

BASTÕES DE GRAFITE RECICLADOS DE BATERIAS COMUNS E SEU USO COMO ELETRODO MODIFICADO EM HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE ALGUNS SUBSTRATOS ORGÂNICOS**Renata C. Z. Lofrano, Nei A. Padovan e José R. Romero***

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14049-901 Ribeirão Preto - SP

Recebido em 7/11/01; aceito em 19/6/02

GRAPHITE STICKS RECYCLED FROM COMMON BATTERIES AND THEIR USE AS A MODIFIED ELECTRODE IN ELECTROCATALYTIC HYDROGENATION OF SOME ORGANIC SUBSTRATES. This paper presents some results on the employ of recycled graphite electrode obtained from used common 1.5 V batteries in the preparation of modified electrode and the electrocatalytical hydrogenation of benzaldehyde and of *n*-valeraldehyde. This inexpensive and easy to obtain electrode was prepared by coating it with a 1:1 mixed film of poly-(allylphenil ether): poly-[allyl *p*-(2-ethylammonium) benzene ether] and introduction of dispersed platinum particles by ion exchange and reduction of PtCl_4^{2-} . Electroreduction of H^+ from aqueous H_2SO_4 using the proposed electrode hydrogenated the substrates in a way comparable with that of vitreous carbon electrode.

Keywords: graphite electrode from common batteries; electrocatalytical hydrogenation; modified electrode.

INTRODUÇÃO

Os métodos de hidrogenação electrocatalítica de substratos orgânicos ganharam interesse nos últimos anos graças aos eletrodos modificados por filmes poliméricos que contêm partículas de metais de transição como Pt ou Pd^{1-5} dispersos. A redução do H^+ de uma solução de ácido mineral diluído, mediante a aplicação de um potencial catódico, produz H^{\bullet} que é adsorvido na superfície do metal juntamente com a insaturação da molécula orgânica⁶. Compostos carbonílicos e olefinas, entre outros, podem assim ter suas duplas ligações saturadas com hidrogênio. Esta metodologia é interessante porque dispensa a utilização de gás hidrogênio, muitas vezes utilizada sob pressão.

Os filmes mais comuns são polipirróis e derivados, polipiridina e politiofeno^{3,4}, viologênio⁴ e Nafion⁷. A metodologia corrente usada para dispersar as partículas metálicas no filme é a troca iônica envolvendo os sais de metal de transição e sua redução electroquímica ao estado de oxidação zero.

Recentemente, desenvolvemos em nossos laboratórios eletrodos modificados recobertos com filmes obtidos do éter alil fenílico *p*-substituído⁸. A oxidação electroquímica destes monômeros produz um radical que é o iniciador de uma reação em cadeia, que gera o polímero substituído. Este adere à superfície do eletrodo e se mostrou estável química e mecanicamente. A versatilidade do anel aromático para substituições em *para* conduz a um filme que pode ser útil tanto para troca iônica de cátions como de ânions. Assim, o poli(éter alil do ácido *p*-benzenossulfônico) pode trocar o íon H^+ pelo íon Ni^{2+} , que é então reduzido a Ni^0 ⁹. Os percloratos dos poli(éter alil *p*-anilônio) e poli-[éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno] podem trocar seu contra-íon por PdCl_4^{2-} ou PtCl_4^{2-} e estes serem reduzidos a Pd^0 ou Pt^0 ^{10,11}. No caso de eletrodos modificados por filmes poliméricos contendo partículas de Pt^0 , aldeídos, cetonas e olefinas foram hidrogenadas com bons rendimentos em solução ácida de HCl ou H_2SO_4 mediante aplicação de potencial catódico¹¹. O filme misto com o éter alil fenílico, polimerizado juntamente com o perclorato

do éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno na proporção de 1:1, mostrou ser ainda mais eficiente, conduzindo alguns substratos mais volumosos a melhores rendimentos em menores tempos de reação¹². Esta melhoria deveu-se a um maior espaçamento dos grupos trocadores de íons devido à intercalação do terminal benzeno não-substituído, resultando numa malha polimérica que permite o melhor trânsito do substrato. O eletrodo modificado pode ser reutilizado inúmeras vezes e guardado em dessecador ou em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ por várias semanas.

O material do eletrodo que serve como suporte para o filme polimérico é uma placa de carbono vítreo. Este material é caro e, embora resistente e durável, é obtido por importação. Neste trabalho, propõe-se a utilização de bastões de grafite natural encontrados no interior de baterias comuns de 1,5 V exauridas (pilhas comuns de rádio)¹³ como suporte para filme polimérico. Com isto, tais baterias podem ser recicladas com um de seus componentes sendo reutilizado a custo zero. Isto é conseguido abrindo-se essas baterias, retirando-se os bastões de grafite contidos nelas e, em seguida, submetendo-os a um processo de limpeza com água e detergente. Este material, apesar de relativamente frágil, é de fácil manuseio e substituição (sem qualquer custo) e apresenta, como será demonstrado nesta nota técnica, desempenho comparável ao dos eletrodos que contêm carbono vítreo como suporte para o filme polimérico para os fins aqui tratados.

PARTE EXPERIMENTAL**Equipamentos**

A preparação do filme foi feita utilizando uma célula de um compartimento de 100 mL dotada de eletrodo de trabalho que pode ser uma placa de carbono vítreo de 2,6 x 4,5 x 0,15 cm de espessura¹¹ ou quatro bastões cilíndricos de grafite natural com alto grau de pureza¹³ de 4,5 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro, conectados num suporte metálico (aço) tal como mostra a Figura 1. O eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (ECS) e o auxiliar foi uma rede de platina de 1,0 cm de altura e 80 cm de comprimento (espessura do fio de 1 mm), enrolado sobre si mesmo como num cilindro, como se pode ver na Figura 1.

*e-mail: jrromero@ffclrp.usp.br

Para as hidrogenações eletrocatalíticas, a rede de platina foi substituída por um fio de platina dentro de um compartimento de vidro com fundo de vidro sinterizado.

Potenciostatos PAR 273 ou MQPG-01 foram utilizados para os experimentos eletroquímicos, com auxílio dos programas computacionais Electrochemical Analysis Model 270 e MQPG, respectivamente.

As medidas de absorção na região do UV-VIS foram feitas com um espectrômetro HP 8453 conectado a um controlador de temperatura Peltier HP 89090A, utilizando-se uma célula de quartzo de 3 mL.

Para a cromatografia a gás foi utilizado um cromatógrafo Intralab 3300 equipado com coluna OV-17 e registrador Intralab 4290.

Preparação do filme misto poli-(éter alil fenílico)/poli-[éter alil *p*-(2-etilamônio) benzeno]

Em um erlenmeyer de 250 mL contendo 80 mL de uma solução 3:7 t-butanol:ácido perclórico 0,5 mol L⁻¹ foram dissolvidos 1,6 mmol (349 mg, 0,02 mol L⁻¹) do éter alil *p*-(2-N-etilacetamida) benzeno¹¹. Esta solução foi mantida sob agitação por 2 h a 60 °C. O material hidrolisado contém as concentrações adequadas de ácido perclórico e do perclorato do éter alílico do 4-(2-amônioetil) benzeno para a realização da etapa seguinte de eletropolimerização (recobrimento do eletrodo pelo filme).

O recobrimento com o filme deu-se por voltametria cíclica usando-se como eletrodo de trabalho os bastões de grafite (9,2 cm² de área superficial recoberta) ou a placa de carbono vítreo (18,4 cm² de área superficial recoberta). Foram feitas seis varreduras consecutivas sem agitação entre cada uma, usando-se 70 mL (1,4 mmoles) da solução 0,02 mol L⁻¹ do perclorato do éter alílico do 4-(2-amônioetil) benzeno (monômero) e 0,02 mol L⁻¹ (1,4 mmol, 187 mg) de éter alil fenílico (co-monômero). Nestas condições a proporção monômero:co-monômero é de 1:1. O intervalo de potencial utilizado foi de +0,8 a +1,8 V vs. ECS e a velocidade de varredura foi de 10 mV s⁻¹.

Incorporação por troca iônica do íon tetracloroplatinato ao filme

A placa ou os bastões de grafite recobertos pelo filme misto foram imersos previamente em 30 mL de solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de cloreto de potássio por 30 min. Após a incorporação do íon cloreto ao filme, os eletrodos foram imersos em 30 mL de solução aquosa 0,01 mol L⁻¹ (125 mg) de tetracloroplatinato de potássio por 30 min.

Redução do íon tetracloroplatinato. Formação das partículas de Pt⁰

Os eletrodos contendo os íons tetracloroplatinato foram submetidos a varreduras voltamétricas numa célula contendo 70 mL de solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ de cloreto de potássio num intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. ECS a 10 mV s⁻¹.

Caracterização do eletrodo modificado

Geração de hidrogênio a partir de uma solução de ácido sulfúrico

Usando-se a placa de carbono vítreo ou os bastões contendo partículas de platina foram feitas varreduras em 70 mL de solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico num intervalo de potencial de 0 a -1,0 V vs. ECS a 10 mV s⁻¹. Estas descargas de geração de hidrogênio foram comparadas com aquelas dos eletrodos sem o revestimento polimérico e com o filme antes da incorporação da platina (Figura 2). Para se verificar a estabilidade do eletrodo foram repetidas as

medidas nos tempos de 24, 48, 72 e 168 h (Figura 5). Durante o intervalo de tempo entre cada medida os bastões modificados foram mantidos imersos em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹.

Determinação da massa de platina nos dois eletrodos

As massas das partículas de platina incorporadas nos filmes que recobrem a placa de carbono vítreo e os bastões de grafite foram determinadas através do seguinte procedimento: calculou-se a carga consumida para a redução dos íons tetracloroplatinato incorporados ao filme por troca iônica descontando a carga registrada no filme sem o íon tetracloroplatinato, ou seja, antes da troca iônica, utilizando-se os valores fornecidos pelo potenciostato no qual foram realizadas as respectivas varreduras voltamétricas¹¹. Conhece-se a carga total que seria necessária para reduzir todo o íon tetracloroplatinato da solução de imersão, porque a sua concentração é conhecida bem como o número de elétrons envolvidos. Pode-se, proporcionalmente, conhecer assim a massa de íon tetracloroplatinato incorporado ao filme, comparando-se estas cargas. Tendo a massa do sal incorporado, calcula-se a massa de platina no filme (Tabela 1)¹¹.

Varredura nos intervalos de potenciais redox da platina¹⁴

Para se detectar a presença das partículas de platina no eletrodo modificado foram feitas varreduras em solução de ácido sulfúrico 0,10 mol L⁻¹ de -0,05 a +0,5 V e de +0,25 a +0,05 V vs. ECS a 5 mV s⁻¹ (Figuras 3 e 4).

Hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos

A hidrogenação eletrocatalítica dos substratos foi feita adicionando-se 3,2 mmol (563 mg, 0,04 mol L⁻¹) do *n*-valeraldeído e 1,6 mmol (173 mg, 0,02 mol L⁻¹) do benzaldeído a uma célula cilíndrica contendo 80 mL de solução aquosa de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Para solubilizar o *n*-valeraldeído utilizou-se uma mistura da solução ácida com etanol na proporção de 1:1. As placas ou os bastões modificados pelo filme misto foram usados como eletrodo de trabalho. Aplicou-se potencial constante de -0,9V vs. ECS, sob forte agitação magnética, até o final da reação (~400 min). Observou-se desprendimento de hidrogênio.

Para se acompanhar a reação do benzaldeído, alíquotas da solução foram retiradas no decorrer do tempo e analisadas por espectroscopia na região do UV-VIS em 284 nm. A constante de velocidade desta reação foi obtida diretamente do coeficiente angular da representação do logaritmo neperiano dos valores de absorbância em função do tempo (até pelo menos 2 *t*_{1/2}, como ilustrado na Figura 6). Para a reação de hidrogenação do benzaldeído também foram feitos estudos em outros potenciais de redução do H⁺ como -0,2, -0,3, -0,4, -0,6 e -0,8 V vs. ECS, durante o tempo necessário para o decaimento da absorção na região do UV-VIS de pelo menos 1 *t*_{1/2} (Tabela 3).

O meio reacional foi neutralizado com bicarbonato de sódio, em seguida os produtos orgânicos foram extraídos com diclorometano, secos com sulfato de magnésio anidro e o solvente foi evaporado. Após o isolamento, o produto bruto foi pesado e analisado por cromatografia a gás comparando-se com amostra autêntica do *n*-pentanol no caso do *n*-valeraldeído (Tabela 2) e do álcool benzílico no caso do benzaldeído. O eletrodo de bastão utilizado para a reação com o *n*-valeraldeído foi submetido à experiência de desprendimento de H₂ como a apresentada acima no item de caracterização do eletrodo.

Reaproveitamento dos eletrodos

A placa de carbono vítreo ou os bastões de grafite já recobertos com filme foram polidos com alumina suspensa em água e, em se-

guida com pasta de diamante. A seguir foram lavados com etanol e depois com água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra que os bastões de grafite foram fixados no suporte, introduzindo a sua parte superior num anel de metal cortado de modo a poder regular o diâmetro e prender firmemente o eletrodo. Após o processo de formação do filme, troca iônica e eletrorredução do sal a Pt^0 , foi feita a caracterização do eletrodo modificado. A Figura 2 mostra que com potencial de $-1,0$ V aplicado à solução ácida ocorre formação de H_2 no bastão limpo e no bastão recoberto apenas com o filme, gerando correntes de aproximadamente 350 e 100 mA, respectivamente.

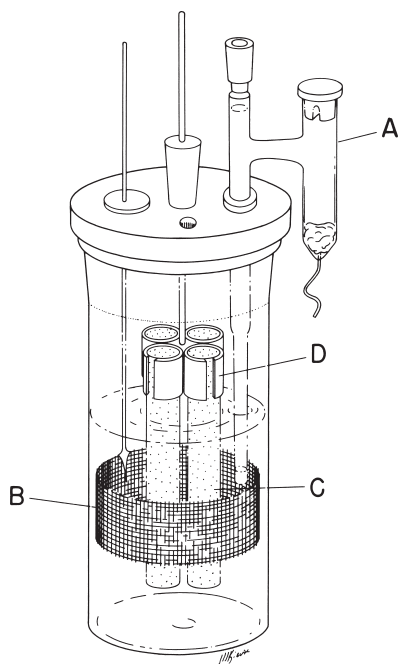


Figura 1. Célula eletrolítica contendo o eletrodo modificado com bastões de grafite. A: eletrodo de calomelano saturado, B: rede de platina, C: bastões de grafite revestidos com o filme tendo partículas de platina dispersas e D: suporte regulável de aço

A massa de platina dispersa no filme do bastão (Tabela 1) é cerca de três vezes maior que a dispersa no filme da placa, calculada a partir da subtração dos coulombs experimentais da redução do íon tetracloroplatinato dos coulombs teóricos da solução de concentração conhecida. A área recoberta pelo filme na placa é, porém, duas vezes maior que no bastão ($18,4$ e $9,2$ cm^2). Assim, o eletrodo com os bastões mostrou ter incorporado mais metal que o eletrodo com a placa. Provavelmente isto se deu devido à maior porosidade dos bastões que permite um recobrimento com quantidade maior de filme.

As correntes de produção do gás H_2 com a placa e com o bastão contendo o filme e partículas de Pt dispersas são de 400 e 930 mA, respectivamente (Figura 2). Tendo em conta as massas de Pt incor-

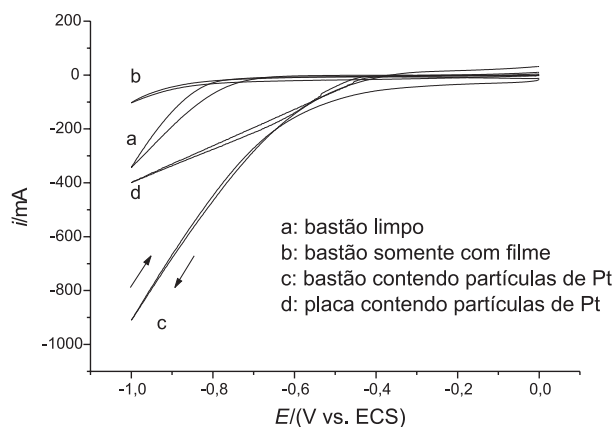


Figura 2. Curvas corrente-potencial obtidas com diferentes eletrodos modificados em solução de H_2SO_4 $0,10$ $mol\ L^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 10 $mV\ s^{-1}$

poradas nos filmes poliméricos, a eficiência de redução do H^+ com os bastões (145 mA/mg de Pt) é somente um pouco menor que aquela obtida com a placa de carbono vítreo (210 mA/mg de Pt). As Figuras 3 e 4 mostram os processos de oxidação (do hidrogênio adsorvido e formação de óxido) e redução (do óxido e do hidrogênio adsorvido) que caracterizam a presença das partículas de platina dispersas no filme¹⁴.

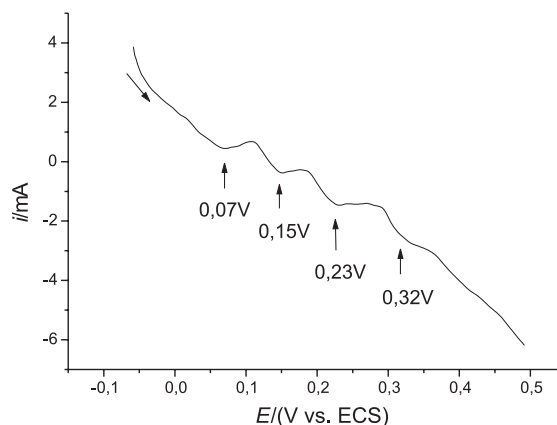


Figura 3. Curva corrente-potencial (varredura anódica) obtida para um eletrodo modificado com bastões de grafite em solução de H_2SO_4 $0,10$ $mol\ L^{-1}$ a uma velocidade de varredura de potenciais de 5 $mV\ s^{-1}$

Os potenciais redox assinalados nas Figuras 3 e 4 não são totalmente coincidentes com aqueles descritos na literatura¹⁴. Isto deve ocorrer porque, dependendo do tamanho, as partículas de platina podem ocupar distintas posições na rede polimérica que recobre o bastão de grafite, levando a possíveis variações nos valores dos potenciais redox quando comparados com aqueles obtidos com um eletrodo maciço e plano de platina. Sendo assim, é de se esperar que ocorram desvios nos valores destes potenciais¹⁵.

Tabela 1. Massas das partículas de platina incorporadas nos filmes que recobrem os dois eletrodos

Tipo de eletrodo modificado	Área recoberta pelo filme (cm^2)	Carga (C)	Massa de Pt (g)	Corrente/massa de Pt (A/g)
Placa de carbono vítreo	18,4	1,89	$1,9 \times 10^{-3}$	210
Bastão de grafite	9,2	6,3	$6,4 \times 10^{-3}$	140

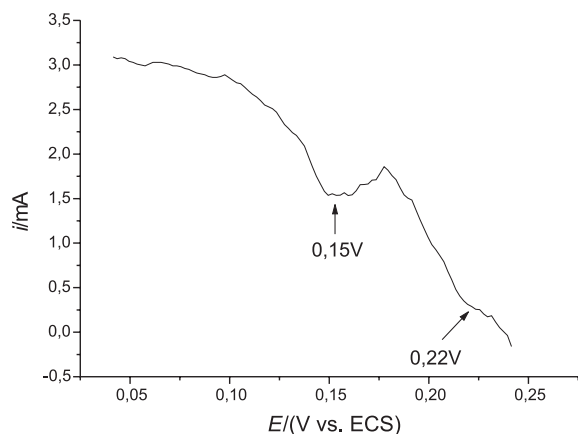


Figura 4. Curva corrente-potencial (varredura catódica) obtida para um eletrodo modificado com bastões de grafite em solução de H_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de potenciais de 5 mV s^{-1}

A estabilidade deste novo eletrodo modificado foi testada fazendo-se a varredura voltamétrica na solução ácida e verificando-se a corrente de desprendimento de H_2 a $-1,0 \text{ V}$ durante vários dias. Como se pode ver pela Figura 5, há uma pequena queda da corrente média após sete dias da construção do eletrodo. Uma possível causa para esta queda é a perda de material polimérico carregando as partículas de metal. A flutuação dos pontos pode ser devida a modificações estruturais na rede polimérica durante a permanência do eletrodo na solução de KCl, alterando a permeabilidade dos íons H^+ . Estabilidade semelhante foi obtida para os eletrodos cujos filmes foram depositados na placa de carbono vítreo^{11, 12}.

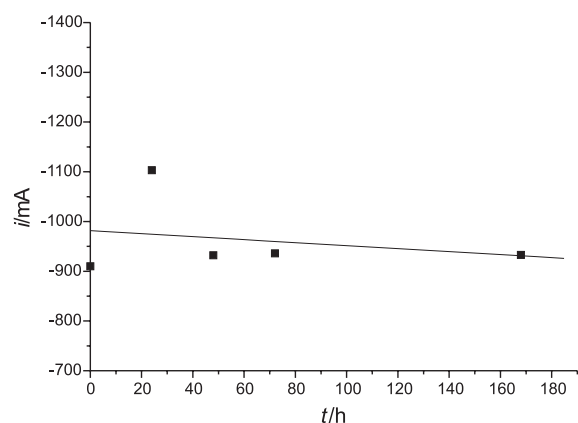


Figura 5. Correntes de desprendimento de H_2 obtidas, a $-1,0 \text{ V}$ (vs. ECS), a partir de curvas corrente-potencial registradas em diferentes tempos para um eletrodo modificado com bastões de grafite em solução de H_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de potenciais de 10 mV s^{-1}

A hidrogenação eletrocatalítica do benzaldeído foi acompanhada pelo decaimento da absorção do cromóforo na região do UV-VIS (284 nm) em função do tempo. Dado que a reação é de primeira ordem^{8,11}, o coeficiente angular da reta obtida da regressão linear da representação do logaritmo neperiano dos valores de absorvância em função do tempo (Figura 6) é diretamente a constante de velocidade da reação estudada. A Figura 6 mostra a comparação entre os decaimentos do benzaldeído para a placa de carbono vítreo ($8,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 120 min) e para o eletrodo construído com os bastões de

grafite ($2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 325 min). Embora a velocidade de hidrogenação usando o eletrodo proposto tenha resultado inferior, o rendimento em álcool benzílico foi bastante elevado (94,9%) e praticamente o mesmo com aquele obtido com o eletrodo com carbono vítreo (95,2%).

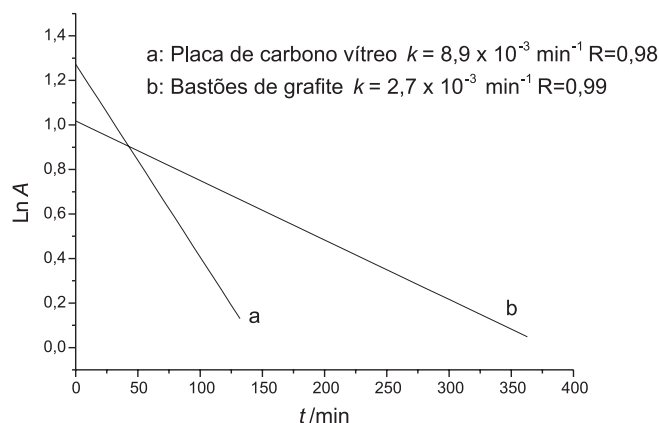


Figura 6. Regressão linear do logaritmo neperiano dos valores de absorvância em função do tempo obtidos, a 284 nm , para a reação de hidrogenação eletrocatalítica do benzaldeído usando diferentes eletrodos modificados

O *n*-valeraldeído deu como único produto o *n*-pentanol utilizando-se os dois eletrodos em comparação. A Tabela 2 mostra um aumento no rendimento do produto quando o eletrodo com bastão foi utilizado após o mesmo tempo de reação (a transparência do *n*-valeraldeído na região do UV-VIS não permitiu o acompanhamento da reação como no caso do benzaldeído). O uso deste mesmo eletrodo de bastão de grafite para produzir H_2 a $-1,0 \text{ V}$ mostrou que ele pode ser reutilizado, pois gerou uma corrente ainda maior ($\approx 1,4 \text{ A}$).

Tabela 2. Rendimento do *n*-pentanol obtido na hidrogenação eletrocatalítica do *n*-valeraldeído após 16 h de reação

Tipo de eletrodo modificado	Rendimento cromatográfico (%)	Rendimento em massa (%)
Placa de carbono vítreo	75,4	70,6
Bastão de grafite	86,4	78,7

A Figura 2 mostra que o desprendimento de hidrogênio começa a valores de potencial menores ($\approx -0,4 \text{ V}$) quando os eletrodos contêm as partículas de platina. Esta diminuição é importante porque significa um aporte menor de energia. Foram aplicados vários potenciais de $-0,2$ a $-0,9 \text{ V}$ para a redução do benzaldeído, utilizando-se o eletrodo de bastões de grafite. Compararam-se as velocidades de hidrogenação catalítica até o decaimento da banda em 284 nm correspondente a $1 t_{1/2}$.

Como indicado na Tabela 3, a $-0,2$ e $-0,3 \text{ V}$ não houve apreciável decaimento na banda na região do UV-VIS após 30 min. Para os valores de $-0,4$ e $-0,6 \text{ V}$, as velocidades de hidrogenação do benzaldeído foram significativamente maiores (2 vezes) que o valor obtido a um potencial de $-0,9 \text{ V}$. Este resultado, apesar de ser um pouco menor que aquele obtido a $-0,9 \text{ V}$ usando o eletrodo com placa de carbono vítreo ($8,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), apresenta a vantagem de requerer menores energias (menores valores de potencial). O fato da constante de velocidade da reação de hidrogenação de benzaldeído

Tabela 3. Constantes de velocidade obtidas para a reação de hidrogenação eletrocatalítica de benzaldeído usando um eletrodo modificado com bastões de grafite polarizado em diferentes potenciais

Potencial aplicado (V vs. ECS)	Tempo para o decaimento de $1 t_{1/2}$ /min	$k / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
-0,2	-*	-
-0,3	-*	-
-0,4	90	6,1
-0,6	90	6,3
-0,8	150	3,9
-0,9	210	2,9

* Para os potenciais de -0,2 e -0,3V a reação foi mantida por 30min

ter resultado maior para menores valores de potenciais (menor quantidade de hidrogênio produzida) pode estar relacionado a uma maior facilidade de trânsito do substrato pela malha do filme polimérico e, conseqüentemente, de sua adsorção.

CONCLUSÃO

O reaproveitamento dos ânodos de pilhas comuns usadas, bastões constituídos por grafite de alta pureza, produz um material que pode ser utilizado com vantagens e a custo zero como eletrodos de trabalho. A confecção de eletrodos modificados mostrou-se eficiente para a hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos. Dois substratos, benzaldeído e *n*-valeraldeído, anteriormente estudados com vários outros compostos carbonílicos, foram hidrogenados exclusivamente a seus álcoois com bons rendimentos em meio de áci-

do sulfúrico. Várias experiências puderam caracterizar o eletrodo e demonstrar que ele possui maior quantidade de partículas de platina que as placas de carbono vítreo, com uma boa estabilidade e reprodutibilidade. Isto ocorreu, possivelmente, devido às características de superfície dos bastões de grafite que são visivelmente mais porosos que as placas de carbono vítreo, embora menos resistentes a choques mecânicos.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, CAPES e CNPq pelas bolsas e suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Mertz, A.; *Topics in Current Chemistry* **1990**, 50, 152.
- Moutet, J.-C.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, 309.
- Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 339.
- Moutet, J.-C.; *Actual. Chim.* **1998**, 8-9, 63.
- Malinauskas, A.; *Synth. Met.* **1999**, 107, 75.
- Cleghorn, S. J. C.; Pletcher, D.; *Electrochim. Acta* **1993**, 38, 425.
- Na, W.; Hong, J. K.; Pintauro, P. N.; *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 29, 94.
- Lofrano, R. C. Z.; Madurro, J. M.; Romero, J. R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 153, 237.
- Pontólio, J. O. S.; Romero, J. R.; *Anais do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica*, Gramado, Brasil, 2001.
- Braghiroli, R.; Bottecchia, O. L.; Madurro, J. M.; *Anais do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica*, Gramado, Brasil, 2001.
- Lofrano, R. C. Z.; Queiroz, J. J.; Romero, J. R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 174, 223.
- Lofrano, R. C. Z.; Romero, J. R.; trabalho não publicado.
- <http://www.grafite.com/bateria.htm>, acessada em Setembro 2001.
- Bard, E. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods*, Wiley: New York, 1980, p. 540.
- Murray, R. W.; *Molecular Design of Electrodes Surfaces. Techniques of Chemistry Series*, Wiley: New York, 1992, p. 9.