação das espécies de níquel.

**Figura 6:** Voltametria cíclica do níquel puro preparado por meio de precipitação química com NaBH<sub>4</sub>. Variação dos potenciais.



Fonte: A autora.

Os dados dos potenciais e correntes de oxidação estão contidos na Tabela 2, sendo possível confirmar que em potenciais abaixo de 0,45 V existe uma atividade muito pequena, porém não é possível identificar o pico de oxidação. Em potenciais maiores, verificou que o pico de oxidação se manteve em 0,48 V e os valores de corrente tiveram pouco variação.

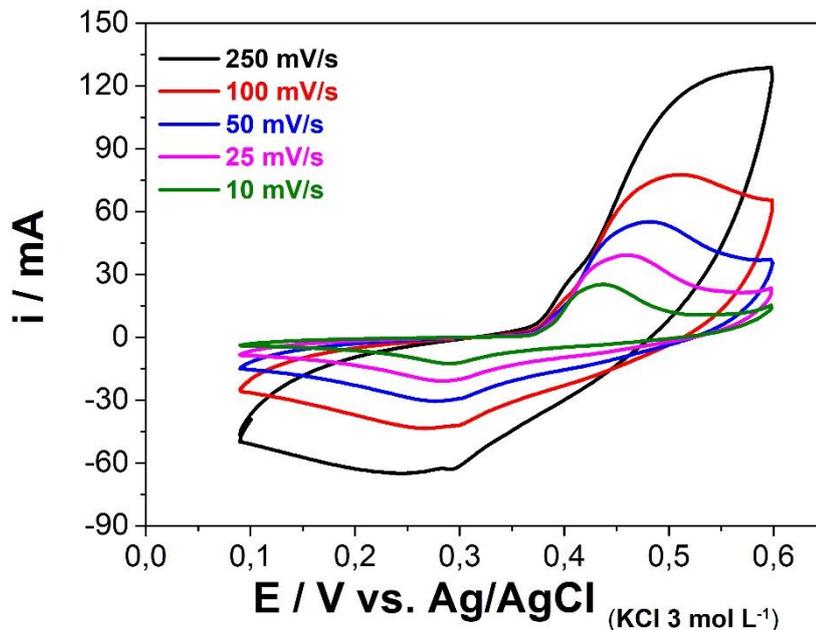
**Tabela 2:** Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos variando o potencial do eletrodo de trabalho.

<b>Niprep. - POTENCIAL (Picos anódicos)</b>		
<b>Potencial de Inversão (V)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Corrente (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>0,40</b>	-	-
<b>0,45</b>	-	-
<b>0,40</b>	0,48	54,30
<b>0,55</b>	0,48	55,18
<b>0,60</b>	0,48	55,30

Fonte: A autora.

Na Figura 7 apresenta os voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura aplicada no eletrodo contendo níquel preparado. Nestes estudos, o potencial permaneceu sempre entre 0,1 e 0,6 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) e a concentração da solução de KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Pode-se observar por meio dos voltamogramas cíclicos que houve um aumento nos valores de corrente conforme o aumento da velocidade de varredura.

**Figura 7:** Voltametria cíclica do níquel puro preparado por meio de precipitação química com NaBH<sub>4</sub>. Variação das velocidades de varredura.



Fonte: A autora.

Na Tabela 3, há os valores de potencial e de corrente encontrados no pico de oxidação do material, foi possível identificar que o intervalo de oxidação se

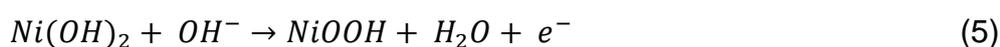
mantém na faixa de potencial relacionada a formação de  $\alpha/\beta\text{-Ni(OH)}_2$ , já nos valores de corrente, percebe-se o aumento conforme ocorre a variação na velocidade de varredura, e quando aplicado a velocidade mais alta, o valor de corrente possui um aumento maior que o esperado.

**Tabela 3:** Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos variando a velocidade de varredura.

<b>Niprep. - Velocidade de varredura (Picos anódicos)</b>		
<b>Velocidade de varredura (mV s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Corrente (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>250</b>	0,55	126,28
<b>100</b>	0,50	77,34
<b>50</b>	0,47	55,44
<b>25</b>	0,46	38,66
<b>10</b>	0,43	24,23

Fonte: A autora.

Estudos de níquel com grafite por Garcia-Basabe (2020) e colaboradores, demonstram em seus voltamogramas cíclicos que os picos de oxidação se mantem entre 350 e 475 mVs vs. Ag/AgCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>, ou seja, em uma faixa muito próxima da encontrada no níquel precipitado. Nestes estudos, também são especificados que tanto os picos anódicos quanto os picos catódicos são bem resolvidos. Os autores mostram que o níquel em solução alcalina o níquel pode apresentar a formação de suas espécies:  $\alpha\text{-(OH)}_2$  e  $\beta\text{-(OH)}_2$ , podendo ser convertidas em  $\gamma\text{-NiOOH}$  e  $\beta\text{-NiOOH}$ . Essas mudanças ficam mais claras, por meio das reações a seguir, onde primeiramente há a oxidação da água (3), em seguida há a formação de Ni<sup>2+</sup> (4), e quando se aplicam potenciais mais elevados é possível obter Ni<sup>3+</sup> (5):



Outros estudos realizados por Salgado (2002) e colaboradores, em solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> para entender aspectos da formação das fases de hidróxido de níquel sobre as ligas de níquel, corroboram com os resultados, e apontam ondas bem definidas, tendo na região até 0,60 V picos que correspondem a formação de  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  e em regiões

de potenciais acima de 0,60 V há a conversão deste níquel para  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, conforme os autores explanam essa conversão dá início a partir do potencial de 0,65 V.

Danaee (2008) e colaboradores, realizaram estudos para a oxidação eletrocatalítica de metanol em eletrodo de carbono vítreo modificado com ligas de níquel e NiCu. Para este estudo os autores prepararam os eletrodos por meio de deposição galvanostática e posteriormente foram analisados os processos redox e atividades eletrocatalíticas por meio de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os voltamogramas cíclicos encontrados nas ligas de níquel e ligas de NiCu demonstram picos bem definidos e estáveis em potenciais entre 0,40 e 0,50 V e confirmam a formação das fases  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> e sua conversão para NiOOH.

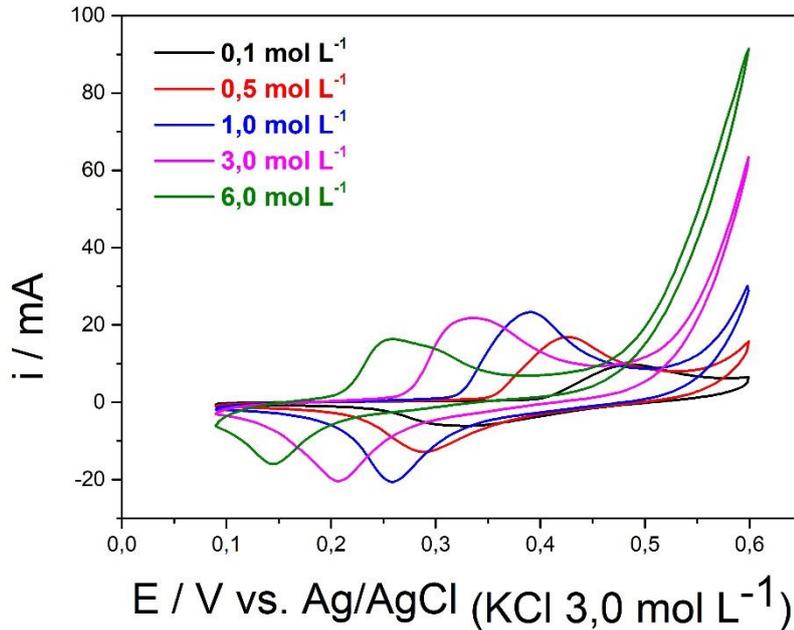
### 5.2.2 Análise do Níquel Comercial

No início dos estudos com o níquel comercial, foram selecionados dois diferentes pós, sendo assim preparadas duas tintas de níquel e realizadas as voltametrias cíclicas. Com as análises finalizadas, foi possível perceber que mesmo sendo dois tipos diferentes de níquel em pó, ocorreu reprodutibilidade, ou seja, o comportamento foi muito semelhante. Devido a isso, para a comparação final e discussão dos resultados, será apresentado apenas um deles, e optamos por incluir o níquel em pó mais novo.

Os blocos de análise de voltametria cíclica foram repetidos com o níquel comercial, a fim de ter um comparativo em relação ao níquel preparado e o níquel residual.

Tanto no níquel preparado, como no níquel comercial, foi possível verificar um comportamento semelhante quando há alteração das concentrações da solução de KOH. Na Figura 8, observa-se os voltamogramas com esta variação, onde existe um deslocamento dos picos de oxidação. Conforme há o aumento da concentração da solução do eletrólito os potenciais de oxidação do material se tornam menos positivos, ou seja, o material tende a oxidar antes.

**Figura 8:** Voltametria cíclica do níquel comercial. Variação das concentrações de KOH.



**Fonte:** A autora.

A Tabela 4, demonstra esses valores de potenciais e de corrente para os picos anódicos encontrados quando existe a variação na concentração da solução. Foi possível perceber que conforme há o aumento da concentração da solução, o material tende a oxidar em um potencial menor e os valores de corrente possuem um aumento até a concentração de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e em seguida um pequeno decaimento no valor de corrente.

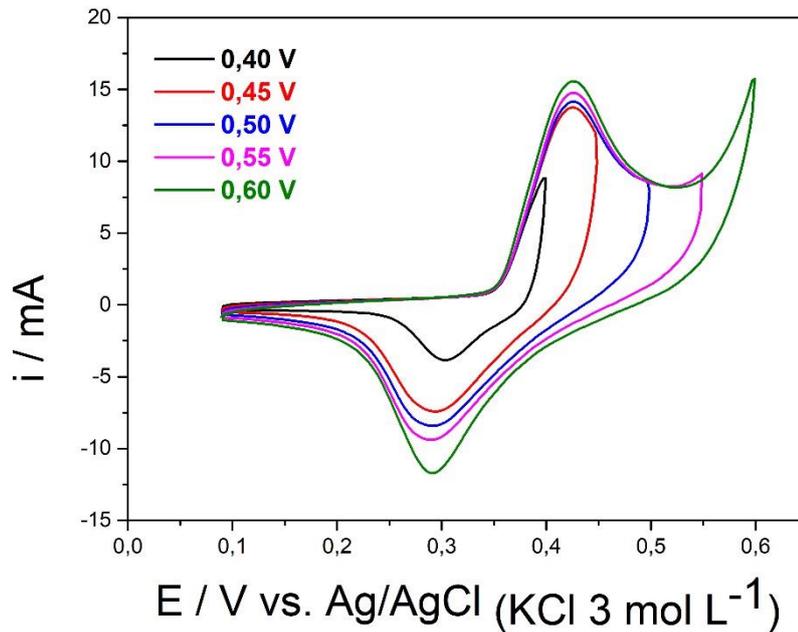
**Tabela 4:** Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos Variação das concentrações de KOH.

<b>NiComercial - CONCENTRAÇÃO (Picos anódicos)</b>		
<b>Concentração (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Corrente (<math>\text{mA cm}^{-2}</math>)</b>
<b>0,1</b>	0,48	9,80
<b>0,5</b>	0,42	16,93
<b>1,0</b>	0,39	23,44
<b>3,0</b>	0,33	21,75
<b>6,0</b>	0,25	16,31

**Fonte:** A autora.

Nos voltamogramas cíclicos da Figura 9, é possível observar picos de oxidação e redução bem definidos quando aplicados potenciais acima  $0,50 \text{ V}$ . Em potenciais mais baixos, como  $0,40$  e  $0,45 \text{ V}$  percebe-se um leve pico que pode ser entendido como sendo a oxidação.

**Figura 9:** Voltametria cíclica do níquel comercial. Variação dos potenciais.



**Fonte:** A autora.

A Tabela 5 demonstra os valores de corrente e os potenciais de oxidação conforme há o aumento no seu potencial. Verificou-se que o potencial de oxidação se mantém e a corrente gera um leve aumento conforme existe a variação.

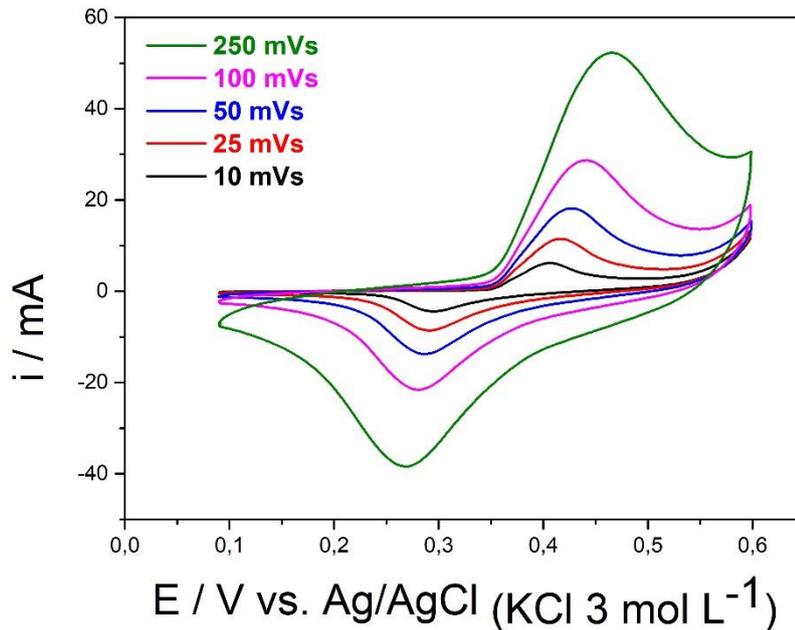
**Tabela 5:** Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variação dos potenciais.

<b>NiComercial - POTENCIAL (Picos anódicos)</b>		
<b>Potencial de Inversão (V)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Corrente (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>0,40</b>	0,39	8,79
<b>0,45</b>	0,42	13,75
<b>0,50</b>	0,42	14,16
<b>0,55</b>	0,42	14,77
<b>0,60</b>	0,42	15,58

**Fonte:** A autora.

Com a aplicação do terceiro bloco de testes do material, foi possível confirmar o padrão na variação da velocidade de varredura, conforme a Figura 10.

**Figura 10:** Voltametria cíclica do níquel comercial. Variação da velocidade de varredura.



**Fonte:** A autora.

Na Tabela 6, verificou-se os valores de potencial e de corrente dos picos de oxidação conforme há o aumento da velocidade de varredura. Observou-se que conforme existe o aumento da velocidade de varredura, os picos de oxidação variam para potencial mais positivos, ou seja, tendem a oxidar depois e com os valores de corrente observou-se que existe aumento conforme sua se tem a variação da velocidade de varredura.

**Tabela 6:** Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variação da velocidade de varredura.

<b>NiComercial - Velocidade de varredura (Picos anódicos)</b>		
<b>Velocidade de varredura (mVs<sup>-1</sup>)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Corrente (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>250</b>	0,46	52,37
<b>100</b>	0,44	28,30
<b>50</b>	0,42	17,98
<b>25</b>	0,41	11,62
<b>10</b>	0,40	6,34

**Fonte:** A autora.

Fu (2018) e colaboradores, realizaram estudos com o Ni(OH)<sub>2</sub> puro e uma variação deste Ni(OH)<sub>2</sub> com esferas de carbono para aplicação em supercapacitores

híbridos, nos voltamogramas cíclicos tem-se a comparação das duas variações do material com níquel, e também, houve estudos de voltametria cíclica com a variação das velocidades de varredura no níquel com esferas de carbono. Com os resultados obtidos nesta pesquisa, foi possível perceber um comportamento semelhante das espécies de níquel, tanto em seu formato puro quanto com algum aditivo ou material de substituição.

Nas análises de voltametria cíclica de comparação percebeu-se que o picos de oxidação nos dois materiais mantem-se na faixa entre 0,40 a 0,50 V, e na variação de velocidade de varredura há o aumento da corrente no pico de oxidação conforme há o aumento da velocidade de varredura, estes comportamentos se repetem nos voltamogramas cíclicos do níquel comercial e do níquel preparado, confirmando a formação das espécies do  $\text{Ni(OH)}_2$ .

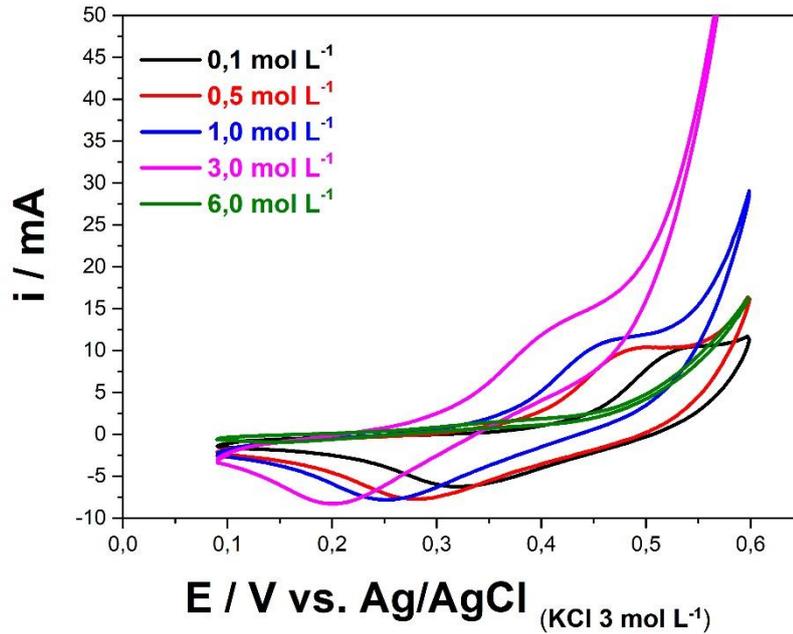
### **5.2.3 Análise do Níquel Residual**

Após a obtenção do níquel residual e a preparação da tinta deste material, os três blocos de análise de voltametria cíclica foram aplicados.

Na Figura 11, observa o comportamento deste níquel quando há mudança nas concentrações da solução de KOH. Observa-se também que quanto mais alta a concentração de KOH mais o pico de oxidação é deslocado para potenciais menos positivos, diminuindo seu potencial.

Este comportamento se repetiu com todos os materiais utilizados nos estudos, confirmando o padrão existente nas espécies de níquel.

**Figura 11:** Voltametria cíclica do níquel residual.  
Variação das concentrações de KOH.



**Fonte:** A autora.

Na tabela 7, mostra os valores de potencial e de corrente no pico de oxidação. Foi possível perceber que conforme se teve o aumento da concentração da solução seus valores de corrente tiveram diminuição significativa, sendo quase imperceptível quando em solução a 6,0 mol L<sup>-1</sup>, seus potenciais de oxidação tendem a oxidar antes.

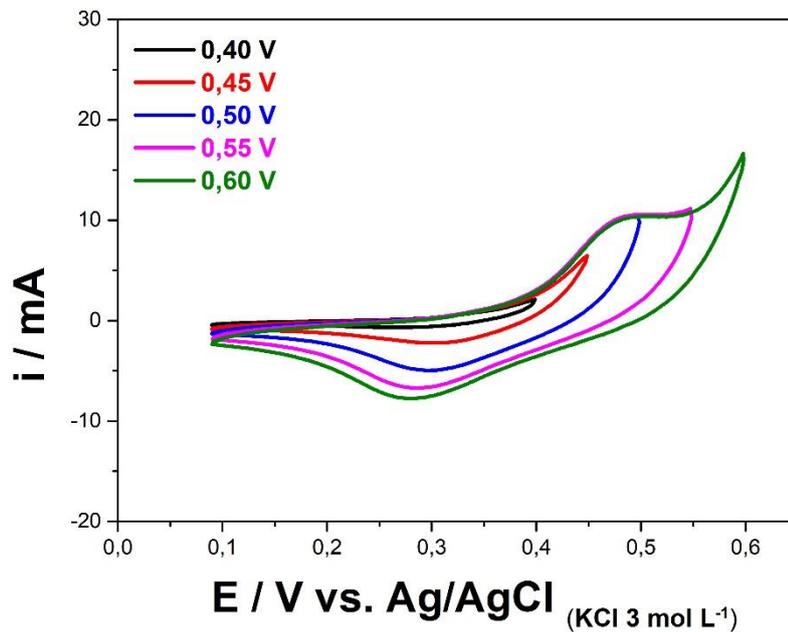
**Tabela 7:** Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos  
Variação das concentrações de KOH.

<b>Ni Residual - CONCENTRAÇÃO (Picos anódicos)</b>		
<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Corrente (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>0,1</b>	0,53	10,44
<b>0,5</b>	0,48	10,24
<b>1,0</b>	0,46	10,89
<b>3,0</b>	0,41	12,75
<b>6,0</b>	0,36	1,59

**Fonte:** A autora.

Na Figura 12, são expostos os voltamogramas cíclicos com a variação dos potenciais de inversão, neste caso percebe-se que os picos de oxidação e de redução não são tão definidos quanto os anteriores, porém ainda é possível identificá-los.

**Figura 12:** Voltametria cíclica do níquel residual. Variação dos potenciais.



**Fonte:** A autora.

Na Tabela 8, foi possível verificar que em potenciais baixos, há uma corrente mínima, sendo quase imperceptível sua atividade. Já em potenciais mais altos verificou-se que os valores de corrente e potenciais encontrados são muito próximos e mais definidos.

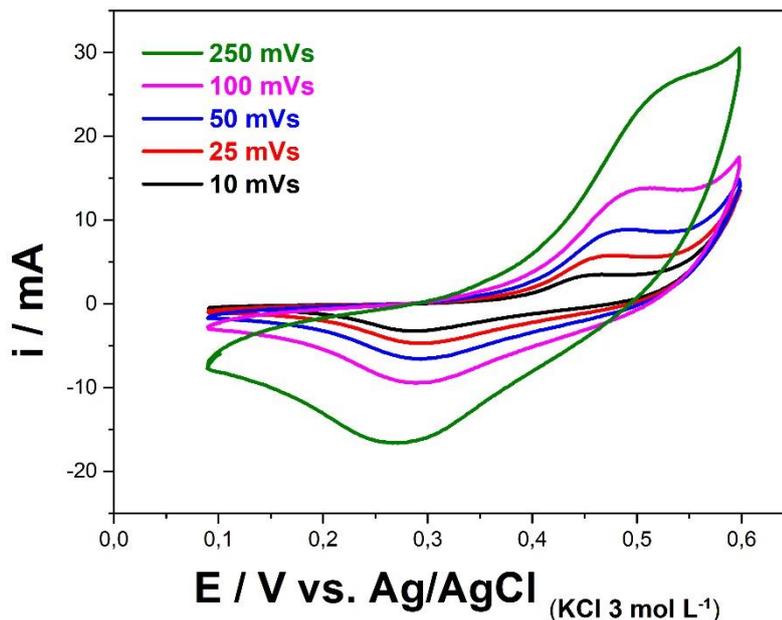
**Tabela 8:** Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variação dos potenciais.

<b>Ni Residual - POTENCIAL (Picos anódicos)</b>		
<b>Potencial de Inversão (V)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Corrente (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>0,40</b>	0,33	0,72
<b>0,45</b>	0,33	0,75
<b>0,40</b>	0,46	9,10
<b>0,55</b>	0,48	10,48
<b>0,60</b>	0,49	10,31

**Fonte:** A autora.

Na Figura 13, podemos ver o aumento de corrente dos picos de oxidação conforme há o aumento da velocidade de varredura. Nestas análises as ondas ficam bem definidas, podendo identificá-las com mais facilidade durante a leitura dos gráficos.

**Figura 13:** Voltametria cíclica do níquel residual. Variação da velocidade de varredura.



Fonte: A autora.

Na Tabela 9, observou-se que com a variação da velocidade de varredura, seu pico de oxidação tende a potenciais mais positivos, e seus valores de corrente aumentam. Este comportamento pode evidenciar a presença de  $\text{Ni(OH)}_2$ .

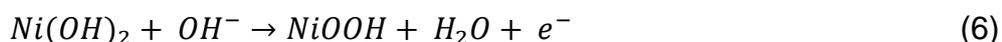
**Tabela 9:** Potencial e corrente encontrados nos voltamogramas cíclicos. Variação da velocidade de varredura.

<b>Ni Residual - Velocidade de varredura (Picos anódicos)</b>		
<b>Velocidade de varredura (mVs<sup>-1</sup>)</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Corrente (mA cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>250</b>	0,53	26,37
<b>100</b>	0,50	13,67
<b>50</b>	0,48	8,76
<b>25</b>	0,46	5,73
<b>10</b>	0,44	3,40

Fonte: A autora.

Ji (2019) e colaboradores, realizaram estudos contendo pontos de carbono dopados com nitrogênio e hidróxido de níquel para aplicação em supercapacitores híbridos, onde foram feitos estudos de voltametria cíclica para comparação com os diferentes materiais. É possível perceber nos voltamogramas apresentados pelos autores os picos de oxidação e redução bem definidos e se mantendo dentro do intervalo de potencial entre 0,40 e 0,60 V, este comportamento é considerado uma das características típicas de

baterias que possuem o  $\text{Ni(OH)}_2$  como um de seus componentes, e estas reações redox são descritas conforme a equação:



Há também o comportamento característico do aumento dos picos conforme há o aumento de velocidade de varredura. Estes estudos corroboram com resultados encontrados nesta pesquisa.

Estudos realizados por Sun (2013) e colaboradores, com níquel puro para oxidação do metanol, demonstram que a formação de  $\text{NiOOH}$  é muito importante para que as próximas etapas sejam possíveis. Nesta pesquisa, os autores ainda mostram que a oxidação das espécies de níquel tende a ser controladas quando há metanol, ou seja, as voltametrias cíclicas podem ser realizadas com altos valores de velocidades de varredura e mesmos com estes altos valores, o seu pico de oxidação se manterá na faixa de 0,40 a 0,60 V.

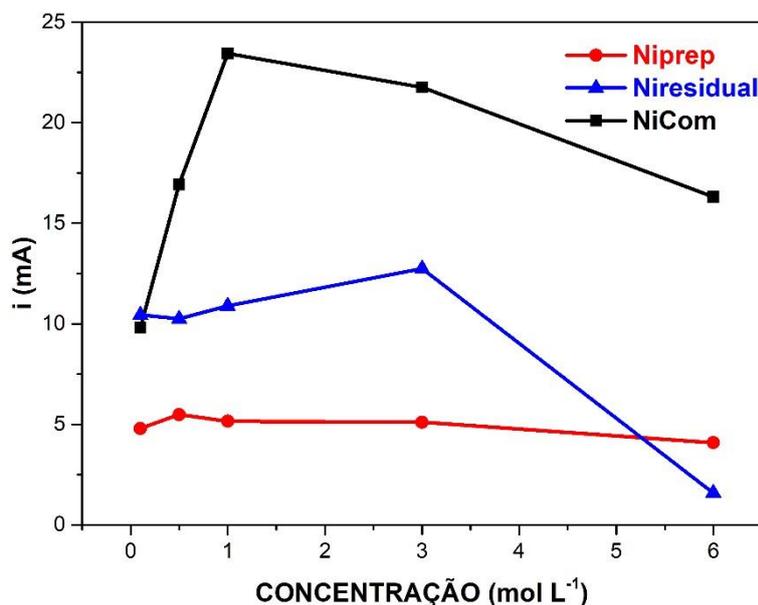
Outros estudos com Rao Ede (2017) e colaboradores, sintetizaram  $\text{Ni/Ni(OH)}_2$  e analisaram o comportamento eletroquímico em apenas uma etapa a fim de este material ser utilizado para aplicações em supercapacitores. Em sua pesquisa os autores perceberam que os voltamogramas cíclicos demonstraram dois picos anódicos e estes picos foram relacionados a oxidação dos materiais de  $\beta\text{-(OH)}_2$  em  $\beta\text{-NiOOH}$  e de  $\alpha\text{-(OH)}_2$  para  $\beta\text{-(OH)}_2$ , porém apenas um pico catódico foi observado e este é relacionado a redução do  $\beta\text{-NiOOH}$  em  $\beta\text{-(OH)}_2$ , estas características sugerem que a capacitância desse material é controlada em sua maioria por reações redox faradaicas, ou seja, estas curvas são compostas por fortes e distintos picos e não uma curva que se aproxima de um formato retangular ideal.

Nesta pesquisa há a variação das velocidades de varredura, e esta análise confirma o comportamento padrão encontrado quando se é falado de espécies de níquel, isto é, os picos anódicos e catódicos possuem taxas crescentes de varredura. Outra questão comentada é a boa reversibilidade da reação que este material possui.

A fim de ter um comparativo melhor, e corroborar com os estudos citados, a Figura 14 demonstra o comportamento da corrente dos picos anódicos conforme há o aumento na concentração da solução de  $\text{KOH}$ . Pode-se perceber que o níquel residual possui uma queda brusca na intensidade de corrente quando se chega à solução de  $\text{KOH}$  6,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Já o níquel comercial possui uma queda mais sutil e o níquel puro precipitado

demonstra linearidade nas correntes, mesmo com o aumento da concentração.

**Figura 14:** Comparativo dos picos anódicos de concentração vs. corrente.



**Fonte:** A autora.

### 5.3 AVALIAÇÃO PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE METANOL

Após o preparo das suspensões de catalisadores de níquel depositadas em carbono, as amostras foram depositadas no eletrodo de carbono vítreo e secas e em seguida este eletrodo foi levado para estudos eletroquímicos por meio de voltametria cíclica e da cronoamperometria. Os estudos foram realizados em solução alcalina de KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e o potencial sendo de 0,1 a 0,6 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) e a velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.

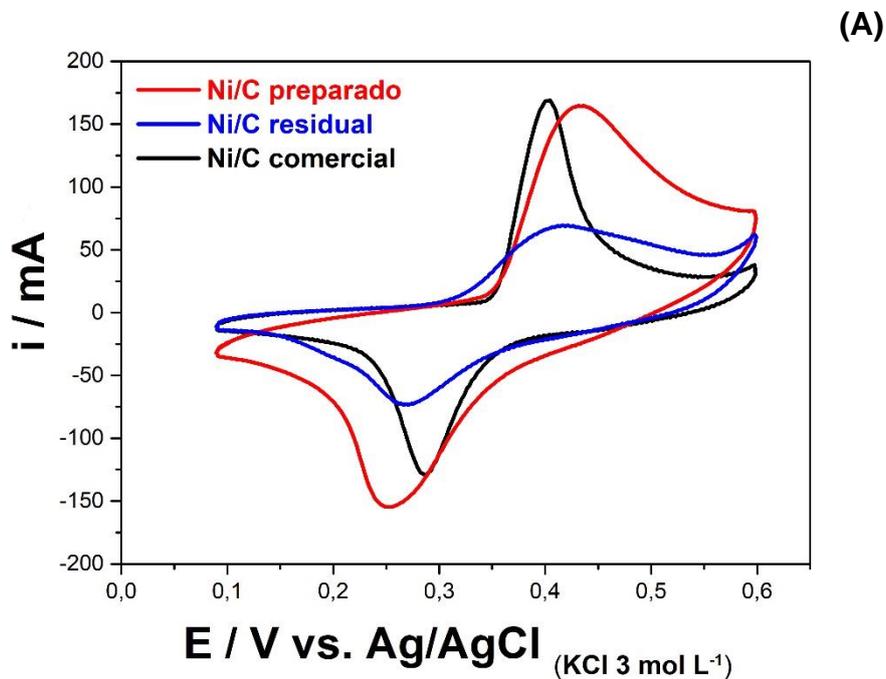
Na Figura 15, estão as voltametrias cíclicas dos três eletrodos contendo catalisadores de Ni/C, o item A da Figura 16 se refere as voltametrias cíclicas antes de adicionar o metanol e o item B da Figura 16 se refere as voltametrias cíclicas após adição de metanol 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

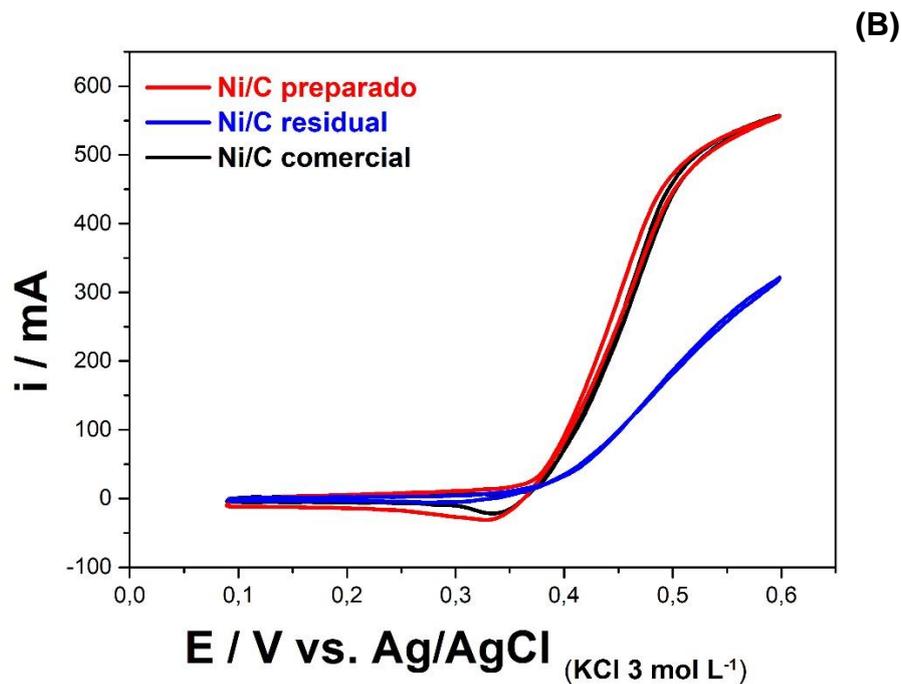
Nos voltamogramas sem adição do metanol, foi possível verificar picos de oxidação e redução bem definidos relacionados ao níquel sobre carbono. Com uma diferença clara entre os materiais estudados. O níquel comercial sobre carbono apresenta seu potencial máximo na faixa de 0,40 V e sua densidade corrente anódica encontra-se a

170 mA cm<sup>-2</sup>, por se tratar de um material mais cristalino de acordo com os resultados de DRX. No níquel preparado sobre o carbono o potencial encontrado é de 0,45 V e densidade de corrente de 165 mA cm<sup>-2</sup>, neste material percebeu-se o pico mais alargado, o que pode caracterizar a presença de óxido, ocorrendo desta forma, uma pequena interferência no processo de oxidação. Com o níquel residual sobre o carbono percebeu-se que seu pico de oxidação possui um potencial de 0,41 V e a densidade de corrente de 68 mA cm<sup>-2</sup>, sendo mais baixa que as que foram encontradas nos outros materiais, esta diminuição de corrente, pode ocorrer devido a quantidade de níquel residual encontrada no eletrodo.

Já nos voltamogramas encontrados após a adição do metanol verifica-se que o níquel comercial com início de potencial em 0,34 V e o níquel preparado com início de potencial em 0,35 V possuem perfil voltamétrico muito parecido e com alta atividade catalítica, já o níquel residual possui um início de potencial em 0,28 V e sua atividade catalítica não evolui tanto quanto os outros materiais, o que confirma com os voltamogramas antes da adição do metanol e com a cronoamperometria realizada.

**Figura 15:** Voltamograma cíclico dos materiais de Ni/C.  
(A) Sem a adição de metanol (B) Com a adição de metanol.





**Fonte:** A autora.

Os autores Golikand (2006) e colaboradores, realizaram estudos sobre a utilização de um eletrodo de níquel modificado para a eletrooxidação de metanol. Nos resultados por voltametria cíclica mostradas pelos autores foi possível identificar que o perfil dos voltamogramas foi semelhante aos que foram encontrados na pesquisa deste trabalho. Desta forma, foi sugerido que por meio da eletrooxidação de metanol a quantidade de NiOOH na superfície do eletrodo é reduzida e isto pode ser explicado por conta da formação de óxidos de níquel com diferentes morfologias na presença do metanol. Com isso Golikand *et al* (2005), explicam que podem ocorrer diferentes cenários em solução alcalina, como por exemplo, quando a oxidação acontece em solução alcalina de KOH, entende-se que o NiOOH atua como um eletrocatalisador e com a presença do metanol há um acúmulo de espécies de Ni(OH)<sub>2</sub>, evoluindo assim, para espécies que são mais estáveis e sua oxidação ocorrendo em potenciais mais positivos.

Zhang (2012) e colaboradores, realizaram estudos com nanopartículas de níquel suportadas por grafeno para a aplicação da eletrooxidação do metanol em meio alcalino, os autores utilizaram voltametria cíclica e cronoamperometria como forma de estudos eletroquímicos. Os voltamogramas cíclicos foram aplicados antes e após a adição do metanol. Nos resultados que correspondem aos voltamogramas antes da adição do metanol, foi possível observar picos anódicos bem definidos que sugerem ser a transformação de  $\beta$ - Ni(OH)<sub>2</sub> / $\beta$ -NiOOH, localizados na faixa de potencial de 391 mV s<sup>-1</sup>,

corroborando com os resultados encontrados nos voltamogramas da Figura 20 A, onde seus potenciais estão na faixa 0,40 a 0,45 V.

Contudo, nos estudos de Zhang (2012) e colaboradores, ao adicionarem metanol o comportamento do catalisador foi divergente ao encontrado nos voltamogramas da Figura 20. Os autores encontraram uma atividade catalítica para a oxidação do metanol acima de  $550 \text{ mV s}^{-1}$  identificando assim, a espécie de NiOOH ativa durante a oxidação. Já na Figura 20 B, a atividade catalítica se encontra na faixa de 280 a  $350 \text{ mV s}^{-1}$ .

Seguindo a mesma linha de estudos, os autores Halim (2019) e colaboradores, focaram sua pesquisa na síntese de nanocompósitos de nanofibras de carbono/poli(parafenilenodiamina)/partículas de níquel a fim de melhorar a eletrooxidação de metanol. Para os estudos eletroquímicos também foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados obtidos nos voltamogramas cíclicos antes do metanol mostraram picos anódicos e catódicos bem definidos e correspondem a transformação de  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ , corroborando com os estudos eletroquímicos desta pesquisa. Após a adição do metanol observa-se que ele é oxidado em um potencial mais positivo indicando que o NiOOH atua como um eletrocatalisador.

Cheng, Zhai e Hu (2019), fabricaram um filme de NiCu uniforme e compacto na superfície de espuma de níquel e após foi sulfurado via processo eletroquímico, estes eletrodos demonstraram bom desempenho eletroquímico para a eletrooxidação do metanol e em supercapacitores. Os resultados encontrados pelos autores nos estudos de voltametria cíclica corroboram com os resultados deste trabalho, ou seja, os voltamogramas sem a adição do metanol exibem picos bem definidos do par redox e significam a geração de materiais eletroativos que melhoram a atividade eletrocatalítica. Os gráficos que apresentam as voltametrias após a adição do metanol demonstram um aumento acentuado na corrente, o potencial de início mais negativo, caracterizando um bom desempenho para a eletrooxidação do metanol.

Já os voltamogramas cíclicos do níquel com variação de velocidade de varredura, apresentam variação e comportamento semelhante ao das figuras 7, 10 e 13, em que tendem para potenciais mais positivos e aumento da corrente (CHENG, ZHAI e HU, 2019).

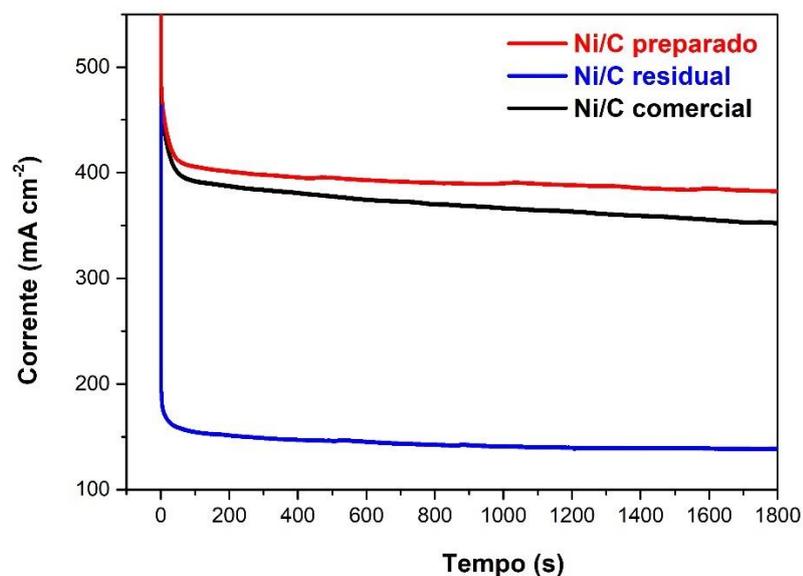
Os autores Chen (2020) e colaboradores, desenvolveram um método simples de fabricação de nanomateriais compostos de fosfetos de Ni-Co heterogêneos porosos 3D a fim de melhorar sinergicamente o desempenho catalítico na oxidação do metanol. Para os estudos eletroquímicos, foram utilizadas voltametrias cíclicas e

cronoamperometrias. As voltametrias cíclicas aconteceram em solução alcalina e metanol, sendo possível identificar que o eletrodo fabricado possui sobrepotencial menor e maior densidade de corrente que os demais eletrodos estudados. Em comparação aos voltamogramas obtidos na figura 20, é possível entender que o níquel preparado e o níquel comercial, possuem uma atividade eletrocatalítica maior para a oxidação do metanol que o níquel residual.

Na Figura 16, mostra os resultados de cronoamperometria dos materiais de Ni suportados com C após adicionar o metanol. Nestes resultados foi possível verificar que o níquel residual possui maior decaimento de densidade de corrente quando comparado ao níquel comercial e o níquel preparado, porém perceber-se que mesmo com esse decrescimento de corrente, há uma boa estabilidade nos três materiais.

Com a cronoamperometria foi possível confirmar que o material com maior atividade eletrocatalítica para a oxidação de metanol é o níquel preparado, pois sua densidade de corrente se mantém em  $41 \text{ mA cm}^{-2}$ , o níquel comercial possui uma densidade de corrente de  $38 \text{ mA cm}^{-2}$  e o níquel residual se mantém em  $16 \text{ mA cm}^{-2}$ . Mesmo com essa diferença de corrente, os três materiais possuem estabilidade. Com os resultados obtidos e corroborando com os voltamogramas cíclicos pode-se verificar que o níquel residual é o que contém um potencial mais anódico, sendo menos favorável para a reação de oxidação de metanol.

**Figura 16:** Cronoamperometria do Ni/C após a adição do metanol.



**Fonte:** A autora.

Os autores Zhang (2012) e colaboradores, utilizaram em seus estudos a cronoamperometria para determinar a corrente que flui por meio do eletrodo de trabalho como função do tempo em um potencial constante. Com os resultados obtidos pelos autores verifica-se que as intensidades dos picos para os catalisadores diminuem rapidamente conforme há o procedimento de varredura e alta estabilidade. É possível perceber que tanto na voltametria cíclica como na cronoamperometria os eletrodos testados seguiram a mesma disposição com relação a densidade de corrente, com isso os resultados se tornam consistentes e corroboram com os autores.

Análises de cronoamperometria também realizadas por Halim (2019) e colaboradores, e por meio dos resultados obtidos foi possível comparar e afirmar a longa estabilidade do eletrodo de Ni, um bom desempenho eletrocatalítico com uma pequena diminuição na densidade de corrente. Os autores afirmaram que é possível desenvolver eletrodos relativamente baratos, sendo uma boa alternativa para a substituição aos catalisadores que possuem metais nobres.

As análises cronoamperométricas dos autores Cheng, Zhai e Hu (2019), demonstram que mesmo com um leve decaimento nas densidades de corrente, a estabilidade dos eletrodos é boa e o potencial é constante. Quando comparados com os resultados encontrados nesta pesquisa, foi possível perceber que o níquel residual possui um decaimento maior que o níquel comercial e o níquel preparado, porém todos eles possuem uma boa estabilidade e um potencial constante.

Nas cronoamperometrias obtidas por Chen (2020) e colaboradores, foi possível observar o mesmo comportamento que as demais literaturas, ou seja, um leve decaimento na densidade de corrente, porém há uma boa estabilidade no material, o que indica resultados positivos quanto a estabilidade catalítica do eletrodo, sendo assim, é possível concluir que mesmo com a diminuição de corrente os eletrodos são estáveis e boas opções para a oxidação do metanol.

Os estudos de Garcia-Basabe (2020) e colaboradores, demonstram pelos resultados de cronoamperometria obtidos por meio de eletrodos de Ni-NPs/grafite, que há uma excelente estabilidade do material e que mesmo com o leve decaimento da densidade de corrente, esta ainda é maior que outros materiais estudados. Os autores citam que um fator importante que pode influenciar na atividade eletrocatalítica é a condutividade elétrica dos materiais que são utilizados como suporte. Os resultados encontrados nos estudos citados, se assemelham com os resultados de cronoamperometria encontrados com os eletrodos de Ni/C.

## 6 CONCLUSÕES

A partir das caracterizações físicas realizadas com os diferentes materiais de níquel, foi possível compreender e verificar o seu comportamento diante de diferentes situações, sendo elas, o níquel comercial, o níquel preparado por precipitação química e o níquel residual de uma pilha de Ni-MH totalmente descarregada. Realizando a comparação entre elas, e vendo seus resultados quanto estrutura cristalina, tamanho de partículas e formação de picos característicos, verifica-se que o comportamento destes materiais é muito semelhante e suas transições de fases definidas.

Com a caracterização eletroquímica foi possível observar o comportamento deste material em meio alcalino onde fica evidente o comportamento eletroquímico do material com as formações das fases de hidróxido de níquel conforme ocorre as reações de oxirredução.

Foi realizado a avaliação da reação de oxidação de metanol por meio do níquel suportado em carbono. Os resultados obtidos com os estudos eletroquímicos demonstraram que o níquel é um material promissor na função de catalisador em meio alcalino.

O principal objetivo foi entender qual o comportamento dos diferentes tipos de níquel e suas fases existentes nos processos eletroquímicos. Após estes estudos objetivou-se em avaliar métodos de reutilização das baterias secundárias que contenham níquel, para que se tenha uma diminuição quanto a destinação incorreta destas pilhas.

A avaliação da reação de oxidação de metanol por meio do eletrodo de Ni/C foi apenas o início de um processo de pesquisa para que se possa ter essa diminuição no acúmulo de pilhas e baterias em locais incorretos.

Há ainda, um longo processo e estudos que necessitam ser aprofundados para que se tenha uma conclusão definitiva, porém com os estudos realizados até o momento e com as literaturas existentes, entende-se que o níquel é um material promissor e de baixo custo para reutilização em reações laboratoriais e futuramente em aplicações com células a combustível e supercapacitores.

## REFERÊNCIAS

- ASSEFI Mohammad, MAROUFI Samane, MAYYAS Mohannad, SAHAJWALLA Veena. **Recycling of Ni-Cd batteries by selective isolation and hydrothermal synthesis of porous NiO nanocuboid**. Journal of Environmental Chemical Engineering, [S. l.], v. 6, n. 4, p. 4671–4675, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.021>
- AVILA-CAMPOS, Mario J., NAKANO, Viviane. **Metais Pesados: Um Perigo Eminente**. Departamento de Microbiologia – USP. São Paulo, 2003.
- BREITKOPF C.; SWIDER-LYONS K., **Springer Handbook of Electrochemical Energy**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. New York, 2017.
- CARRÉRA, L. da C.; CUNHA, R. L.; CARRÉRA, A. G. P.; AGUIAR, R. O. **Aplicação de espectroscopia de infravermelho FTIR para quantificação de álcoois em soluções**. 20º Seminário de Iniciação Científica e 4º Seminário de Pós-graduação da Embrapa Amazônia Oriental. 21 a 23 de setembro de 2016. Belém, PA.
- CHEN Shuai, YANG Xiaobo, TONG Xili, ZHANG Fengwei, ZOU Houbing, QIAO Yan, DONG Mei, WANG Jiancheng, FAN Weibin. **Design of 3D Hollow Porous Heterogeneous Nickel-Cobalt Phosphides for Synergistically Enhancing Catalytic Performance for Electrooxidation of Methanol**. ACS Applied materials & interfaces. Vol.12 p.34971-34979, 2020.
- CHENG Yu; ZHAI Miaomiao; HU Jingbo. **The fabrication of NiCu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> from NiCu film on nickel foam for metanol electrooxidation and supercapacitors**. Applied Surface Science Vol. 480 p. 505–513, 2019.
- DANAEE I., JAFARIAN M., FOROUZANDEH F., GOBAL F., MAHJANI M.G. **Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode**. International journal of hydrogen energy. Vol. 33. p. 4367-4376, 2008.
- DEHGHANI-SANIJ A. R., THARUMALINGMA E., DUSSEAULTA M.B., FRASER R. **Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, [S. l.], v. 104, n. Novembro 2018, p.192–208, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.023>.
- EVORA Maria C., GONÇALEZ Odair L., DUTRA Rita C.L., DINIZ Milton F., WIEBECK Helio, SILVA Leonardo G. de Andrade. **Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 1, p. 60-68, 2002
- FONSECA I., PROENÇA L.; CAPELO S., **A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processo de corrosão**. Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora. Portugal, 2015.
- FU Yongsheng, YAN Zhou, QIONG Peng, CHUNYAN Yu, ZHEN Wu, JINGWEN Sun, JUNWU Zhu, XIN Wang **Hollow mesoporous carbon spheres enwrapped by small-sized and ultrathin nickel hydroxide nanosheets for high-performance hybrid**

**supercapacitors.** Journal of Power Sources. Vol. 402. p. 43–52, 2018.

GARCIA-BASABE Y., DOS REIS R.G.C. De Souza, DA CUNHA R. O.R.R., LARRUDE D.G., SOSSMEIER K.D., SALGADO J.R.C. **Methanol Electrooxidation on Nickel Nanoparticles Decorating Graphite Flakes Surface.** Electrocatalysis. Vol. 11. p. 259–267, 2020.

GOLDSTEIN Joseph I., NEWBURY Dale E., MICHAEL Joseph R., RITCHIE Nicholas W.M., SCOTT John Henry J., JOY David C. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.** [s.l.] books.google.com, 2013.

GOLIKAND A.N., ASGARI M., MARAGHEH M.G., SHAHROKHIAN S. **Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel–dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis.** Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol.588 p. 155–160, 2006.

HALIM El Mahdi, ELBASRI Miloud, PERROT Hubert, SEL Ozlem, LAFDI Khalid, EL RHAZI Mama. **Synthesis of carbon nanofibers/poly(para-phenylenediamine)/nickel particles nanocomposite for enhanced metanol electrooxidation.** International journal of hydrogen energy. Vol. 44 p. 24534-24545, 2019.

HAZOTTE C., LECLERC N., MEUX E., LAPICQUE F. **Direct recovery of cadmium and nickel from Ni-Cd spent batteries by electroassisted leaching and electrodeposition in a single-cell process.** Hydrometallurgy 2016; 162:94–103.

HUANG, Haili; GUO, Yinjian; CHENG, Yuanhui. **Ultrastable  $\alpha$  phase nickel hydroxide as energy storage materials for alkaline secondary batteries.** Applied Surface Science. Vol. 435. p. 635–640, 2018.

RECEITA FEDERAL. **Customs balance 2019** - Surveillance and Repression - January to December. 2020.

ZHENYUAN Ji, NA Li, YIFEI Zhang, MINGHUA Xie, XIAOPING Shen, LIZHI Chen, KEQIANG Xu, GUOXING Zhu. **Nitrogen-doped carbon dots decorated ultrathin nickel hydroxide nanosheets for high-performance hybrid supercapacitor.** Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 542. p. 392–399, 2019.

Li Yanwei, JINHUAN Yaoa, YANXI Zhua, ZHENGGUANG Zoub, HONGBO Wang. **Synthesis and electrochemical performance of mixed phase  $\alpha/\beta$  nickel hydroxide.** Journal of Power Sources. Vol. 203. p. 177– 183, 2012.

MAHANDRA, Harshit; SINGH, Rashmi; GUPTA, Bina. **Recycling of Zn-C and Ni-Cd spent batteries using Cyphos IL 104 via hydrometallurgical route.** Journal of Cleaner Production, [S. l.], v. 172, p. 133–142, 2018.

MICHELINI, Aldo. **Baterias recarregáveis para equipamentos portáteis.** S.T.A. – Sistemas e Tecnologia Aplicada Ind. Com. LTDA. 1º edição. SP, 2017.

MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **CONAMA.** Disponível em:

<<http://www2.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 28 de julho de 2020. Brasília, DF.

MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Entra em vigor resolução Conama sobre pilhas e baterias.** Publicação: 04 de novembro de 2008. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/informma.html>>. Acesso em: 30 de julho de 2020. Brasília, DF.

MONTAÑEZ, K. Mardelly; MOLINA Rafael; MORENO Sonia. **Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production.** International journal of hydrogen energy. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.103>. 2014.

RANDHAWA, Navneet Singh; GHARAMI, Kalpataru; KUMAR, Manoj. **Leaching kinetics of spent nickel–cadmium battery in sulphuric acid.** Hydrometallurgy, [S. l.], v. 165, p. 191–198, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.011>.

RAO EDE Sivasankara, ANANTHARAJ S., KUMARAN K. T., MISHR Soumyaranjan, SUBRATA Kundu. **One step synthesis of Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> nano sheets (NSs) and their application in asymmetric supercapacitors.** Royal Society of chemistry. Vol. 7. p. 5898-5911, 2017.

REDDY TB. **Linden's handbook of batteries.** 4th ed USA: McGraw Hill Professional. 2010.

SALGADO J.R.C., ANDRADE M.H.S., SILVA J.C.P., TONHOLO J. **A voltammetric study of  $\alpha$ - and  $\beta$ -hydroxides over nickel alloys.** Electrochimica Acta. Vol. 47. p.1997-2004, 2002.

SANTOS, Max Mauro Dias. **Veículos elétricos e híbridos: fundamentos, características e aplicações.** Editora Érica. São Paulo, 2020.

SCHENEIDER E.L., OLIVEIRA C.T., BRITO R.M., MALFATTI C.F. **Classification of discarded NiMH and Li-Ion batteries and reuse of the cells still in operational conditions in prototypes.** Journal of Power Sources. 2014.

SERRA Eduardo T., ORLANDO Alcir de Faro, MOSSÉ Acher, MARTINS Nelson. **Armazenamento de energia: Situação atual, perspectivas e recomendações.** Comitê de energia da academia nacional de engenharia. 2016.

SIQUEIRA, Fabiana. **Efeito Memória: O que causa e como se prevenir dele.** Espaço digital, distribuição em áudio e vídeo profissional, 2019. Disponível em: <<https://espacodigital.tv/blog/efeito-memoria-cao-prevencao-espaco-digital/>>. Acesso em: 13 de agosto de 2020

STA, Sistemas e tecnologia aplicada. **Vantagens e Limitações das Baterias de Níquel Cádmio – NiCd.** Disponível em: <<https://www.sta-eletronica.com.br/artigos/baterias-recarregaveis/baterias-de-nicd/vantagens-e-limitacoes-das-baterias-de-niquel-cadmio-nicd>>. Acesso em: 13 de Agosto de 2020.

TACK Filip M.G., RINKLEBE Jörg, Ok, YONG Sik Tsang, DANIEL C.W., **International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET).** Chemosphere, 2017.

TAKAYAMA, Tone Filho. **Influência da Qualidade do Pó de Zinco na Geração de Hidrogênio em Pilhas Alcalinas**. Dissertação de mestrado. UFMG-Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Abril, 2007.

TIAN R., KING Paul J., COELHO Joao, PARK Sang-Hoon, HORVATH Dominik V., NICOLOSI Valeria, ODWYER Colm, COLEMAN Jonathan N. **Using chronoamperometry to rapidly measure and quantitatively analyse rate-performance in battery electrodes**. Journal of Power Sources. 2020.

TICIANELLI Edson A.; GONZALEZ Ernesto R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações**. 2ª edição. São Paulo. Editora da universidade de São Paulo, 2013.

WANG, Lixin; YOUNG, Kwo-Hsiung; SHEN, Hao-Ting. **New Type of Alkaline Rechargeable Battery—Ni-Ni Battery**. Batteries, MDPI. Vol. 2. 2016.

WANG Zhenghua, CHENCHEN Lu, WEI Kong, YEHUI Zhang, JIAJING Li. **Platinum nanoparticles supported on core-shell nickel-carbon as catalyst for methanol oxidation reaction**. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 690. p. 95-100, 2017.

XIA Ailin, JIN Chuangui, DU Dexin, SUN Yaxin, TONG Liuniu. **Effects of impurity Na<sup>+</sup> ions on the structural and magnetic properties of Ni–Zn–Cu ferrite powders: An improvement for chemical coprecipitation method**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2011.

YU Jaeken; KIM Donghee. **The preparation of nano size nickel oxide powder by spray pyrolysis process**. Powder Technology. Vol. 235. p.1030–1037, 2013.

ZENG Xiao, YANG Zhanhong, FAN Maokui, CUI Fan, MENG Jinlei, CHEN Hongzhe, CHEN Linlin. **Shape-controlled growth of three-dimensional flower-like ZnO@Ag composite and its outstanding electrochemical performance for Ni-Zn secondary batteries**. Journal of Colloid and Interface Science. 2019.

ZHANG Ling-Rong, ZHAO Jin, LI Meng, NI Hai-Tao, ZHANG Jin-Lei, FENG Xiao-Miao, MA Yang-Wen, FAN Qu-Li, WANG Xi-Zhang, HU Zheng, HUANG Wei. **Preparation of graphene supported nickel nanoparticles and their application to methanol electrooxidation in alkaline medium**. New J. Chem. Vol. 36, p. 1108–1113, 2012.

ZHANG Haozhe, ZHANG Xinyue, LI Haodong, ZHANG Yifeng, ZENG Yinxiang, TONG Yexiang, ZHANG Peng, LU Xihong. **Flexible rechargeable Ni//Zn battery based on self-supported NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with high power density and good cycling stability**. Green Energy & Environment 3. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.09.003>. 2017.