

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NANOMATERIAIS ELETRÓDICOS A BASE DE CARBONO COM Ni(II)(PAN)₂
PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL EM MEIO ALCALINO**

ANDRÉ DA SILVA FREIRES

São Luís - MA
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NANOMATERIAIS ELETRÓDICOS A BASE DE CARBONO COM Ni(II)(PAN)₂
PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL EM MEIO ALCALINO**

ANDRÉ DA SILVA FREIRES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

São Luís - MA

2011

ANDRÉ DA SILVA FREIRES

**NANOMATERIAIS ELETRÓDICOS A BASE DE CARBONO COM Ni(II)(PAN)₂
PARA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL EM MEIO ALCALINO**

Aprovada em: 19 / 09 / 2011

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques (Orientadora)
Doutora em: Química Analítica
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dra. Isaíde de Araujo Rodrigues
Doutor em: Físico-Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto
Doutor em: Físico-Química
Universidade: Universidade de São Paulo

Freires, André da Silva

Nanomateriais eletródicos a base de carbono com Ni(II)(PAN)₂ para oxidação eletroquímica de etanol em meio alcalino / André da Silva Freires. – 2011.

69f.

Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

1. Etanol – Análise eletroquímica 2. Vulcan XC 72R 3. Black Pearls 2000 4. Nanocompósito 5. Tratamento térmico I
Título

CDU 543.35:662.756.3

Aos meus pais, Antonio da Silva Freire Neto e Maria da Soledade da Silva Freire, por todo amor e respeito a mim dedicados, e por ter estado presente nos momentos difíceis e alegres de minha vida. Eu também agradeço pela educação tanto social quanto cristã concedida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por mais este momento gracioso e valioso, além disso, pela força, garra e dedicação a mim concedida para poder chegar a essa fase tão especial da minha vida;

Aos meus irmãos Francisco, Antonia Gardênia, Vânia, Paulo Roberto, Vanessa Maria, Andréa e Valeria Maria, por cada palavra de força, carinho e apoio que recebi durante todo esse tempo e também por terem sido fonte de inspiração e meu alicerce durante essa caminhada;

Ao meu primo Rogério da Silva Nascimento, a quem tenho como um irmão, pelo seu companheirismo sincero e fraterno;

A minha tia Deuzuita do Nascimento, que é como uma mãe para mim, sempre acolhendo a mim e meus irmãos e sempre nos aconselhando em momentos difíceis;

À professora Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques pela oportunidade de me orientar, pela confiança e por acreditar na minha capacidade;

Ao professor Dr. Nelson Ramos Stradiotto pela concessão da estadia no laboratório da UNESP de Araraquara;

Ao Dr. Leonardo Paim pelo acompanhamento e companheirismo durante minha estadia na UNESP de Araraquara;

Aos meus amigos do LPQA (Sakae, Wendell, Edmilson, Alisson, Nillis, Elmo, Madson, Jethânia, Myrna, Paulina, Verônica, Nath, Lucyrose, Fabiana, Joseane, Mirela, Helmara e Maria) e a todos do LAPQAP que colaboraram direta ou indiretamente para conclusão deste trabalho;

Aos professores do curso de mestrado da UFMA;

A todos os amigos do curso de mestrado da UFMA.

O que sabemos é uma gota e o que ignoramos é um oceano.

(Isaac Newton)

RESUMO

O presente trabalho mostra o estudo comparativo entre nanomateriais de carbono Black Pearls 2000 (BP) e Vulcan XC-72R (VC), utilizados como suporte para o complexo Ni(II)(PAN)_2 . Os compósitos sintetizados foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios-X (DRX) e Voltametria Cíclica (VC). Os resultados obtidos por MET mostraram que o suporte de carbono Vulcan XC-72R possui mais espaços na superfície do que o Black Pearls 2000 e ambos, têm aproximadamente, o mesmo tamanho médio de partículas. A análise voltamétrica mostrou que o nanocompósito $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ apresentou menor separação entre os potenciais de pico (ΔE_p) anódico e catódico, para o par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, em comparação com $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$, porém com menor densidade de corrente, referente a este par redox. A atividade eletrocatalítica dos nanocompósitos para oxidação de etanol foi avaliada pelas técnicas voltametria cíclica e cronoamperometria. Na voltametria cíclica, $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ apresentou pico de oxidação para etanol em 0,5 V e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ apresentou pico de oxidação em 0,6 V, em solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} com concentração de $0,137 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. Quanto as densidades de corrente obtidas na oxidação de etanol, $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ apresentou valores maiores do que $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$. Um estudo de tratamento térmico foi realizado para o nanocompósito $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ em virtude deste ter apresentado maiores densidades de corrente para oxidação de etanol. Este material tratado termicamente (a 500, 600 e 700°C) foi caracterizado e testado eletroquimicamente para oxidação de etanol, e comparado com o nanocompósito preparado a 25°C. O tratamento térmico teve influência significativa em propriedades como: morfologia, tamanho da partícula tanto do suporte quanto do metal, estrutura e atividade eletrocatalítica. O nanocompósito tratado a 500°C apresentou melhor desempenho eletrocatalítico para oxidação de etanol.

Palavras-chave: Vulcan XC-72R. Black Pearls 2000. Nanocompósito. Tratamento térmico. Etanol.

ABSTRACT

This work presents a comparative study of Black Pearls 2000 (BP) and Vulcan XC-72R (obtained concerning the oxidation of ethanol, the nanomaterial Ni(II)(PAN)₂/(VC) presented higher values of current than the Ni(II)(PAN)₂/(BP). A heat treatment study was carried out for the nanocomposite Ni(II)(PAN)₂/(VC) because this material has shown the highest current densities for ethanol oxidation. This material was heat treated (500, 600 and 700 °C), characterized and tested for electrochemical oxidation of ethanol, and compared with the nanocomposite prepared at 25 °C. The heat treatment showed significant influence on properties such as morphology, particle size of both the support and the metal structure, and electrocatalytic activity. The nanocomposite treated at 500 °C showed better performance for electrocatalytic oxidation of ethanol (VC) nanomaterials, used as support for the complex Ni(II)(PAN)₂. The composites synthesized were characterized by the following techniques: Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray diffraction and Cyclic Voltammetry. The results showed that the carbon support Vulcan XC-72R, is more porous than the Black Pearls 2000 and both have approximately, the same average particle size. Voltammetric analysis showed that the nanocomposite Ni(II)(PAN)₂ presented lower separation between the anodic and cathodic peak potential (ΔE_p), for the pair Ni²⁺ / Ni³⁺, than the Ni(II)(PAN)₂, however Ni(II)(PAN)₂ presented less current density, for this redox couple. The electrocatalytic activity of the two nanocomposites through ethanol oxidation was evaluated by the techniques cyclic voltammetry and chronoamperometry. For the cyclic voltammetric study, Ni(II)(PAN)₂/(BP) presented a maximum oxidation for the ethanol at 0.5 V while Ni(II)(PAN)₂/(VC) showed a maximum oxidation at 0.6 V, in sodium hydroxide solution 1 mol L⁻¹ with a concentration of 0.137 mol L⁻¹ ethanol. Considering the current densities.

Keywords: Vulcan XC-72R. Black Pearls 2000. Nanocomposite. Thermal Treatment. Ethanol.

LISTA DE SIGLAS

PEMFC	– Célula a combustível de membrana trocadora de prótons
DAFCs	– Células a combustível de álcool direto
ROE	– Reação de oxidação de etanol
ROM	– Reação de oxidação de metanol
RRO	– Reação de redução de oxigênio
CNT	– Nanotubo de carbono
SWCNT	– Nanotubo de carbono de paredes simples
MWCNT	– Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
PG	– Grafite pirolítico
PAN	– 1,2-(piridilazo)-2-naftol
CV	– Voltametria Cíclica
BP	– Black Pearls 2000
VC	– Vulcan XC-72R
BSE	– Elétrons retroespalhados
MET	– Microscopia Eletrônica de Transmissão
DRX	– Difração de Raios-X
EIS	– Espectroscopia de impedância eletroquímica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas da grafite, diamante, fulerenos e nanotubos.	2
Figura 2 - Espectro de infravermelho, a) ligante PAN e b) complexo metálico $[\text{Ni(II)(PAN)}_2]$	20
Figura 3 – Micrografias (MET), a) $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ e c) $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ e gráficos de distribuição do tamanho das partículas dos nanocompósitos, b) $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ e d) $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$	24
Figura 4 – Micrografias (MET) da determinação de níquel nos nanomateriais - (a) imagens geradas por elétrons secundários; (b) imagens geradas por elétrons retroespalhados para $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$; (c) imagens geradas por elétrons secundários e (d) imagens geradas por elétrons retroespalhados para $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$	26
Figura 5 - Difrátogramas de Raios-X dos nanocompósitos a) $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ e b) $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$	27
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 e 0,08 V s^{-1}) dos eletrodos de pasta dos nanocompósitos em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, (a) $\text{Ni(PAN)}_2/\text{BP}$; (b) $\text{Ni(PAN)}_2/\text{VC}$. As figuras inseridas mostram as relações de linearidade das densidades de corrente de picos versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. Condições: Hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , pH 14, $E_i = 0,0\text{V}$ $E_f = 0,65\text{V}$	29
Figura 7 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta dos nanocompósitos, em uma solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, a) $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ e d) $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ em diferentes valores de pH : (12,0; 12,5; 13,0; 13,5 e 14), $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. b) e e) gráficos de E^0 vs pH ; c) e f) gráficos de I_p VS pH.	33
Figura 8 - Voltamogramas cíclicos dos nanomateriais Black Pearls 2000, BP (a) e Vulcan XC-72, VC (b), em solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência (1) e presença (2) de etanol; (3): Resposta do compósito $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ na ausência de etanol; (4) Resposta do compósito $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{B}$ e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ na presença de etanol. Condições: Hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , pH 14, $E_i = 0,0\text{V}$ $E_f = 0,65\text{V}$, $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$	35
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos para os nanocompósitos $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ (a) e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ (b), referentes a oxidação de etanol, em uma solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ Concentrações de etanol: 0,034; 0,051; 0,068; 0,085; 0,1; 0,12 e 0,137 mol L^{-1} . As figuras inseridas mostram a correspondente curva analítica da densidade decorrente de pico versus a concentração de etanol. Condições: Hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , pH 14, $E_i = 0,0\text{V}$ $E_f = 0,65\text{V}$, $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$	37
Figura 10 – Curvas cronoamperométricas de etanol sobre os nanocompósitos $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ (a) e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ (b) em uma solução de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 14. Potenciais: (a) 0,4; 0,45 e 0,5 V e (b) 0,4; 0,5 e 0,6 V; [etanol] 0,051 mol L^{-1} . As figuras inseridas mostram os gráficos correspondentes às densidades de corrente versus potencial, no tempo de 100s.	41

- Figura 11** – Curvas cronoamperométricas da oxidação de etanol, sobre os nanocompósitos Ni(II)(PAN)₂/BP (a) e Ni(II)(PAN)₂/VC (b) Condições: Meio eletrolítico: NaOH 1 mol L⁻¹; pH 14 em diferentes concentrações de etanol: (0,017; 0.034; 0.051; 0.068; 0.085; 0.1; 0.12 e 0.137 mol L⁻¹). As figuras inseridas mostram as curvas analíticas, correspondentes, as densidades de corrente versus a concentração de etanol. 43
- Figura 12** – Micrografias (MET) do nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC a 25°C (a), e NiO/VC formado nas temperaturas de 500°C (b), 600°C (c) e 700°C (d). 45
- Figura 13** - Gráficos de distribuição do tamanho das partículas do suporte VC tratado termicamente, a) 25°C, b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C. 46
- Figura 14** – Micrografias (MET) da determinação do níquel no nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC a) 25°C e no nanocompósito NiO/VC geradas por elétrons secundários, nas seguintes temperaturas: b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C. 47
- Figura 15** – Micrografias (MET) da determinação de níquel no nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC a) 25°C e no nanocompósito NiO/VC geradas por elétrons retroespalhado, nas seguintes temperaturas: b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C. 48
- Figura 16** - Difratogramas de Raios-X do nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC nas seguintes temperaturas: a) 25°C, b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C 49
- Figura 17** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta do nanocompósito Ni(PAN)₂/VC tratado termicamente, em solução de NaOH 1 mol L⁻¹, em diferentes velocidades de varredura 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 e 0,08 V s⁻¹, a) 25°C, b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C. As figuras inseridas mostram as relações de linearidade das densidades de corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade. 51
- Figura 18** - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol, em uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹, do Ni(II)(PAN)₂/VC em diferentes temperaturas: a) 25°C, b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C. Nas seguintes concentrações de etanol: (0,017; 0,034; 0,051; 0,068; 0,085; 0,1; 0,12 e 0,137 mol L⁻¹) velocidade de varredura 0,01 V s⁻¹. As figuras inseridas mostram a relação linear entre as densidades de corrente de pico versus a concentração de etanol. 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para Ni(II)(PAN) ₂ /BP.....	30
Tabela 2 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para Ni(II)(PAN) ₂ /VC.....	31
Tabela 3 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e potenciais de pico anódico para oxidação eletroquímica de etanol sobre nanocompósitos Ni(II)(PAN) ₂ /BP e Ni(II)(PAN) ₂ /VC.....	39
Tabela 4 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para Ni(II)(PAN) ₂ /VC a 25 °C.....	52
Tabela 5 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para NiO/VC a 500 °C.	53
Tabela 6 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para NiO/VC a 600 °C.	54
Tabela 7 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para NiO/VC a 700 °C.	55
Tabela 8 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e potenciais de pico anódico para oxidação eletroquímica de etanol sobre nanocompósitos Ni(II)(PAN) ₂ /VC a 25 °C e NiO/VC a 500 °C.	58

SUMÁRIO

	RESUMO	i
	ABSTRACT	ii
	LISTA DE SIGLAS	iii
	LISTA DE FIGURAS	iv
	LISTA DE TABELAS	v
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Oxidação de metanol e etanol.....	4
1.2	Métodos de Caracterização	5
1.2.1	Espectroscopia de Infravermelho.....	5
1.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	6
1.2.3	Difração de raios-X (DRX).....	7
1.2.4	Voltametria cíclica	8
1.2.5	Cronoamperometria	9
2	REVISÃO DA LITERATURA	10
2.1	Materiais para oxidação de etanol e metanol.....	10
2.2	Substratos de carbono	11
2.3	Tratamento térmico	12
3	OBJETIVOS	15
3.1	Geral	15
3.2	Específicos.....	15
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	16
4.1	Equipamentos e materiais.....	16
4.2	Reagentes e Soluções	17
4.3	Avaliação da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de pasta dos nanomateriais de carbono: Black Pearls 2000 e Vulcan XC-72R	17
4.4	Preparo do Complexo e do Nanocompósito.....	18
4.5	Tratamento térmico	19
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
5.1	Caracterização do Complexo Ni(II)(PAN) ₂	20
5.1.1	Espectroscopia de Infravermelho.....	20

5.2	Caracterização Superficial e Química dos Nanocompósitos.....	22
5.2.1	Microscopia eletrônica de transmissão	22
5.2.2	Difração de Raios-X	26
5.3	Propriedades eletroquímicas dos nanocompósitos Ni(PAN) ₂ /BP e Ni(PAN) ₂ /VC.....	27
5.4	Propriedades eletrocatalíticas dos nanocompósitos para oxidação de etanol	34
5.5	Efeito do tratamento térmico na atividade eletrocatalítica dos compósitos a base do complexo Ni(PAN) ₂	44
6	CONCLUSÕES	61
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

O estudo de materiais cujo tamanho das partículas se encontram na faixa dos nanômetros (chamados de nanomateriais) ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área do conhecimento, hoje reconhecida como “Nanociência e Nanotecnologia” [1]. Desde a década de 1980, uma fração considerável da pesquisa em nanociência esteve associada à descoberta, caracterização e funcionalização de nanomateriais de carbono. Como fatos relevantes nesta área devem ser citados a descoberta dos fulerenos, em 1985 [2]; a descoberta dos nanotubos, em 1991 [3]; a produção do grafeno, em 2004 [4]; e das nanofitas de grafeno, em 2008 [5]. Os nanomateriais de carbono têm sido os protótipos para o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia devido, sobretudo, a riqueza de suas variadas propriedades estruturais e eletrônicas.

Pode-se definir nanomateriais como sendo materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades. Só existe um nanomaterial se existir uma propriedade que se manifesta exclusivamente devido ao tamanho reduzido, e esta propriedade é diferente do material massivo. Da mesma forma, não basta um material ter dimensões nanométricas para ser considerado um nanomaterial [1].

Um dos principais fatores que faz com que os nanomateriais sejam significativamente diferentes de outros materiais é o aumento relativo da superfície de contato. O fato de que inúmeras reações químicas possam ocorrer na superfície das partículas implica que uma dada massa de material nanoparticulado será muito mais reativa que a mesma massa de material feito com partículas grandes, o que pode afetar os comportamentos óptico, elétrico e magnético dos materiais [6].

As duas formas de carbono elementares mais conhecidas são a grafite e o diamante, dois materiais que possuem características bastante distintas. Na grafite, os átomos de carbono surgem numa estrutura trigonal apresentando uma estrutura de folhas de grafenos empilhadas, os elétrons fracamente ligados entre os

Introdução

planos adjacentes faz com que a grafite seja condutora de eletricidade [7]. O diamante é constituído a partir de átomos de carbono com hibridização do tipo sp^3 , com os quatro elétrons de valência igualmente distribuídos pelos orbitais. A estrutura do diamante é tetraédrica, ao contrário dos materiais do tipo grafite, a inexistência de elétrons fracamente ligados torna os alótropos do tipo diamante um material isolante [7]. A Figura 1 mostra algumas estruturas de materiais de carbono.

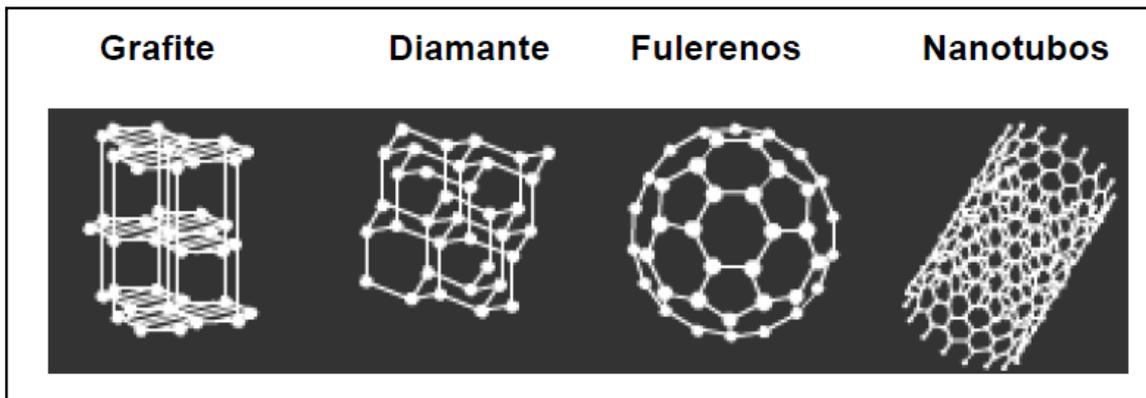


Figura 1 - Estruturas da grafite, diamante, fulerenos e nanotubos.

Os fulerenos são moléculas altamente estáveis constituídas por átomos de carbono, com hibridização sp^2 , onde a forma mais estável é o C_{60} . A estabilidade deste material se deve à sua estrutura simétrica que consiste de um icosaedro regular truncado, onde os átomos de carbono estão distribuídos em 12 pentágonos e 20 hexágonos, formando uma espécie de bola de futebol. Os nanotubos de carbono (CNT – *carbon nanotubes*) são formados por arranjos hexagonais de carbono que originam pequenos cilindros, usualmente com diâmetro de poucos ângstrons (Å) a algumas dezenas de nanômetros (nm) enquanto que o comprimento pode variar de várias centenas de nm a vários micrômetros (μm) [8,9]. Do ponto de vista estrutural, os CNT podem ser classificados em nanotubos de parede simples (SWCNT – *single walled carbon nanotubes*) e os de paredes múltiplas (MWCNT – *multi-walled carbon nanotubes*). Os primeiros são constituídos apenas por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma formando um tubo cilíndrico de diâmetro da ordem de 0,2 nm a 2,0 nm enquanto que os MWCNT envolvem múltiplas folhas de grafeno

Introdução

enroladas de forma concêntrica, cujo diâmetro coaxial varia entre 2 nm a 100 nm, com uma distância entre camadas de 0,34 a 0,36 nm [8,10].

Uma variedade de carbonos amorfos, tais como os negros carbono e carbonos ativos estão disponíveis. Estes carbonos amorfos geralmente possuem elevada área superficial, alta porosidade e pequeno tamanho de partícula. Negros de carbono, por exemplo, estão disponíveis com áreas de superfície que são $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de partículas $< 50 \text{ nm}$, e densidade muito menor que o valor teórico para grafite ($2,25 \text{ g/cm}^3$). Além disso, a morfologia dos negros de carbono pode assemelhar-se a esferas de diâmetro de cerca de 250 nm ou a um aglomerado de partículas de carbono fundido com diâmetro $< 50 \text{ nm}$. Carbonos ativos são tipicamente carbonos granulados que são produzidos por carbonização de materiais tais como madeira (carvão vegetal). O carbono resultante é ativado por tratamento com gases (ativação de vapor) ou processamento químico. O produto final é um material de carbono com elevada área superficial ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e microporos extensos (tamanho dos poros $< 2 \text{ nm}$). É esta microporosidade que contribui para as propriedades de alta adsorção, e é desejável para aplicações como a remoção de espécies orgânicas e inorgânicas indesejadas na água, eliminação de gases nocivos no ar (por exemplo, em máscaras de gás) [11].

Materiais de carbono têm muitas propriedades desejáveis que têm atraído a sua utilização em eletrodos e outros componentes como baterias para celulares. Os materiais de carbono têm importância como aditivo para aumentar a condutividade eletrônica dos eletrodos positivos e negativos. Em aplicações de outros eletrodos, materiais de carbono servem como eletrocatalisador para reações eletroquímicas e/ou substrato sobre o qual um eletrocatalisador está localizado. Além disso, esses materiais são fabricados em estruturas sólidas que servem como separador bipolar ou coletor de corrente. Claramente, o carbono é um material importante para baterias de eletrólitos aquosos. As características atrativas do carbono em aplicações eletroquímicas são a sua alta condutividade elétrica, estabilidade química e baixo custo. Estas características são importantes para a aceitação generalizada de materiais de carbono na área da eletroquímica [11].

Os nanomateriais baseados em carbono, como os negros de fumo (*carbon black*), fulerenos, nanotubos de carbono de parede simples ou múltipla, nanopartículas de carbono e nanofibras, são atualmente os mais atrativos devido a suas diferentes formas [12].

1.1 Oxidação de metanol e etanol

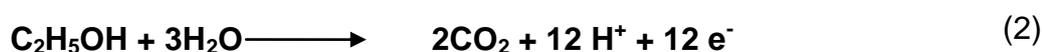
Uma célula combustível convencional é constituída, basicamente, de uma bateria em que é consumido um combustível e é liberada energia, onde os reagentes típicos são o hidrogênio e o oxigênio. O hidrogênio é fornecido do lado do anodo e o oxigênio no lado do catodo.

Nos últimos anos tem surgido um interesse crescente quanto ao desenvolvimento de células utilizando álcool como combustível. Alcoóis como metanol, etanol, propanol e etileno glicol têm sido considerados como possíveis combustíveis para utilização em células a álcool indiretas e diretas, tendo o metanol e etanol destaques no desenvolvimento das pesquisas. Na célula indireta, o álcool é utilizado como reagente para produzir o H₂ em um reator separado da célula combustível [13, 14]. Na forma direta, o combustível (álcool) é inserido diretamente no anodo da célula, o qual por meio de reações de oxidação produz elétrons e prótons H⁺ necessários ao funcionamento da célula [13,14].

A reação de oxidação do metanol, Eq. 1, desperta interesse em relação à sua aplicação tecnológica, e tem sido objeto de estudo de diversos autores, [13, 15-17]. Apesar do entendimento do mecanismo da reação e da certeza da presença de diversos intermediários no resultado da oxidação do metanol ser um consenso entre os pesquisadores, o mecanismo pelo qual a oxidação ocorre ainda é um fato não totalmente esclarecido [18].



O etanol tem sido alvo de constantes pesquisas para a sua utilização em células a combustível devido à sua elevada densidade energética [19,20]. Outros fatores atrativos são a facilidade de produção e a baixa toxicidade quando comparadas a outros alcoóis, como por exemplo, o metanol. A molécula de etanol é a menor dentre os alcoóis a possuir uma ligação carbono-carbono [21]. A estabilidade desta ligação C-C faz com que a completa oxidação de etanol, Eq. 2, seja um dos grandes desafios atuais da eletrocatalise [21].



1.2 Métodos de Caracterização

1.2.1 *Espectroscopia de Infravermelho*

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética pode ser dividida em diferentes regiões de energia que correspondem a diferentes técnicas espectroscópicas. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a das micro-ondas. A porção de maior utilidade para a química apresenta números de onda situados entre 400 e 4.000 cm^{-1} , sendo conhecida como infravermelho médio. As regiões do infravermelho próximo (entre 4.000 cm^{-1} e o visível) e do infravermelho distante (entre as micro-ondas e 400 cm^{-1}) também são importantes em muitas aplicações [22].

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 100 a 10.000 cm^{-1} converte-se, quando absorvida por uma molécula, em energia de vibração molecular. O processo é quantizado e o espectro vibracional aparece como uma série de bandas em vez de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. O

comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos [23].

Caracteristicamente, as posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de onda ou em comprimento de onda. A aparência do espectro muda quando a escala é linear em número de onda ou linear em comprimento de onda. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é, $A = \log_{10}(1/T)$. Termos semi-quantitativos como forte, médio e fraco são usados para indicar as intensidades [23].

1.2.2 **Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

Seu princípio básico de funcionamento consiste na incidência de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas as quais irão controlar o feixe de densidade de corrente uniforme, que irá interagir fortemente com os átomos de uma fina camada da amostra, [24]. Então, o sinal nesta técnica é obtido pelos elétrons que sofreram e também pelos que não sofreram deflexão ao penetrarem na amostra. Acompanhando este sinal há uma magnificação da informação espacial do sinal. Esta notável ampliação é facilitada pelo pequeno comprimento de onda dos elétrons incidentes e é a chave para aptidões únicas associadas à técnica de MET [25]. Deste modo, esta é uma técnica estabelecida para visualização de estrutura cristalina e microestrutura de um determinado material sendo utilizada para uma ampla variedade de materiais.

Nesta técnica, a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura de um material, onde pode haver uma diferença relacionada ao observado numa superfície. As imagens formadas apresentarão contrastes de

diferentes origens, como a partir da diferença de espessura, diferença de densidade ou do coeficiente de absorção dos elétrons [24].

1.2.3 **Difração de raios-X (DRX)**

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) é muito importante para o entendimento das propriedades físicas dos metais, materiais poliméricos e outros sólidos. Este método fornece um meio conveniente e prático de identificação qualitativa para a verificação da cristalinidade e estrutura do material [26].

Esta técnica resulta de um processo em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos, dos diversos tipos de materiais, sem mudança de comprimento de onda, conhecido por espalhamento de Bragg. Os átomos são excitados pela influência dos raios-X, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas com a mesma frequência e comprimento de onda dos raios-X incidentes. Assim, o elétron espalha o feixe incidente e as ondas dispersas pelos diversos elétrons do átomo se combinam, sendo que a intensidade da radiação espalhada vai depender do número de elétrons no átomo. Quando um feixe de raios-X atinge um conjunto de átomos, como por exemplo, uma estrutura cristalina, cada átomo espalha raios-X. Então, podemos dizer que o átomo difrata a radiação porque os elétrons estão distribuídos em todo o seu volume, devido a isso a intensidade varia com a direção. Logo, a combinação das ondas dispersas irá resultar na formação de um padrão de difração, ou seja, a intensidade de radiação espalhada pelos diferentes ângulos, que é característico do arranjo de átomos, sendo esta a base desta técnica [25].

Esta técnica, bastante utilizada para materiais cerâmicos e metálicos, permite a verificação das fases presentes nos materiais. As condições para que ocorra a difração de raios-X, considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, vai depender da diferença do caminho percorrido pelos raios-X e do comprimento de onda da radiação incidente, expressa pela Lei de Bragg Eq. 3:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

na qual λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a ordem de difração e é indicado por um número inteiro, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina, chamados de Índices de Miller e θ o ângulo de incidência dos raios-X, os quais são medidos entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

As intensidades difratadas são diferentes para os vários planos cristalinos, pois depende do número de elétrons no átomo, os quais estão distribuídos no espaço de forma que os diversos planos da estrutura cristalina possuam diferentes densidades de átomos ou elétrons.

Compostos cristalinos apresentam padrão difratométrico distintos, que permite a sua identificação. O padrão difratométrico é então observado como uma coletânea de perfis de refração (difração) individuais ou em picos difratados, cada qual com sua altura de pico, posição angular, área integrada, cauda e largura que decaem gradativamente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. Portanto, as informações obtidas de cada pico são a intensidade, posição angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o perfil.

1.2.4 **Voltametria cíclica**

A voltametria cíclica (*Cyclic Voltammetry*, CV) é muito utilizada como técnica exploratória do comportamento de compostos eletroativos e do mecanismo de oxidação e redução. Permite diagnosticar a reversibilidade de sistemas, assim como detectar a presença de passos químicos associados à transferência de carga e verificar a ocorrência de adsorção do reagente ou produtos nos eletrodos [27,28].

Na voltametria cíclica, o potencial aplicado tem a forma de uma onda triangular, a varredura é feita em duas direções. O potencial aplicado varia de forma linear a uma velocidade de varredura constante, $v = dE/dt$ entre um potencial inicial,

E_i , e um potencial E_f , escolhidos previamente. Após ser atingindo um determinado tempo, t , do início da varredura.

1.2.5 **Cronoamperometria**

A cronoamperometria (CA – *Chronoamperometry*) é uma técnica em que se aplica um degrau de potencial ao eletrodo de trabalho e é registrada a resposta de corrente em função do tempo [27,29].

Na cronoamperometria, varia-se o potencial do eletrodo de trabalho, potencial onde não ocorre a reação faradáica, até um valor de potencial, E , onde na superfície do eletrodo ocorre a reação de transferência de carga das espécies eletroativas. Este potencial E pode ser mantido até ao final da experiência, ou no caso de um experimento de cronoamperometria de degrau duplo de potencial, um valor E pode ser obtido por nova aplicação de um degrau de potencial após ter decorrido um tempo t da aplicação de potencial inicial.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais para oxidação de etanol e metanol

Pt e ligas à base de Pt são os materiais de ânodo mais ativos [29-32] para a oxidação de alcoóis, principalmente metanol e etanol em células combustíveis de álcool direto em meio ácido (DAFCs). No entanto, esses materiais são muito caros e sofrem desativação por produtos intermediários, particularmente CO formado durante a oxidação [33]. Devido a esses inconvenientes têm-se desenvolvido estudos com o propósito de sintetizar catalisadores que apresentem menor custo e maior estabilidade frente aos produtos oriundos da oxidação destes alcoóis. O níquel, metal relativamente barato, tem demonstrado estabilidade a longo prazo em soluções alcalinas [34, 35], portanto, mostra-se um candidato a catalisador útil para a eletro-oxidação de metanol e etanol em meio alcalino [35, 36-38]. Complexos formados a partir de sais de níquel e ligantes orgânicos são uma importante classe de eletrocatalisadores baratos e que apresentam estabilidade em meio alcalino para a oxidação de alcoóis. Certos complexos de níquel como Dimetilglioxima [39] e Níquel(II)-baicaleína [40], foram sintetizados para serem mais eficientes na oxidação de metanol e etanol com baixo potencial.

Recentemente, Singh *et al.* [33, 41-43] sintetizaram filmes de compósitos nanoestruturados para reação de oxidação de etanol (ROE) a base de Pd e Ni e compararam com eletrodo de Pd puro, os resultados mostram que a adição de Ni ao eletrodo de Pd aumenta a atividade eletrocatalítica quando comparado com o eletrodo de Pd puro. Anindita *et al.* [44], também prepararam filmes de nanocompósitos ternário a base Pd, Ru e nanocarbono C para reação de oxidação de etanol (ROE). Os resultados mostraram que a introdução do Ru ao eletrodo compósito de Pd-20%C aumenta muito a atividade eletrocatalítica.

Outra tentativa de baratear e melhorar a atividade dos catalisadores a base de Pt tem sido a mistura deste metal nobre com outros metais, óxidos e

materiais de carbono. Hao Li *et al.* [45] prepararam um catalisador de Pt-RuCo suportado em carbono para oxidação de etanol. O catalisador Pt-RuCo / C encontrado mostrou bom desempenho catalítico, longa durabilidade e alta tolerância a CO. Assim como Hao Li *et al.*, Bonesi *et al.* [46] sintetizaram catalisadores de Pt-Sn-Ni e Pt-Sn suportados em carbono com potencial para aplicação em célula combustível de etanol direto (DEFC). A atividade catalítica do catalisador Pt-Sn-Ni/VC foi maior do que a do catalisador Pt-Sn/VC. Qi-Zhong Jiang *et al.* [47] também prepararam um eletrocatalisador com baixo teor de Pt (5%) Pt-Ni-TiO₂ nanotubo suportado em carbono. Os resultados mostraram que 5%Pt-10%Ni-10%TiO₂ nanotubo suportados em Vulcan XC-72R é melhor do que o eletrocatalisador comercial 20%Pt/C para eletro-oxidação de metanol em célula combustível de metanol direto (DMFC).

Os resultados dos trabalhos apresentados na literatura estudada mostram que é possível sintetizar catalisadores com maior estabilidade, atividade e com preços relativamente mais baixos que os catalisadores de Pt utilizados comercialmente.

2.2 Substratos de carbono

Outro fator importante que auxilia na atividade eletrocatalítica, estabilidade e utilização do catalisador é o tipo de suporte utilizado. Materiais de carbono são as melhores escolhas de suporte para o eletrocatalisador devido à sua grande área superficial específica, forte resistência a corrosão e baixo preço. O material de carbono mais utilizado é o Vulcan XC-72R. Outros materiais de carbono comerciais Black Pearls 2000, Acetileno Black e Ktjen Black também têm sido estudados [48].

Um suporte de carbono ideal deve possuir simultaneamente elevada área superficial específica, boa condutividade elétrica, tamanho adequado de poros e boa resistência a corrosão e pode suportar os grupos funcionais da superfície

necessários para garantir que as reações ocorram continuamente e que os eletrocatalisadores tenham uma vida útil mais longa. Especificamente, a carga do metal do eletrocatalisador não deve ultrapassar 40%, exigindo que o suporte de carbono tenha uma grande área superficial específica para uma boa dispersão dos componentes ativos e uma alta atividade e boa estabilidade para os catalisadores [48].

Nesse sentido, é importante um estudo detalhado sobre os diferentes tipos de materiais de carbono utilizados como suporte, recentemente Nicolas Keller *et al.* [49] sintetizaram nanofibras de carbono com diâmetro de 40 nm que foi utilizado como suporte para catalisador de TiO_2 , para aplicação em fotocatalise. O catalisador mostrou-se altamente estável sob radiação UV. Já Jean-Mario Nhut *et al.* [50] utilizaram nanotubos de carbono mesoporosos de paredes múltiplas (MWNTs) com um diâmetro médio interno de cerca de 50 nm, com sucesso como suporte de catalisador unidimensional na oxidação seletiva do H_2S a enxofre elementar. Enquanto que Nathalie Job *et al.* [51] prepararam xerogéis de carbono com diferentes texturas de poros e utilizou-os como suporte de catalisadores de Pt em cátodos de células combustíveis do tipo PEM, obtendo bons resultados. Guoxiong Wang *et al.* [52] utilizaram negros de fumo vulcan XC-72R, Ketjen Black e Black Pearls 2000 como aditivo, no catalisador de Pt usado como catodo para investigar o desempenho na célula combustível de metanol direto (DMFC).

Os trabalhos aqui apresentados mostram que os variados tipos de materiais de carbono utilizados como suportes são de grande importância para a estabilidade e atividade do catalisador.

2.3 Tratamento térmico

Além do tipo de metal e do suporte utilizado, outro fator que influencia na atividade e na estabilidade do catalisador é o tratamento térmico. Quanto a reação de redução de oxigênio (RRO), a síntese do catalisador e o tratamento térmico têm

sido reconhecido como um passo importante e, por vezes, necessários para a melhoria da atividade catalítica [53-58]. Muitas técnicas de tratamento térmico, como o forno tradicional (forno de aquecimento) [58,59], tratamento térmico por microondas [60-62], tratamento térmico por plasma [63-66], e spray por pirólise de ultra-som [67], têm sido aplicados para preparar eletrocatalisadores de célula combustível do tipo PEM. Entre estes, o forno de aquecimento tradicional (forno de aquecimento) é o mais utilizado. Em geral, o processo de tratamento térmico envolve o aquecimento do catalisador em uma atmosfera inerte (N_2 , Ar) ou redução em atmosfera de (H_2) na faixa de temperatura de 80-900° C durante 1-4 h [55,58].

O tratamento térmico ou ativação térmica para a síntese de catalisadores a base de Pt tem sido considerado um passo necessário, que tem um impacto significativo sobre o tamanho das partículas metálicas, distribuição de tamanho, morfologia da superfície das partículas, e dispersão dos metais com o suporte [68]. Os benefícios do tratamento térmico são para remover eventuais impurezas indesejáveis resultantes de etapas de preparação inicial, para permitir uma dispersão uniforme e estável de distribuição do metal no suporte, e, portanto, para melhorar a atividade eletrocatalítica na síntese do catalisador [55].

Quando os catalisadores a base de complexos metálicos são pirolisados em alta temperatura em atmosfera de argônio, a estrutura molecular do complexo é parcial ou completamente destruída, resultando em um catalisador com atividade catalítica e estabilidade muito melhor do que um catalisador não tratado. O tratamento térmico também pode afetar as propriedades fundamentais do catalisador e seu suporte de carbono, incluindo o nível de carga do catalisador sobre o suporte, o número de sítios catalíticos, as propriedades ácido-base do suporte, e a distribuição das partículas do catalisador no suporte [69].

Baseados nestes conhecimentos Watanabe *et al.* [70] analisaram a influência do tamanho dos cristalitos de Pt na atividade RRO e descobriram que o efeito do tamanho dos cristalitos foi menos importante do que as distâncias intercristalinas. Han *et al.* [68] realizaram tratamento térmico de catalisadores com 20% Pt / C utilizando várias temperaturas na faixa de 300-700 °C durante vários

Revisão da Literatura

períodos de tempo (3-9 h) em uma atmosfera da mistura de nitrogênio e hidrogênio. Eles observaram que o tamanho médio das partículas cresceram exponencialmente com a temperatura de aquecimento e de forma linear com o tempo de aquecimento. Ahmad N. Golikand *et al.* [71] preparou complexo Ni-DMG na superfície do eletrodo em diferentes temperaturas numa faixa de 110 – 180°C, e observou um aumento linear da corrente de pico da oxidação do metanol com o aumento da temperatura do forno até 160 °C.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Estudar superficial e quimicamente novos materiais eletródicos para oxidação eletroquímica de etanol em célula combustível do tipo PEMFC, empregando nanomateriais de carbono.

3.2 Específicos

Sintetizar e caracterizar superficialmente e quimicamente os nanomateriais eletródicos;

Estudar o comportamento dos eletrodos modificados, quimicamente, na presença e ausência do modificador, bem como investigar o comportamento do eletrodo modificado na presença e ausência do etanol;

Otimizar os efeitos, sobre os sinais eletrocatalíticos e analíticos, dos parâmetros experimentais (pH) e operacionais (potencial e velocidade de varredura);

Realizar tratamento térmico do nanomaterial que apresentar melhor resposta voltamétrica e cronoamperométrica para oxidação do etanol;

Caracterizar superficial e quimicamente o nanomaterial tratado termicamente.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Equipamentos e materiais

Para o tratamento térmico dos nanocompósitos, utilizou-se um forno, modelo 3000 vácuo da QUIMIS.

As medidas de infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X foram realizadas nos laboratórios da UNESP, dos Departamentos de Química Inorgânica (FT-IR) e Departamento de Físico-Química (MET e DRX).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer em pastilhas de KBr. Espectro de amostra foi realizado sob as seguintes condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 32 varreduras, com resolução de 2 cm^{-1} , na faixa de absorção de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. As amostras foram trituradas e diluídas sobre uma pastilha de KBr.

As imagens morfológicas dos nanocompósitos foram tiradas utilizando um microscópio eletrônico, modelo: JSM-7500F da Marca: JOEL.

A determinação do níquel nos nanocompósitos foi feita pelo método BSE utilizando um microscópio eletrônico, modelo: JSM-7500F da Marca: JOEL.

Os difratogramas foram registrados empregando um Difratorômetro de Raios-X modelo D-5000 da Siemens. As medidas foram realizadas em θ - 2θ a temperatura ambiente. Os dados de velocidade 2θ foram coletados a $0,05^\circ\text{ s}^{-1}$.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato modelo CV-50W da Bioanalytical Systems, empregando-se uma célula eletroquímica convencional de vidro, com compartimentos para eletrodo de trabalho: constituído de uma haste de cobre e um cilindro de seringa; eletrodo de referência: eletrodo de

Procedimentos Experimentais

prata, cloreto de prata (Ag/AgCl) saturado com KCl 3,0 mol L⁻¹; contra-eletrodo: um fio de platina (Pt) com comprimento de 4,0 cm.

4.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes usados foram de grau analítico ou de alta pureza. No preparo e na limpeza dos materiais de laboratório foi utilizada água destilada e purificada pelo processo de ultrapurificação através de um sistema NANOPURE (*Ultrapure Water System*), modelo D4741.

Os seguintes reagentes foram utilizados: NiSO₄·6H₂O (sulfato de níquel) Merck; 1-(2-pyridilazo)-2-naphtol (PAN) Merck; NaOH (hidróxido de sódio) Merck; Etanol, Merck; óleo mineral (nujol) Multi Lab; Ácido acético(CH₃COOH) Merck; ácido bórico (H₃BO₃) Merck; Ácido fosfórico (H₃PO₄) Merck; Perclorato de sódio (NaClO₄) Merck. Os negros de carbono Vulcan XC-72R e Black Pearls 2000 foram utilizados como recebidos da Companhia Cobat, foi fornecido pelo *Institute for Fuel Cell Innovation* (IFCI), Vancouver-CAN.

4.3 Avaliação da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de pasta dos nanomateriais de carbono: Black Pearls 2000 e Vulcan XC-72R

A área efetiva dos eletrodos de pasta dos nanomateriais de carbono (Black Pearls e Vulcan) foi determinada através de experimentos de voltametria cíclica utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto usando a, Eq. 4, de Randles-Sevcik :

$$I_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (4)$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, A (cm²) é a área do eletrodo, D (cm² s⁻¹) é o coeficiente de difusão e C* (mol cm⁻³) é a

Procedimentos Experimentais

concentração das espécies eletroativas na solução. Esta equação tem comportamento linear, ou seja, o de uma reta passando pela origem e com coeficiente angular dado pela expressão ($2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^*$).

Os valores encontrados para as áreas dos nanomateriais foram de 0,205 cm² para o Black Pearls 2000 e 0,265 cm² para o Vulcan XC-72R. Para o nanomaterial Vulcan XC-72R tratado termicamente a temperaturas de 500, 600 e 700°C o valor encontrado para a área foi de 0,26 cm².

4.4 Preparo do Complexo e do Nanocompósito

O catalisador foi preparado pela dissolução de 0,2531g de NiSO₄.6H₂O em água deionizada e dissolução de 0,4632g do PAN em acetona (na proporção 1-2 mol/mol), ambos foram misturados em um balão de 50 mL e este, completado com água deionizada, observou-se a formação de precipitado de cor marrom. Esta suspensão contendo o precipitado foi transferida para um béquer e levado para estufa, secou-se a 90°C por 12h.

Depois de seco, o complexo foi retirado e misturado aos dois suportes de carbono: o Black pearls 2000 e o Vulcan XC-72R. Com proporção de 30-70% (% m/m do complexo/carbono) pesou-se uma massa total de 0,02 mg. O método de mistura do complexo no suporte tem uma grande influência na dispersão deste pela superfície do material. O método utilizado consistiu na mistura sólido-sólido dos materiais que foram levados para um cadinho e macerados durante 10 minutos para obtenção de uma boa interação entre o catalisador e o suporte.

Após o material ser macerado, adicionou-se óleo mineral (nujol), para preparação da pasta. O eletrodo de pasta dos nanocompósitos de carbono foi utilizado para as medidas eletroquímicas.

4.5 Tratamento térmico

O efeito da temperatura na atividade eletrocatalítica foi investigado para o nanocompósito Ni(PAN)₂/Vulcan (devido ter apresentado maior densidade de corrente para oxidação de etanol nos testes voltamétricos), na proporção de 10% de níquel para 90% de Vulcan XC-72R. Este material foi tratado termicamente a temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C. Inicialmente, fez-se o vácuo com uma bomba a vácuo durante 10min. O aquecimento foi realizado em duas etapas: a primeira - consistiu da elevação da temperatura até 50 °C, em uma taxa de 10 °C min⁻¹ por 30 min; a segunda - consistiu da elevação da temperatura até 500, 600 e 700 °C, em uma taxa de 10 °C min⁻¹, por 120 min. O abaixamento da temperatura foi realizado de forma natural até a temperatura ambiente, e o material assim tratado foi armazenado em tubos de ensaio vedado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Complexo Ni(II)(PAN)₂

Após preparar o complexo, este foi caracterizado por um espectrofotômetro de infravermelho com série Bomen MB. Fez-se pastilhas do produto e do precursor contendo 1% de KBr (% em massa), os espectros foram medidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 50 varreduras acumulativas.

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 2, mostra os espectros de infravermelho do precursor 1-(2-piridilazo)-2-naftol e o produto de reação [Ni(II)(PAN)₂].

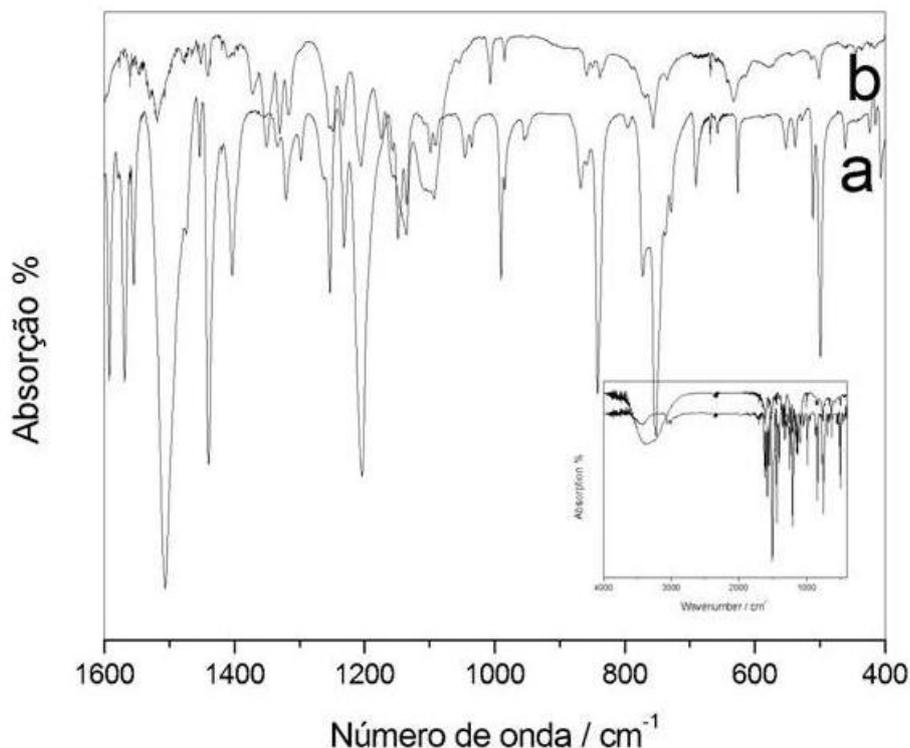


Figura 2 - Espectro de infravermelho, a) ligante PAN e b) complexo metálico [Ni(II)(PAN)₂].

Resultados e Discussões

A figura inserida mostra os espectros do ligante e do complexo na região de 400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} .

A estrutura [72] e a estequiometria $[\text{Ni(II)(PAN)}_2]$ [73], adotadas no presente trabalho, estão de acordo com a literatura, onde o metal se liga aos grupos: ArO- , N- da piridina e -N=N- , na razão estequiométrica (M:L) de 1:2. Serão analisadas as regiões nas quais surgem as bandas vibracionais referentes a esses grupos.

Uma diferença básica entre as bandas vibracionais dos espectros do ligante e do complexo está na diminuição de intensidade das bandas no espectro do complexo. Uma análise criteriosa feita com relação à banda que surge no comprimento de onda 3373 cm^{-1} correspondente ao grupo fenol, de acordo com a estrutura proposta na referência [69] alterações nessa banda devem ocorrer. Observando-se as bandas de vibração no comprimento de onda 3373 cm^{-1} , há aumento de intensidade e o desaparecimento de pequenas bandas, no espectro do complexo.

Outra região que merece atenção compreende as bandas que ocorrem entre os comprimentos de onda de $1600\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao grupamento piridina, a estrutura sugere uma ligação do metal com o N deste grupo, logo mudanças também são esperadas entre os dois espectros nessa região. A piridina mostra quatro bandas nessa região nos comprimentos de onda 1298 ; 1321 ; 1334 ; 1355 cm^{-1} para o ligante. Nessa mesma região as mudanças observadas mostram-se na diminuição e desaparecimentos de muitas bandas, persistindo as quatro bandas mencionadas anteriormente as mesmas tiveram aumento de intensidade e deslocamento de comprimento de onda para 1316 ; 1330 ; 1350 ; 1373 cm^{-1} . O grupo -N=N- não apresenta bandas no IR, impossibilitando uma análise mais detalhada desse grupo.

As outras duas regiões que foram sugeridas para as ligações com o metal apresentaram uma característica em comum, que foi o desaparecimento de algumas bandas e o aumento de intensidade das bandas correspondentes aos grupos que se ligam ao metal. Esta característica mostra-se presente nos seguintes

comprimentos de onda 1093; 1099 cm^{-1} e 1136; 1148 cm^{-1} para o ligante, já para o complexo estas quatro bandas se transformam em duas bandas largas e com maior intensidade nos comprimentos de onda 1093 e 1136 cm^{-1} .

As alterações observadas nos espectros mostram que a síntese do complexo ocorreu de forma eficiente e está de acordo com os resultados obtidos Piortr [73] para espectros vibracionais de complexos formados pelo ligante PAN.

5.2 **Caracterização Superficial e Química dos Nanocompósitos**

A caracterização dos nanocompósitos é de vital importância para se ter conhecimento de suas características e propriedades e prever possíveis desempenhos dos mesmos. No presente trabalho a caracterização dos nanocompósitos de $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ foi feita pelas seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução, Difração de Raios-X e Voltametria Cíclica.

5.2.1 **Microscopia eletrônica de transmissão**

A Figura 3 ilustra as morfologias observadas nas fotos de micrografia. Ambos os negros de carbono apresentam partículas com formas esféricas ou com tendência a esta forma.

Para o nanomaterial Vulcan XC-72R (figura 3c), vê-se claramente, um material cheio de cavidades. Estas cavidades podem ser um importante fator para o suporte catalítico, fator este que, possivelmente, contribuiria para uma melhor distribuição do complexo no suporte, tanto externamente (superfície) quanto internamente. Por outro lado, estas cavidades estariam também intimamente relacionada com uma melhor difusão do etanol no nanocompósito, permitindo que uma maior percentagem do etanol seja oxidado por área do nanomaterial.

Resultados e Discussões

A Figura 3a mostra a imagem do Black Pearls 2000, pode-se ver um material com características mais compactadas, e com menos espaços livres em sua estrutura. A morfologia apresentada pelo Black Pearls 2000 mostra-se bem distinta da apresentada pelo Vulcan XC-72R. Provavelmente em termos de densidade de corrente o nanocompósito $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ apresenta melhor resposta que o $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ devido as características do suporte.

Na Figura 3, pode ser visto também a distribuição granulométrica dos nanocompósitos, que mostra uma ampla faixa do tamanho das partículas, com tamanhos que variam de 10 a 80 nm e com média em torno de 33,32 e 34,09 nm para $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ (Figura 3b) e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ (Figura 3d), respectivamente. Assim, o tamanho das partículas do suporte, não seria um uma propriedade que influenciaria em uma possível diferença na distribuição das partículas do catalisador sobre a superfície do material. Neste caso, a dispersão do catalisador estaria associada a morfologia de cada nanomaterial de carbono, já que método utilizado para incorporação do complexo aos suportes foi o mesmo.

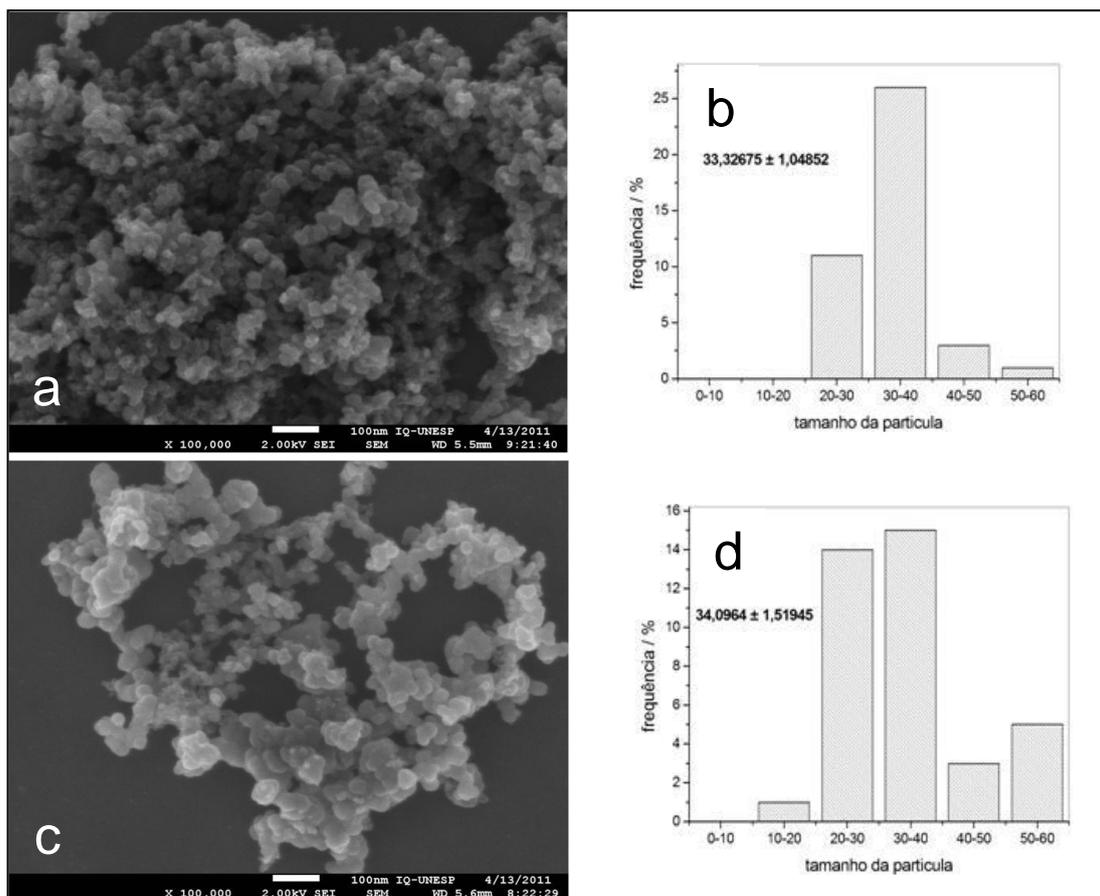


Figura 3 – Micrografias (MET), a) Ni(II)(PAN)₂/BP e c) Ni(II)(PAN)₂/VC e gráficos de distribuição do tamanho das partículas dos nanocompósitos, b) Ni(II)(PAN)₂/BP e d) Ni(II)(PAN)₂/VC.

A determinação qualitativa do níquel nos nanocompósitos de carbono, estudados, foi realizada pelo método BSE (*backscattering electron*), que consiste na comparação das imagens geradas por elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Várias micrografias foram obtidas das amostras analisadas, mas somente duas imagens para cada amostra foram escolhidas para esta discussão.

As Figuras 4a e 4c mostram micrografias geradas por elétrons secundários para Ni(II)(PAN)₂/BP e Ni(II)(PAN)₂/VC, respectivamente, estes elétrons são de baixa energia, (< 50 kV). Estas micrografias não permitem que seja feita uma distinção entre os átomos presentes nas amostras devido à densidade eletrônica. São observadas regiões com tonalidades mais claras e outras mais escuras, cujo realce de claridade não está relacionado com átomos que possuam maior ou menor densidade eletrônica. Entretanto, considerando a distância, as partículas mais claras

Resultados e Discussões

estão acima das mais escuras. Estas micrografias formadas por elétrons secundários podem ser usadas para que se faça uma comparação com as imagens geradas pelos elétrons retroespalhados.

As Figuras 4b e 4d, mostram micrografias geradas dos nanomateriais Ni(II)(PAN)₂/BP e Ni(II)(PAN)₂/VC respectivamente, e envolvem elétrons de alta energia (> 50 kV), retroespalhados. Isto se deve, à interação elástica com a superfície do material. Estas micrografias permitem diferenciar, átomos que possuem diferenças apreciáveis em termos de densidade eletrônica, baseado na diferença da intensidade de claridade. No presente estudo, os dois elementos principais a serem diferenciados são carbono e níquel, já que carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre apresentam densidade eletrônica próximas.

O níquel foi encontrado apenas no suporte de carbono Vulcan XC-72R, e em diversas regiões da amostra foi encontrado níquel, sugerindo uma boa distribuição do metal no suporte. Entretanto, em várias regiões investigadas no suporte Black Pearls 2000 o níquel não foi encontrado, concluindo que o complexo provavelmente esteja concentrado em uma determinada região da área do suporte. Este resultado, não está de acordo com o resultado obtido das morfologias do suporte Black Pearls 2000 que sugerem que o complexo estaria em sua totalidade na superfície externa.

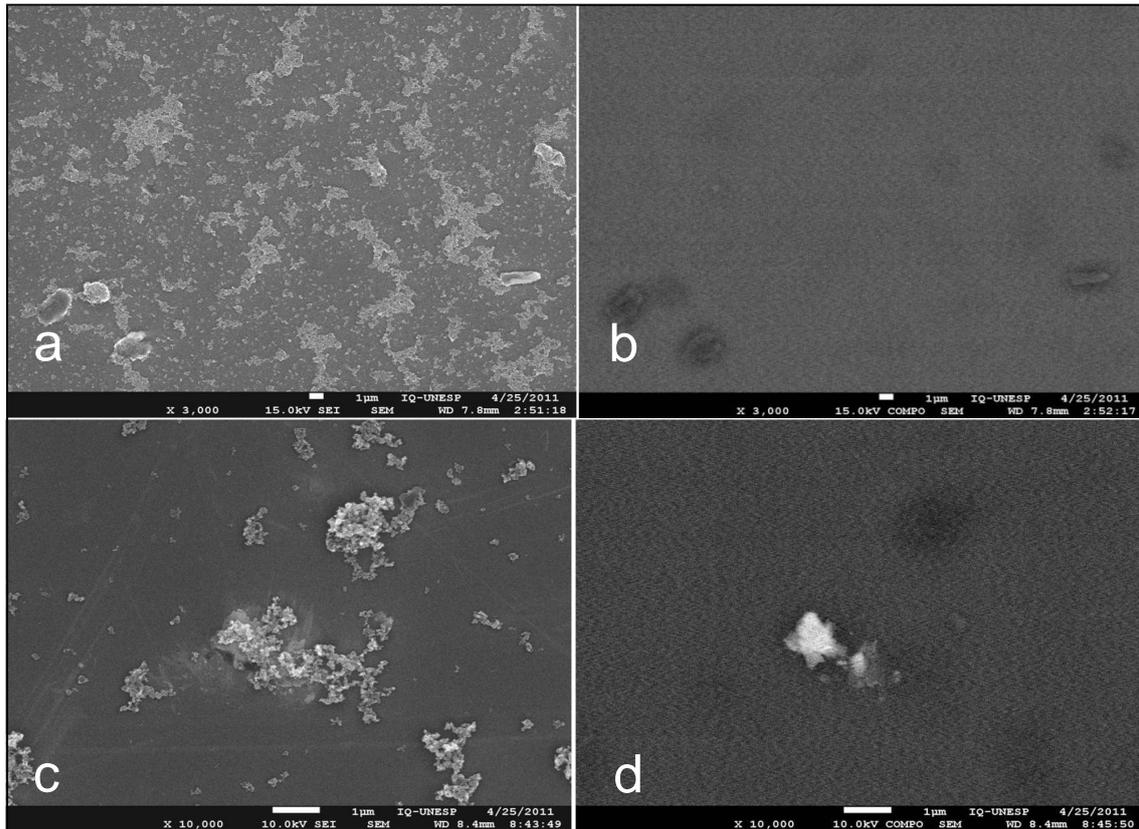


Figura 4 – Micrografias (MET) da determinação de níquel nos nanomateriais - (a) imagens geradas por elétrons secundários; (b) imagens geradas por elétrons retroespalhados para $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$; (c) imagens geradas por elétrons secundários e (d) imagens geradas por elétrons retroespalhados para $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$.

5.2.2 Difração de Raios-X

A Figura 5 apresenta difratogramas dos nanocompósitos $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$. Tanto o $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ como o $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ apresentam difratogramas semelhantes e característicos de materiais amorfos, apresentando dois picos comuns à maioria dos materiais de carbono. Observa-se um pico largo em $2\theta = 25^\circ$, que corresponde a face (0 0 2) e um pequeno em $2\theta = 45^\circ$, que corresponde a face (1 0 1) o que está de acordo com a literatura [74]. O níquel apresenta um pico na mesma região onde surge o pico de menor intensidade dos materiais de carbono, atribuído a face (1 1 1), e que está de acordo com os

Resultados e Discussões

difratogramas mostrados na literatura [75-79]. Como o pico não se apresenta de forma definida, pode-se concluir que este deva ser constituído tanto do pico referente ao material de carbono como ao níquel.

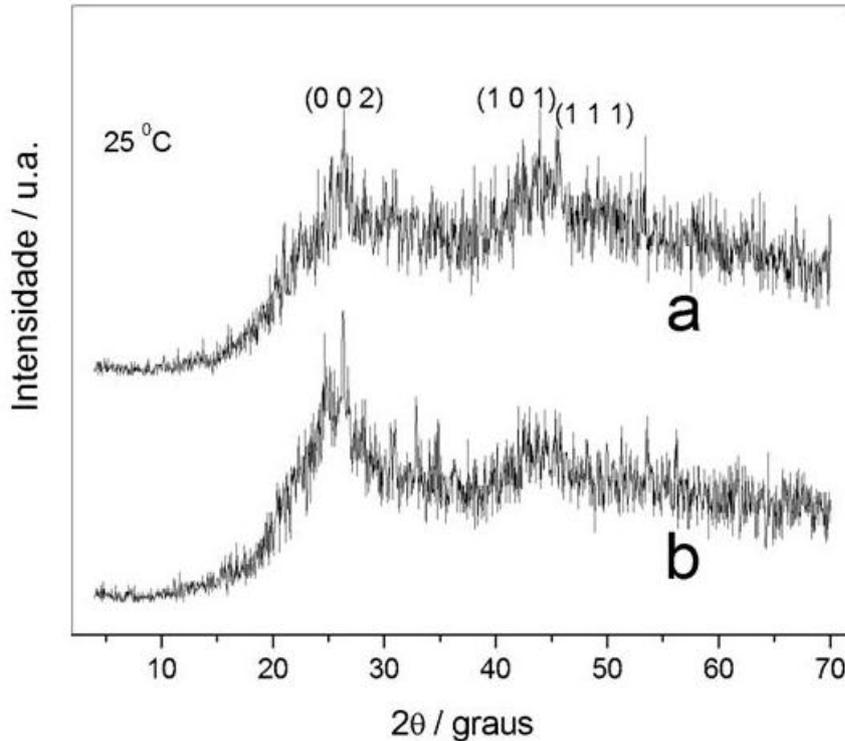


Figura 5 - Difratogramas de Raios-X dos nanocompósitos a) Ni(II)(PAN)₂/BP e b) Ni(II)(PAN)₂/VC.

5.3 Propriedades eletroquímicas dos nanocompósitos Ni(PAN)₂/BP e Ni(PAN)₂/VC

Os voltamogramas cíclicos obtidos com os nanocompósitos Ni(PAN)₂/BP e Ni(PAN)₂/VC, em diferentes velocidades de varredura podem ser visto na figura 6. De acordo com a Figura 6a, os picos anódicos e catódicos referentes ao nanocompósito Ni(PAN)₂/BP não apresentam variações significativas de potencial com o aumento da velocidade de varredura. Enquanto que para o nanocompósito Ni(PAN)₂/VC os picos catódicos apresentam variações significativas do potencial

Resultados e Discussões

para regiões mais negativas e os anódicos para regiões mais positivas, com o aumento da velocidade de varredura como pode ser visto na figura 6b.

Os pares redox referentes aos nanocompósitos Ni(PAN)₂/BP e Ni(PAN)₂/VC apresentam uma separação entre os potenciais de picos catódico e anódico (ΔE_p) de 0,087 V e 0,163 V, obtidos, respectivamente, a uma velocidade de 0,01 V s⁻¹. Estes valores aumentam à medida que aumenta a velocidade de varredura, chegando aos respectivos valores de 0,161 V e 0,369 V, a uma velocidade de 0,08 V s⁻¹. Estes altos valores de ΔE_p estão relacionados com a resistência imposta pela superfície dos eletrodos dos nanocompósitos a transição eletrônica. Esses valores são muito maiores que o valor atribuído para transições eletrônicas rápidas (sistemas reversíveis), cuja diferença entre os potenciais de pico geralmente é de 0,06 V, para processos que envolvem um elétron.

Outro fator a ser considerado e de mais significância que o ΔE_p , é a razão entre as densidades de corrente dos picos anódico e catódico, j_{pa}/j_{pc} . No presente estudo, as razões (j_{pa}/j_{pc}) foram de 1,54 e 1,49, a uma velocidade de 0,01 V s⁻¹, enquanto que em velocidade de 0,08 V s⁻¹ os valores das razões foram de 1,53 e 1,33, para Ni(II)(PAN)₂/BP e Ni(II)(PAN)₂/VC, respectivamente. Para um sistema reversível, o valor esperado para a razão entre as correntes de pico anódico e catódico é de aproximadamente 1. Os resultados obtidos indicam que o sistema Ni(II)(PAN)₂/VC apresenta maior grau de reversibilidade, quando comparado com o sistema Ni(II)(PAN)₂/BP.

Quanto às densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, estas apresentam uma relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura, para ambos os nanocompósitos como pode ser visto nas figuras inseridas. Esta dependência linear entre a corrente de pico com $v^{1/2}$ pode ser explicada, se considerarmos que a transferência de carga é limitada pela difusão de íons OH⁻ em relação ao nanocompósito. Quanto as intensidades de densidades decorrente, sejam elas dos picos anódicos ou catódicos, o nanocompósito Ni(PAN)₂/VC apresenta os maiores valores de densidade de corrente na mesma velocidade de varredura em relação ao nanocompósito Ni(PAN)₂/BP.

Resultados e Discussões

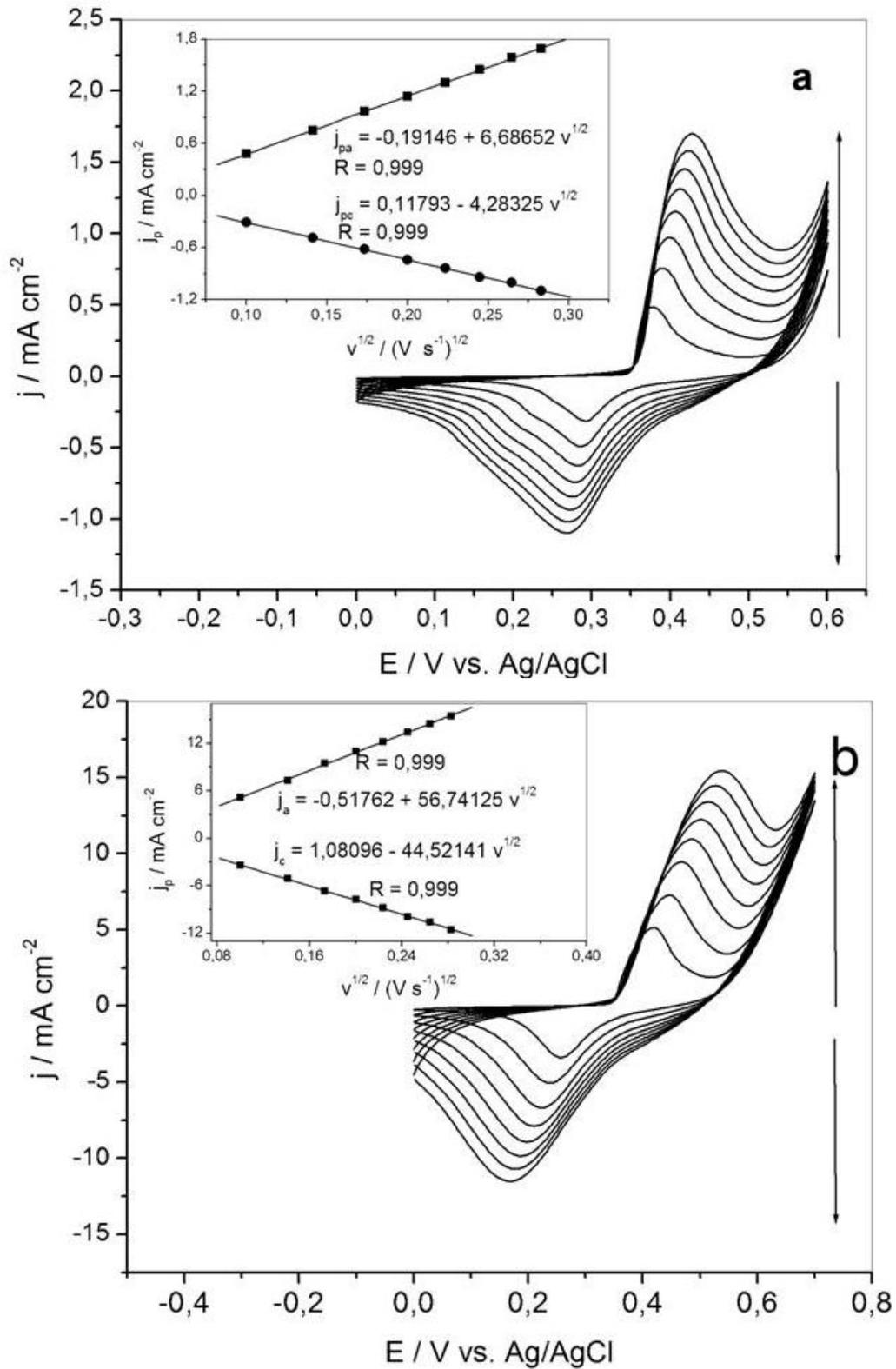


Figura 6 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 e 0,08 V s^{-1}) dos eletrodos de pasta dos nanocompósitos em solução de NaOH 1 mol L^{-1} , (a) Ni(PAN)₂/BP; (b) Ni(PAN)₂/VC. As figuras inseridas mostram as relações de linearidade das densidades de corrente de picos versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. Condições: Hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , pH 14, $E_i = 0,0\text{V}$ $E_f = 0,65\text{V}$.

Resultados e Discussões

As tabelas 1 e 2, mostram os valores das densidades de corrente dos picos e os respectivos potenciais.

Tabela 1 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para Ni(II)(PAN)₂/BP.

V (V s ⁻¹)	j_{pa} (mA cm ⁻²)	j_{pc} (mA cm ⁻²)	j_{pa}/j_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	E^0 (V)
0,01	0,48	0,31	1,54	0,378	0,293	0,085	0,335
0,02	0,75	0,49	1,53	0,389	0,286	0,103	0,337
0,03	0,97	0,62	1,56	0,398	0,279	0,119	0,338
0,04	1,14	0,74	1,54	0,405	0,275	0,13	0,34
0,05	1,3	0,84	1,54	0,41	0,273	0,137	0,341
0,06	1,45	0,94	1,54	0,415	0,273	0,142	0,344
0,07	1,59	1,0	1,59	0,422	0,27	0,152	0,346
0,08	1,69	1,1	1,53	0,429	0,268	0,161	0,348

Resultados e Discussões

Tabela 2 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para Ni(II)(PAN)₂/VC.

v (V s ⁻¹)	j_{pa} (mA cm ⁻²)	j_{pc} (mA cm ⁻²)	j_{pa}/j_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	E^0 (V)
0,01	5,15	3,45	1,49	0,419	0,257	0,162	0,338
0,02	7,30	5,12	1,42	0,448	0,235	0,213	0,341
0,03	9,45	6,68	1,41	0,47	0,223	0,247	0,346
0,04	11,00	7,75	1,42	0,485	0,204	0,281	0,344
0,05	12,19	8,83	1,38	0,501	0,194	0,307	0,347
0,06	13,38	9,92	1,34	0,514	0,185	0,329	0,349
0,07	14,47	10,61	1,36	0,526	0,176	0,35	0,351
0,08	15,43	11,58	1,33	0,539	0,166	0,373	0,352

O efeito do pH sobre o comportamento eletroquímico dos nanocompósitos, foi estudado pela técnica de voltametria cíclica, em diferentes valores de pH na faixa de 14,0 a 12,0 (Figura 7). Observa-se que, com a diminuição do pH e conseqüentemente, com a diminuição da concentração de íons OH⁻, na solução, houve um deslocamento dos potenciais dos picos anódico e catódico para valores mais positivos. Houve também uma gradativa deformação dos picos, para ambos os nanocompósitos Ni(PAN)₂/BP (figura 7a) e Ni(PAN)₂/VC (figura 7d). Entretanto, em maiores valores de pH (concentração mais elevada dos íons OH⁻), observou-se picos bem definidos, com menor potencial formal e o sistema nessas condições exige menor energia potencial para que o processo de oxi-redução do par Ni²⁺ / Ni³⁺ ocorra.

Em solução de hidróxido de sódio o complexo [Ni(II)(PAN)₂] interage com íons OH⁻ formando [Ni(III)(OH)₂(PAN)₂] como descrito pela equação (5). Através do

Resultados e Discussões

processo eletroquímico de oxidação, o hidróxido de níquel passa a oxi-hidróxido de níquel e é reduzido a hidróxido de níquel, como representado na equação (6) [80,81]:



A espécie $[(\text{Ni(III)OOH(PAN)}_2)]^-$ formada é que age como catalisador para oxidação do etanol. A explicação para formação da espécie que atuará como catalisador não considera os ligantes coordenados, o que muitas vezes causa o equívoco de pensar que o composto de coordenação foi dissociado. A coordenação deste composto é muito estável para ser dissociada nestas condições.

O estudo da dependência do potencial formal (E^0) versus pH é apresentado nas Figuras 7b e 7e. Observa-se comportamento linear com ângulos de inclinação da reta de $-0,058 \text{ V / pH}$ para ambos os nanomateriais, este valor está muito próximo do valor teórico para semi-reações eletroquímicas que apresentam relação de um elétron por próton que é de $0,059 \text{ V / pH}$.

As correntes de pico anódica e catódica também sofreram influência na variação do pH, diminuindo à medida que o pH diminui. Diante dos resultados apresentados, não convém trabalhar com os nanocompósitos em soluções com baixos valores de pH. As alterações observadas seja para o potencial formal ou para as densidades de corrente de pico seguem a mesma tendência para ambos os nanocompósitos $\text{Ni(PAN)}_2/\text{BP}$ (figura 7c) e $\text{Ni(PAN)}_2/\text{VC}$ (figura 7f) estão de acordo com os resultado apresentados na literatura para filmes de níquel em meio alcalino [82-84]. Isto mostra que estas respostas estão diretamente relacionadas com o complexo utilizado, não sofrendo influência do substrato de carbono.

Resultados e Discussões

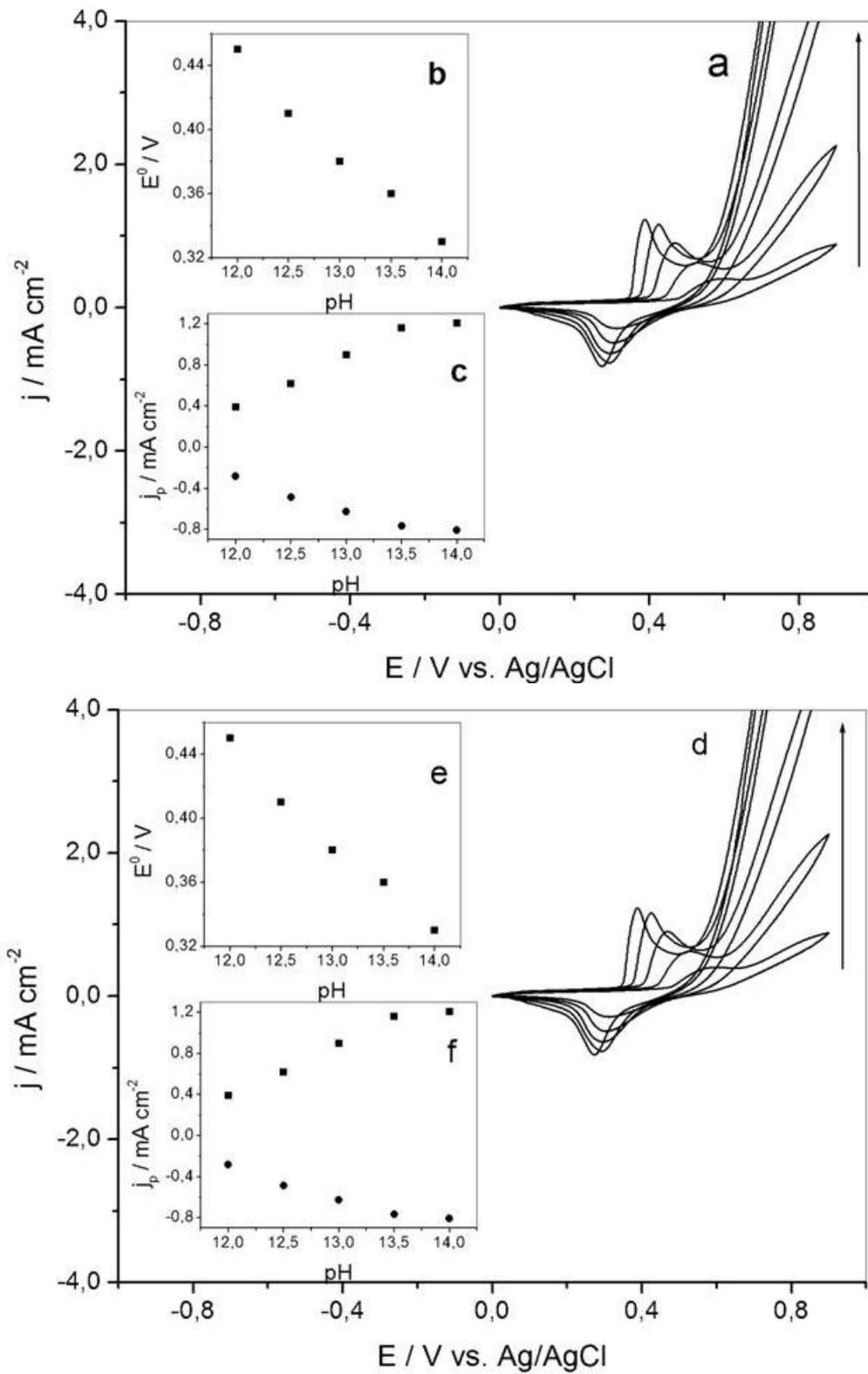


Figura 7 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta dos nanocompósitos, em uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹, a) Ni(II)(PAN)₂/BP e d) Ni(II)(PAN)₂/VC em diferentes valores de pH : (12,0; 12,5; 13,0; 13,5 e 14), $v = 0,02$ V s⁻¹. b) e e) gráficos de E^0 vs pH ; c) e f) gráficos de i_p VS pH.

5.4 **Propriedades eletrocatalíticas dos nanocompósitos para oxidação de etanol**

A Figura 8a mostra o eletrodo de pasta do nanomaterial de carbono Black Pearls 2000, na ausência (1) e presença (2) de etanol. Como pode ser visto, não há qualquer diferença nos voltamogramas 1 e 2, o que comprova que o Black Pearls 2000 não mostra atividade eletroquímica ou eletrocatalítica para a oxidação do etanol.

No voltamograma 3, tem-se o nanocompósito Ni(PAN)₂/BP após realização do processo de ativação (20 ciclos de varredura a 0,1 V s⁻¹ em NaOH 1 mol L⁻¹), em presença de NaOH 1 mol L⁻¹, na ausência de etanol. Observa-se o surgimento de dois picos significativos em termos de corrente e forma de ondas, correspondentes ao par redox do níquel, nos potenciais +0,375 V e +0,292 V, respectivamente, para os processos anódico e catódico.

No voltamograma 4, tem-se o nanocompósito na presença do etanol. Observa-se o aparecimento de uma onda catalítica após o pico de oxidação do níquel no valor de potencial 0,5 V, característico da oxidação do etanol. Isto significa que o nanocompósito apresenta atividade eletrocatalítica para oxidação do etanol.

Na Figura 8b, observa-se um comportamento semelhante nos voltamogramas 1 e 2, para o nanocompósito que tem como suporte o Vulcan XC-72R. Pequenas diferenças podem ser observadas para o voltamograma 3, quando comparado com a figura 8a, onde os picos anódicos e catódicos apresentam valores de +0,417 V e 0,255 V, para o nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC, e na etapa 4 na qual o potencial do pico referente a oxidação de etanol é menor para Ni(PAN)₂/BP, mas com menores densidades de corrente que no Ni(II)(PAN)/VC.

Resultados e Discussões

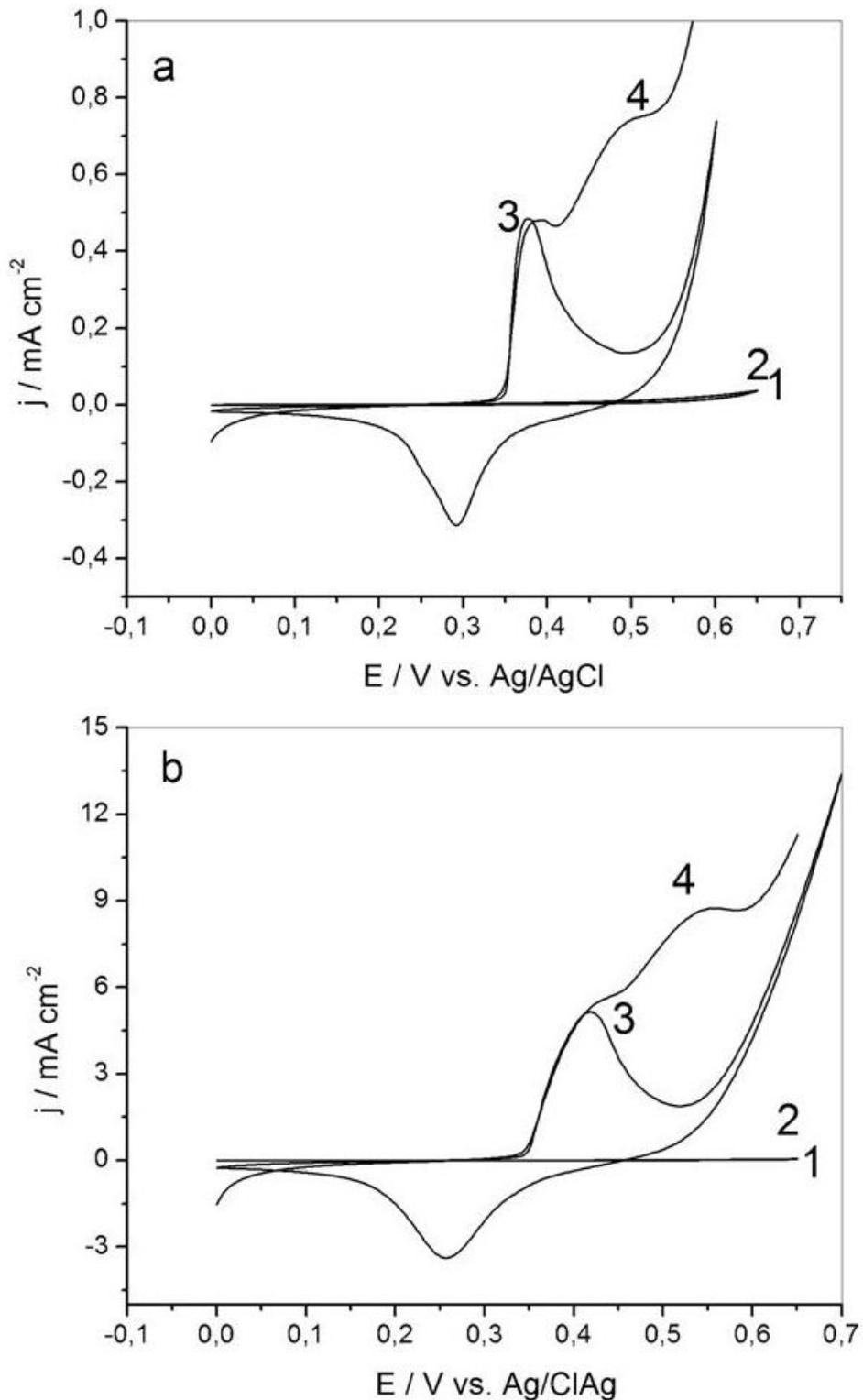


Figura 8 - Voltamogramas ciclicos dos nanomateriais Black Pearls 2000, BP (a) e Vulcan XC-72, VC (b), em solução de NaOH 1 mol L^{-1} , na ausência (1) e presença (2) de etanol; (3): Resposta do compósito $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ na ausência de etanol; (4) Resposta do compósito $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{B eNi(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ na presença de etanol. Condições: Hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , pH 14, $E_i = 0,0\text{V}$ $E_f = 0,65\text{V}$, $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Resultados e Discussões

Os voltamogramas cíclicos referentes ao estudo da variação da concentração de etanol (são apresentados apenas varreduras anódicas no presente estudo), em uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹, para o nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/BP são mostrados na Figura 9a. Este experimento foi realizado com uma velocidade de varredura de 0,137 V s⁻¹, em uma faixa de concentração de 0,034 a 0,18 mol L⁻¹. O mesmo estudo, foi feito para o nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC e é apresentado na figura 9b.

Para o nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/BP à medida que se aumenta a concentração de etanol na célula eletroquímica observa-se que o pico correspondente à oxidação do Ni²⁺ / Ni³⁺ 0,4 V, sofre uma deformação. Isto é atribuído aos produtos que são gerados na oxidação de etanol, pois estes também passam a ser oxidados. Este efeito vai aumentando à medida que as adições de etanol são feitas e o processo de oxi-redução do par Ni²⁺ / Ni³⁺ pode até desaparecer. Já com o pico correspondente a oxidação de etanol, à medida que as adições se prosseguem o pico catalítico, sofre um suave deslocamento do potencial em virtude dos produtos gerados na oxidação, com conseqüente aumento da corrente de onda. Enquanto que para o nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC, o mesmo é observado em relação ao pico de oxidação referente ao par Ni²⁺ / Ni³⁺, mas o pico catalítico sofre uma variação muito mais significativa no potencial de pico catalítico à medida que a concentração de etanol aumenta na célula, sugerindo que uma maior quantidade de produtos são gerados, com o conseqüente aumento da densidade de corrente.

Resultados e Discussões

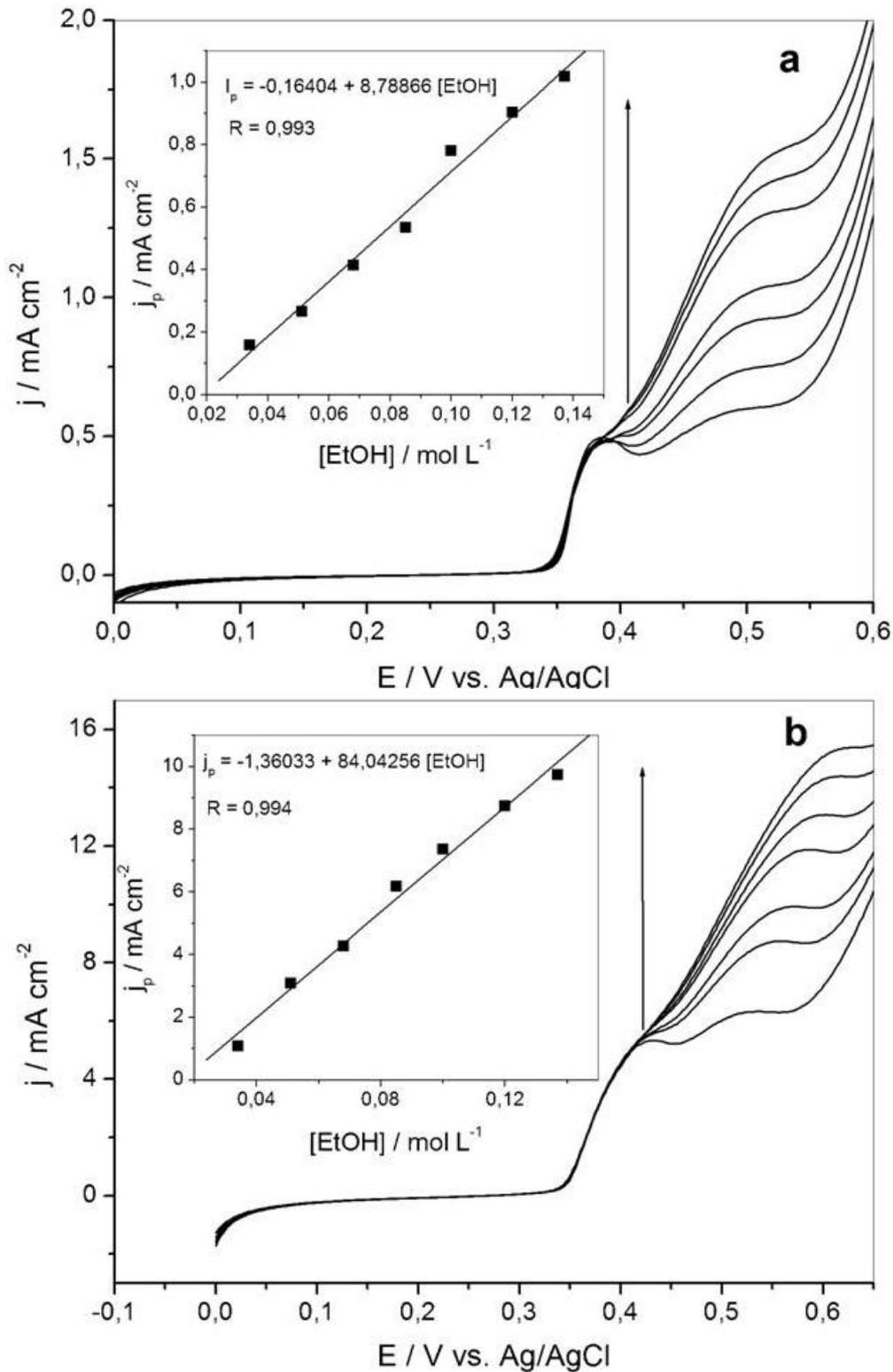


Figura 9 - Voltamogramas cíclicos para os nanocompósitos Ni(II)(PAN)₂/BP (a) e Ni(II)(PAN)₂/VC (b), referentes a oxidação de etanol, em uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹. Concentrações de etanol: 0,034; 0,051; 0,068; 0,085; 0,1; 0,12 e 0,137 mol L⁻¹. As figuras inseridas mostram a correspondente curva analítica da densidade decorrente de pico versus a concentração de etanol. Condições: Hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹, pH 14, E_i = 0,0V E_f = 0,65V, v = 0,01 V s⁻¹.

Resultados e Discussões

As figuras inseridas na Figura 9 mostram um gráfico referente a dependência da corrente de pico catalítico e a concentração de etanol na célula. Observa-se uma relação linear entre a corrente e a concentração na faixa de 0,034 a 0.137 mol L⁻¹.

Estes resultados reforçam ainda mais que os sítios ativos estejam mais bem distribuídos no nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC. Percebe-se nitidamente a grande diferença de corrente obtida para ambos os nanocompósitos, e o que possui o Vulcan XC-72R como suporte, apresenta melhor resposta em relação ao Black pearls 2000.

A tabela 3, mostra os valores referentes às densidades de corrente da oxidação de etanol e os respectivos potenciais.

Resultados e Discussões

Tabela 3 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e potenciais de pico anódico para oxidação eletroquímica de etanol sobre nanocompósitos Ni(II)(PAN)₂/BP e Ni(II)(PAN)₂/VC.

EtOH (mol L ⁻¹)	Ni(II)(PAN) ₂ /BP		Ni(II)(PAN) ₂ /VC	
	j _{pa} (mA cm ⁻²)	E _{pa} (V)	j _{pa} (mA cm ⁻²)	E _{pa} (V)
0,034	0,16	0,492	1,092	0,531
0,051	0,267	0,502	3,092	0,553
0,068	0,414	0,507	4,271	0,565
0,085	0,536	0,509	6,183	0,584
0,1	0,781	0,514	7,317	0,600
0,12	0,904	0,517	8,739	0,609
0,137	1,019	0,524	9,73	0,616

O desempenho e a estabilidade eletrocatalíticas dos nanocompósitos foram avaliados mediante testes cronoamperométricos. Foram escolhidos, três potenciais, referente ao início, a faixa intermediária e o final da oxidação de etanol. Esta escolha de potenciais foi feita baseada nos experimentos voltamétricos apresentados anteriormente. Os potenciais escolhidos para o nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/BP foram de 0,4, 0,45 e 0,5 V, enquanto os valores de potenciais para Ni(II)(PAN)₂/VC foram 0,4, 0,5 e 0,6 V.

A estabilidade da corrente gerada pela oxidação do etanol é atingida em um tempo de 15s para o Ni(II)(PAN)₂/BP (figura 10a) e de 25s para o Ni(II)(PAN)₂/VC (figura 10b). A densidade de corrente gerada no potencial de 0,4 V

Resultados e Discussões

correspondente ao início da oxidação de etanol, e o valor é muito baixa em ambos os nanocompósitos. Enquanto que em 0,5 V uma densidade de corrente de 8 mA cm^{-2} é obtida para o nanocompósito $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ e de 10 mA cm^{-2} para o $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$, neste potencial o desempenho catalítico dos nanocompósitos é praticamente o mesmo. Um aumento significativo da densidade de corrente é observado para o $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ a 0,6 V com valor igual a $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. As Figuras 10a e 10b inseridas mostram o comportamento das densidades de corrente geradas versus os potenciais aplicados. Os potenciais escolhidos para os nanocompósitos foram 0,5 V e 0,6 V para $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$, respectivamente.

Resultados e Discussões

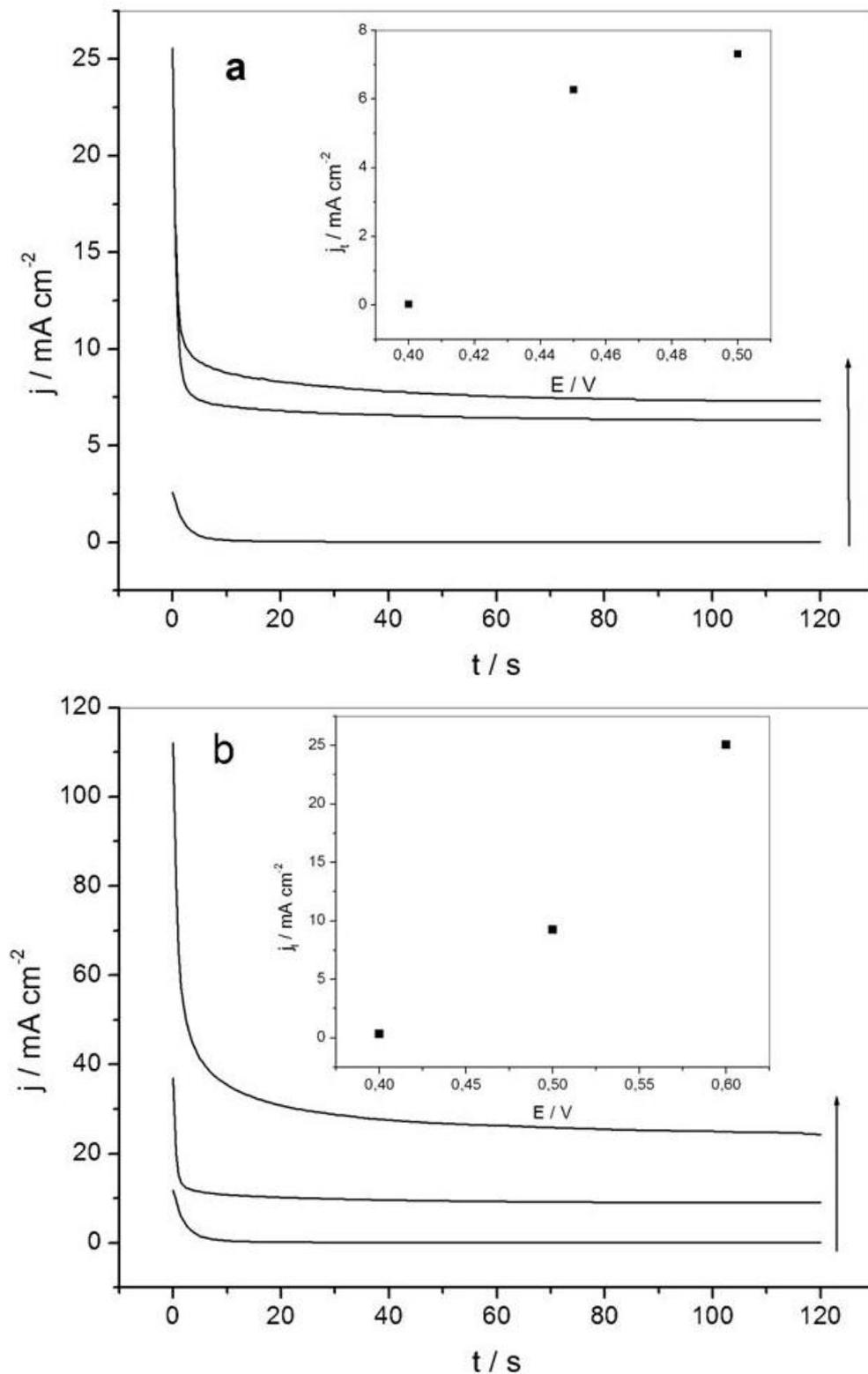


Figura 10 – Curvas cronoamperométricas de etanol sobre os nanocompósitos Ni(II)(PAN)₂/BP (a) e Ni(II)(PAN)₂/VC (b) em uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹, pH 14. Potenciais: (a) 0,4; 0,45 e 0,5 V e (b) 0,4; 0,5 e 0,6 V; [etanol] 0,051 mol L⁻¹. As figuras inseridas mostram os gráficos correspondentes às densidades de corrente versus potencial, no tempo de 100s.

Resultados e Discussões

Após escolha do potencial adequado para a oxidação do etanol, estudou-se também o efeito da concentração de etanol pela técnica de cronoamperometria. Realizou-se o estudo em um tempo de 120 s e um potencial de 0,5 V para Ni(II)(PAN)₂/BP e 0,6 V para Ni(II)(PAN)₂/VC. Esses potenciais foram escolhidos de acordo com os estudos da Figura 10. As Figuras 11a e 11b mostram os cronoamperogramas da oxidação de etanol dos nanocompósitos Ni(II)(PAN)₂/Black Pearls e Ni(II)(PAN)₂/Vulcan respectivamente. As correntes são controladas pelas alíquotas de etanol adicionadas, mostrando crescimento à medida que se aumenta a concentração de etanol. As moléculas de etanol chegam até a superfície do eletrodo obedecendo a um processo difusional. As figuras inseridas mostram a dependência linear da densidade de corrente versus a concentração de etanol.

Resultados e Discussões

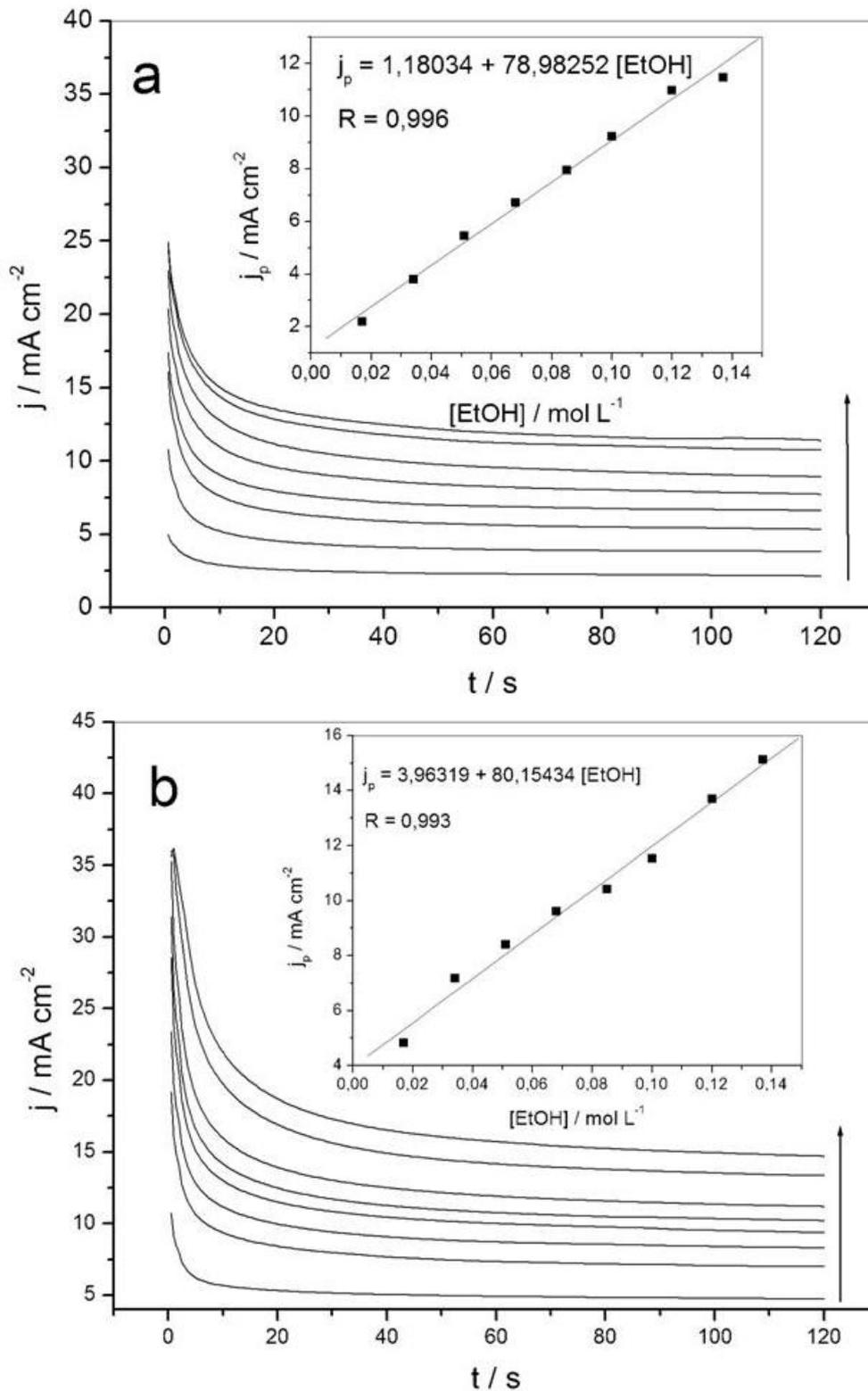


Figura 11 – Curvas cronoamperométricas da oxidação de etanol, sobre os nanocompósitos Ni(II)(PAN)₂/BP (a) e Ni(II)(PAN)₂/VC (b) Condições: Meio eletrolítico: NaOH 1 mol L⁻¹; pH 14 em diferentes concentrações de etanol: (0,017; 0,034; 0,051; 0,068; 0,085; 0,1; 0,12 e 0,137 mol L⁻¹). As figuras inseridas mostram as curvas analíticas, correspondentes, as densidades de corrente versus a concentração de etanol.

5.5 Efeito do tratamento térmico na atividade eletrocatalítica dos compósitos a base do complexo Ni(PAN)₂

O nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC foi escolhido para o estudo sobre o efeito do tratamento térmico na atividade eletrocatalítica, por ter apresentado as maiores densidades de corrente para oxidação de etanol mediante a resposta voltamétrica. O material tratado foi também caracterizado superficial e quimicamente, sendo sua atividade eletrocatalítica para oxidação do etanol avaliada pela técnica de voltametria cíclica.

O estudo da oxidação eletroquímica do etanol foi feito a partir da comparação entre o complexo catalisador Ni(II)(PAN)₂ e o óxido de níquel, NiO, gerado durante o tratamento térmico. Isto é fundamentado com base na estrutura do complexo, que é totalmente destruída durante o tratamento térmico. Outro fator a ser considerado, é que a área do nanomaterial de carbono sofre diminuição com o tratamento térmico.

A Figura 12 mostra as micrografias do nanocompósito, a 25°C (a), 500°C (b), 600°C (c) e 700°C (d). A 500°C (Figura b) observa-se que há diminuição dos espaços na estrutura do suporte VC, sugerindo que nesta temperatura as características superficiais do suporte foram alteradas. A 600 e 700°C (Figuras 12c e 12d), o material mostra-se mais compacto, ou seja, há menos espaços dentro de sua estrutura, havendo assim uma alteração ainda maior na área superficial do nanomaterial de carbono em relação às temperaturas de 25 e 500°C. Pode-se concluir que a morfologia do nanomaterial é bastante afetada nas temperaturas estudadas. Considerando esta afirmação, este fato contribuiria para uma diminuição significativa da área superficial do nanomaterial, com conseqüente diminuição da percentagem de substrato a ser oxidado por área do nanomaterial.

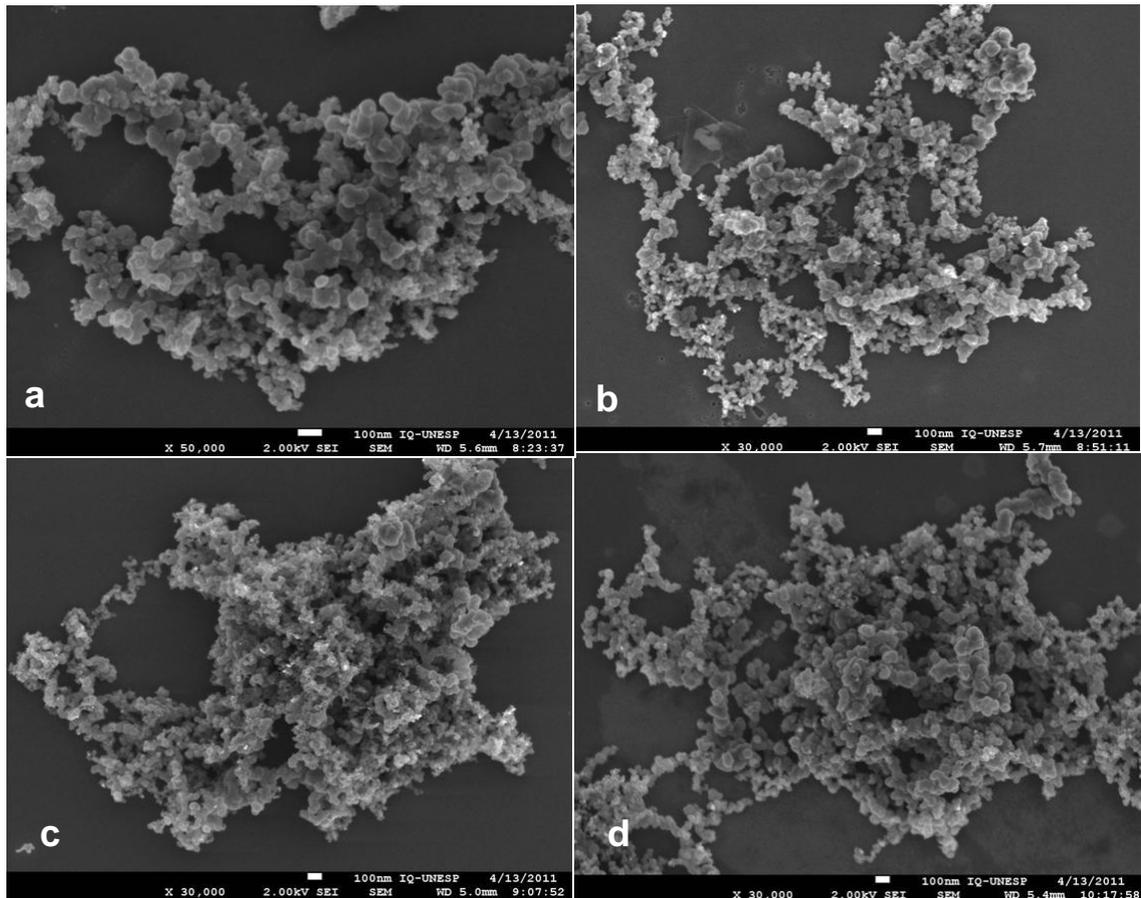


Figura 12 – Micrografias (MET) do nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC a 25°C (a), e NiO/VC formado nas temperaturas de 500°C (b), 600°C (c) e 700°C (d).

A Figura 13 mostra a variação dos tamanhos das partículas do suporte de carbono Vulcan com a variação da temperatura. Como pode ser observado, as partículas sofrem um aumento de tamanho com a variação da temperatura de 25°C para 500°C, mas seus tamanhos diminuem em relação a 500°C nas temperaturas de 600 e 700°C. O tratamento térmico influencia bastante no tamanho das partículas do suporte, sendo a temperatura de 500°C o limite de crescimento das mesmas. O tamanho médio das partículas nas temperaturas estudadas foram 34,09; 56,94; 53,22 e 50,09 nm a 25, 500, 600 e 700°C, respectivamente. A faixa do tamanho das partículas no suporte foi bem ampla, variando de 10 a valores maiores que 100 nm. Este estudo não permite que seja feita uma análise com relação ao tamanho das partículas do metal.

Resultados e Discussões

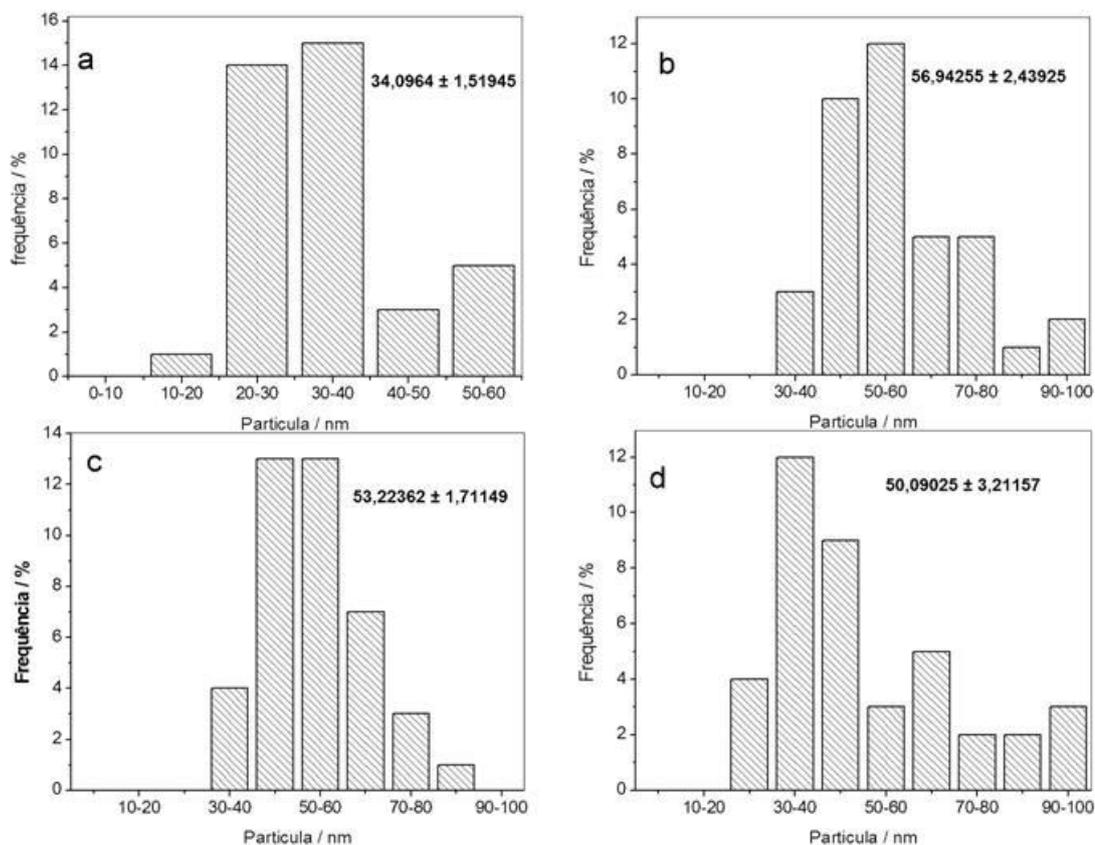


Figura 13 - Gráficos de distribuição do tamanho das partículas do suporte VC tratado termicamente, a) 25°C, b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C.

As Figuras 14a, 14b, 14c e 14d mostram imagens geradas por elétrons secundários para nanomaterial de carbono com o complexo Ni(II)(PAN)₂ a 25 °C e o nanomaterial com NiO a 500, 600 e 700°C respectivamente. Estes elétrons são de baixa energia (< 50 kV), e sabe-se que, geralmente, o método que emprega elétrons secundários não permite que seja feita uma análise de confiabilidade que permita uma distinção dos elementos que compõem uma determinada amostra. Entretanto, nos materiais tratados termicamente, esta distinção entre carbono e os cristaltos do NiO está bem evidente, exceto no nanomaterial preparado a 25°C.

As regiões mais brilhantes nas imagens são correspondentes ao átomo de maior densidade eletrônica, neste caso ao níquel, e as partes mais escuras correspondem ao carbono. Esta afirmação é baseada na Figura 15 (a, b, c e d) que mostra imagens para o nanomaterial de carbono com o complexo a 25 °C e para o

Resultados e Discussões

nanomaterial com NiO em 500, 600 e 700°C, respectivamente, e que correspondem a elétrons de alta energia (> 50 kV). Estes elétrons estão retroespalhados, geram a imagem devido a interação elástica com a superfície do material, onde somente o níquel é mostrado.

As Figuras 14 e 15 mostram que com o aumento da temperatura há aumento dos cristalitos do NiO .

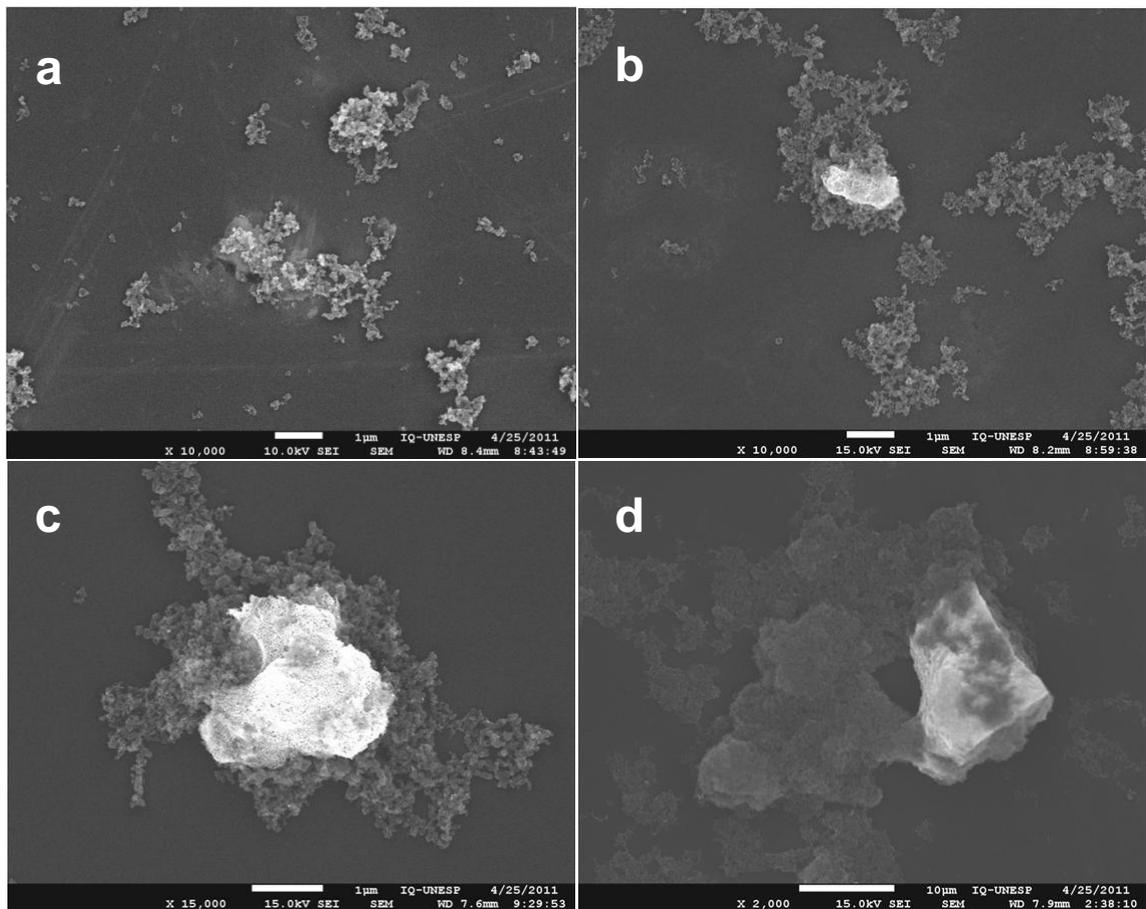


Figura 14 – Micrografias (MET) da determinação do níquel no nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC a) 25°C e no nanocompósito NiO/VC geradas por elétrons secundários, nas seguintes temperaturas: b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C..

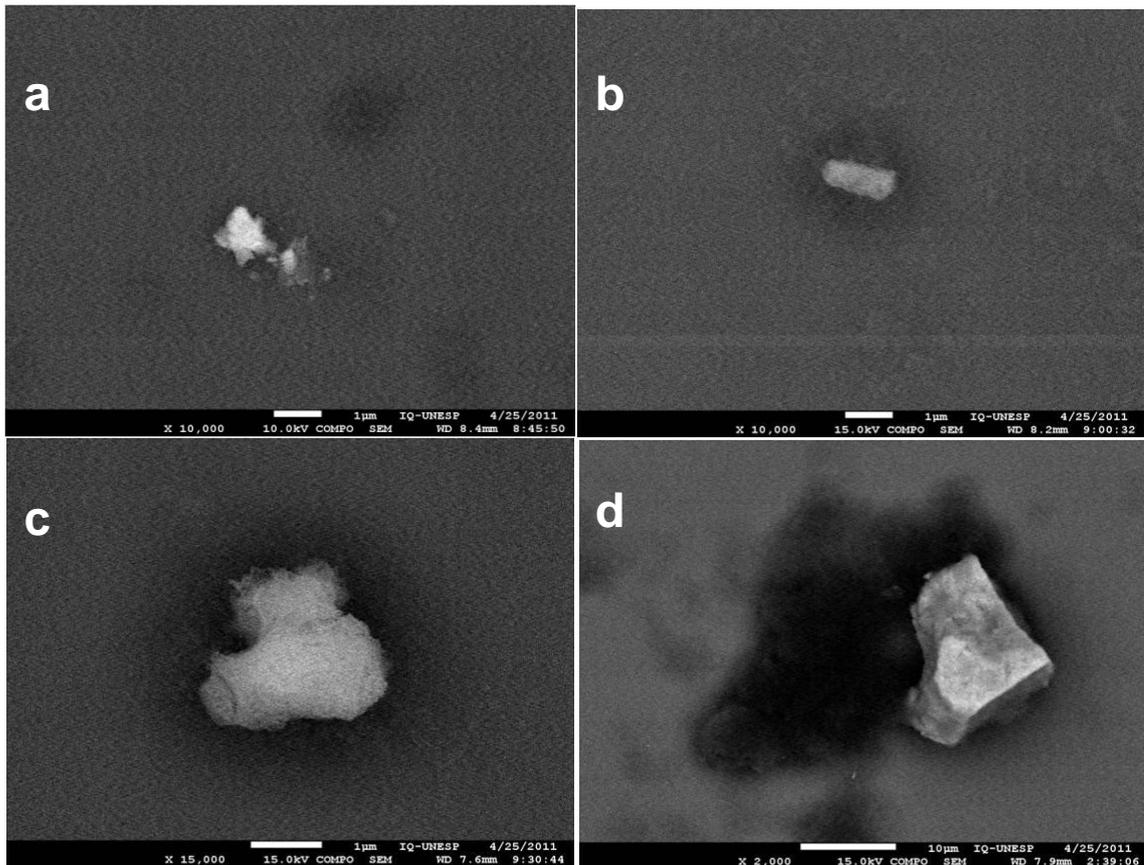


Figura 15 – Micrografias (MET) da determinação de níquel no nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC a) 25°C e no nanocompósito NiO/VC geradas por elétrons retroespalhado, nas seguintes temperaturas: b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C.

O material tratado termicamente foi também caracterizado pela técnica de raios-X, a qual revelou informações importantes sobre a estrutura do nanocompósito estudado. A Figura 16 mostra os difratogramas de raios-X, do nanomaterial nas temperaturas de 25, 500, 600 e 700°C, e pode-se observar que com o aumento da temperatura, o nanomaterial sai de uma estrutura amorfa para uma estrutura mais organizada, ou seja, mais cristalina. A mudança na estrutura do nanomaterial ocorre entre as temperaturas de 500 e 600°C, nesta faixa de temperatura tem-se uma boa distinção das fases do nanomaterial. Os difratogramas mostram informações preciosas sobre o modificador do suporte de carbono. A mudança de fase é caracterizada pelo surgimento de novos picos característico do óxido de níquel, NiO, nas posições de $2\theta = 37^\circ$, $2\theta = 44^\circ$ e $2\theta = 64^\circ$, correspondentes às faces (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0). Os difratogramas do nanomaterial nas temperaturas de 600 e 700°C são idênticos ao de um padrão de óxido de níquel conforme previsto na literatura

Resultados e Discussões

[85], o mesmo mostra que o material tratado a 500°C já está na forma de óxido de níquel, NiO. As informações aqui apresentadas têm caráter necessariamente qualitativo.

A 500°C os cristais de óxido de níquel, NiO, sofrem um aumento que pode ser dito considerável em relação as partículas de níquel presente no complexo a temperatura de 25°C. Estes cristais aumentam ainda mais de tamanho quando são tratados a 600 e 700°C, fator este que pode ser analisado pelas larguras dos picos que surgem. O aumento dos cristais do NiO assim como a mudança para uma estrutura mais organizada obtida com o tratamento térmico está de acordo com resultados apresentados na literatura pelas referências [86] e [87], para um catalisador à base de Pt.

As informações obtidas neste estudo são de extrema importância, pois permitirá saber se as faces do óxido de níquel também mostrarão boa eletroatividade para oxidação do etanol.

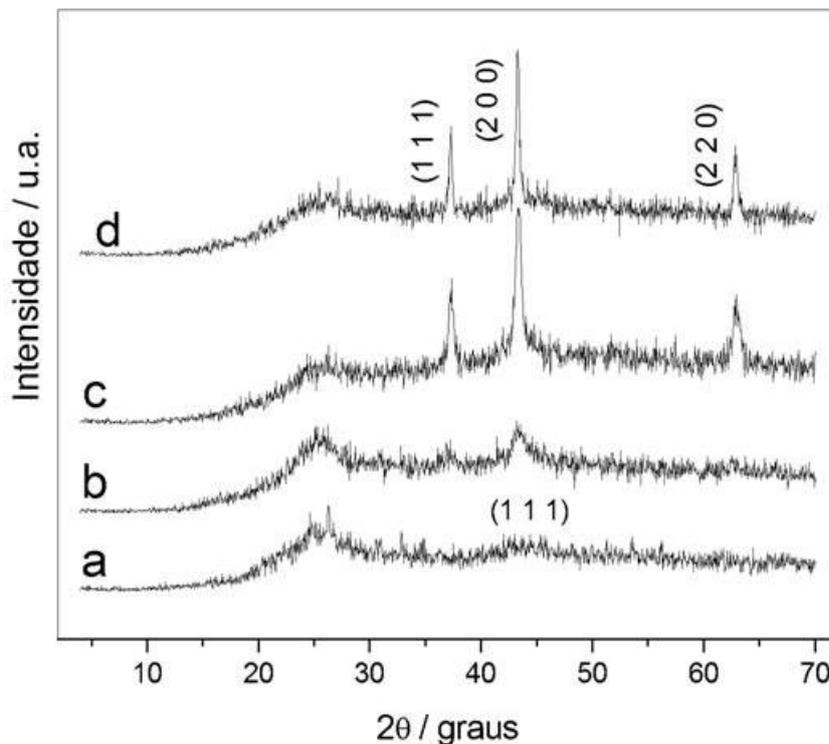


Figura 16 - Difratoformas de Raios-X do nanocompósito Ni(II)(PAN)₂/VC nas seguintes temperaturas: a) 25°C, b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C

Resultados e Discussões

A análise voltamétrica do nanocompósito tratado termicamente é mostrada na Figura 17. Ao analisar os dados dos quatro gráficos desta figura (17a-17d), que correspondem às temperaturas de 25°C, 500°C, 600°C e 700°C, quanto a densidade de corrente referente a oxidação de Níquel (par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$), observa-se um aumento da densidade de corrente de pico para a temperatura de 500°C, quando comparada com a de 25°C. Por outro lado, as densidades de corrente são bem menores quando se aumenta a temperatura para 600°C e 700°C. Mesmo com diminuição na área superficial do suporte, o nanocompósito tratado a 500 °C apresentou maior densidade de corrente que o nanocompósito a 25 °C. Nos nanocompósitos tratados a 600 e 700 °C é perceptível a queda na densidade de corrente em função da diminuição da área do nanomaterial de carbono.

Nas temperaturas de 600 e 700 °C, nas quais a estrutura do nanocompósito muda totalmente percebe-se alterações no perfil dos voltamogramas gerados. A 500 °C mesmo com NiO já formado o voltamograma mantém o perfil semelhante ao do nanocompósito a 25 °C.

Em todos os sistemas o transporte dos íons OH^- ocorre de forma difusional, do meio da solução para a superfície do eletrodo, como pode ser visto nas figuras inseridas. Nestes gráficos, que mostram o efeito da raiz quadrada velocidade de varredura ($v^{1/2}$) sobre a corrente de pico, observa-se comportamentos lineares para todas as temperaturas estudadas.

Pelos resultados obtidos, observa-se que nos nanocompósitos tratados acima de 500°C há uma perda significativa da densidade de corrente em função da diminuição da área do nanomaterial de carbono.

Resultados e Discussões

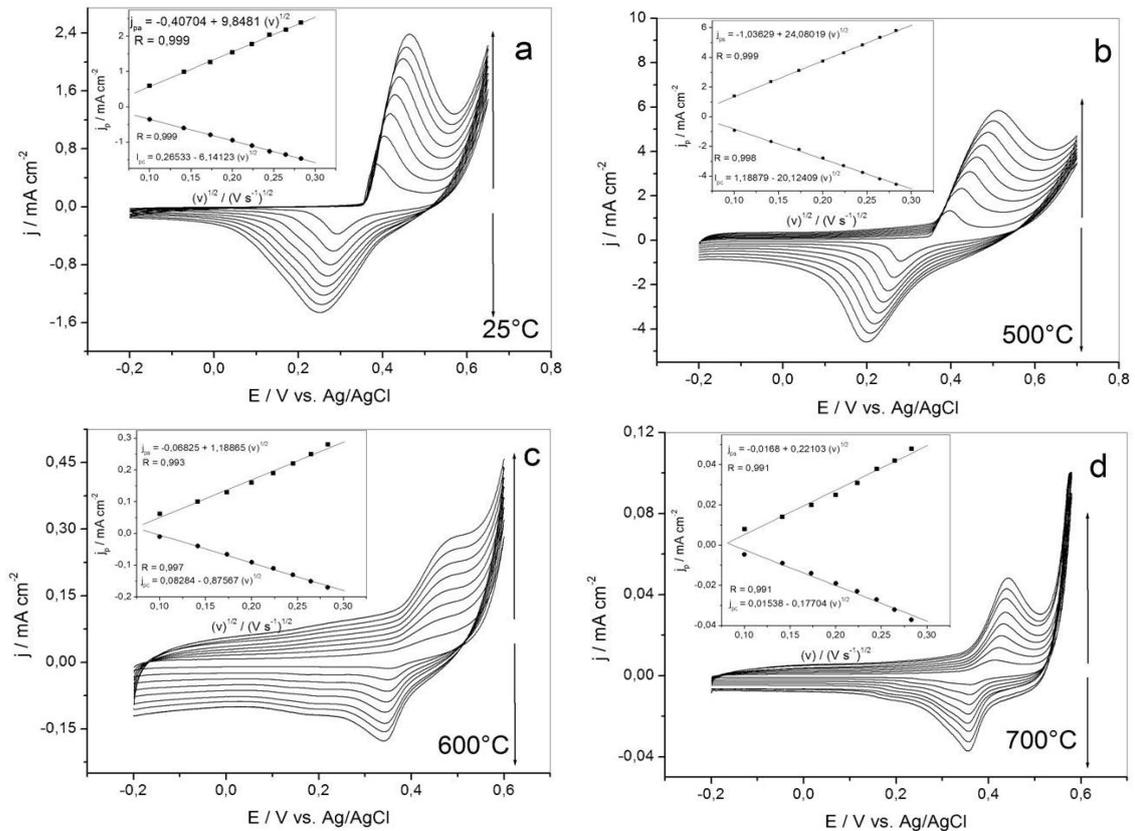


Figura 17 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta do nanocompósito Ni(PAN)₂/VC tratado termicamente, em solução de NaOH 1 mol L⁻¹, em diferentes velocidades de varredura 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 e 0,08 V s⁻¹), a) 25°C, b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C. As figuras inseridas mostram as relações de linearidade das densidades de corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade.

As tabelas 4, 5, 6 e 7 mostram os valores das densidades de corrente dos picos e os respectivos potenciais dos nanocompósitos.

Resultados e Discussões

Tabela 4 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para Ni(II)(PAN)₂/VC a 25 °C.

V (V s⁻¹)	$j_{pa}(\text{mAcm}^{-2})$	$j_{pc}(\text{mAcm}^{-2})$	j_{pa}/j_{pc}	$E_{pa}(\text{V})$	$E_{pc}(\text{V})$	$\Delta E_p(\text{V})$	$E^0(\text{V})$
0,01	0,6	0,36	1,66	0,384	0,290	0,094	0,337
0,02	0,99	0,6	1,65	0,402	0,283	0,119	0,342
0,03	1,27	0,79	1,60	0,417	0,273	0,144	0,345
0,04	1,54	0,95	1,62	0,429	0,265	0,164	0,347
0,05	1,78	1,1	1,62	0,439	0,260	0,179	0,349
0,06	2,04	1,26	1,62	0,447	0,258	0,189	0,352
0,07	2,19	1,36	1,61	0,454	0,255	0,199	0,354
0,08	2,39	1,47	1,62	0,461	0,252	0,209	0,356

Resultados e Discussões

Tabela 5 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para NiO/VC a 500 °C.

V (V s⁻¹)	j_{pa} (mA cm⁻²)	j_{pc} (mA cm⁻²)	j_{pa}/j_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	E^0 (V)
0,01	1,4	0,92	1,52	0,394	0,277	0,117	0,335
0,02	2,38	1,65	1,44	0,424	0,260	0,164	0,342
0,03	3,12	2,2	1,41	0,444	0,248	0,196	0,346
0,04	3,75	2,77	1,35	0,459	0,238	0,221	0,348
0,05	4,31	3,28	1,31	0,474	0,225	0,249	0,349
0,06	4,84	3,75	1,29	0,486	0,213	0,273	0,349
0,07	5,35	4,18	1,27	0,501	0,206	0,295	0,353
0,08	5,82	4,55	1,27	0,512	0,198	0,314	0,355

Resultados e Discussões

Tabela 6 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para NiO/VC a 600 °C.

V (V s⁻¹)	j_{pa} (mA cm⁻²)	j_{pc} (mA cm⁻²)	j_{pa}/j_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	E^0 (V)
0,01	0,062	0,01	6,2	0,440	0,361	0,079	0,400
0,02	0,1	0,04	2,5	0,447	0,354	0,093	0,400
0,03	0,13	0,065	2,0	0,460	0,347	0,113	0,403
0,04	0,16	0,09	1,77	0,469	0,343	0,126	0,406
0,05	0,19	0,11	1,72	0,483	0,342	0,141	0,412
0,06	0,22	0,13	1,69	0,483	0,340	0,143	0,411
0,07	0,25	0,15	1,66	0,483	0,340	0,143	0,411
0,08	0,28	0,17	1,64	0,483	0,340	0,143	0,411

Resultados e Discussões

Tabela 7 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e catódicos, razão entre j_{pa}/j_{pc} , potenciais de pico anódico e catódico, valores de ΔE_p e E^0 , para NiO/VC a 700 °C.

V (V s ⁻¹)	j_{pa} (mA cm ⁻²)	j_{pc} (mA cm ⁻²)	j_{pa}/j_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	E^0 (V)
0,01	0,008	0,0046	1,74	0,415	0,361	0,054	0,388
0,02	0,014	0,009	1,55	0,419	0,361	0,058	0,39
0,03	0,02	0,014	1,42	0,426	0,356	0,07	0,391
0,04	0,025	0,019	1,31	0,430	0,356	0,074	0,393
0,05	0,031	0,023	1,34	0,435	0,351	0,084	0,393
0,06	0,038	0,027	1,4	0,437	0,356	0,081	0,396
0,07	0,042	0,032	1,31	0,437	0,356	0,081	0,396
0,08	0,048	0,037	1,29	0,442	0,356	0,086	0,396

A atividade eletrocatalítica dos nanocompósitos em estudo, tratados a diferentes temperaturas para a oxidação do etanol, foi avaliada pela técnica voltametria cíclica (Figura 18). O nanocompósito a base de obtido a 500°C apresentou melhor atividade eletrocatalítica (maior densidade de corrente) para oxidação de etanol (Figura 18b), quando comparado com a resposta referente aos NiO/VC gerado nas temperaturas de 600 e 700°C (Figuras 18c e 18d, respectivamente). Em relação ao nanocompósito a base do complexo Ni(II)(PAN)₂ (Figura 18a) a resposta do nanocompósito a base de NiO/VC a 500 °C foi apenas levemente maior. O nanocompósito a base do NiO preparado nas temperaturas de 600 e 700°C não apresentou boa atividade eletrocatalítica para a oxidação do etanol, pois não se observou o pico correspondente a onda catalítica, característico para oxidação de etanol.

O tratamento para formação do nanocompósito a base de NiO, para oxidação eletroquímica do etanol é vantajosa desde que não seja provocado

Resultados e Discussões

mudanças na estrutura do nanomaterial proporcionando surgimento de novas faces do cristalitos do NiO e sim apenas um crescimento dos cristalitos do óxido referente a face (1 0 1).

O transporte das moléculas de etanol, do meio da solução para superfície do eletrodo obedece a um transporte difusional, como pode ser visto nas figuras inseridas, que mostram uma relação linear entre a densidade de corrente de pico e a concentração de etanol.

Estes resultados mostram que tanto o aumento dos cristais quanto as novas faces do óxido de níquel, que surgem nas temperaturas de 600 e 700°C, não apresentam boa atividade eletrocatalítica para oxidação de etanol. Seria interessante, a realização do tratamento térmico nas temperaturas de 100 a 500°C, para confirmar que a temperatura de 500°C é a melhor, em termos de atividade eletrocatalítica, que gerem as condições ótimas do nanocompósito para oxidação de etanol.

Resultados e Discussões

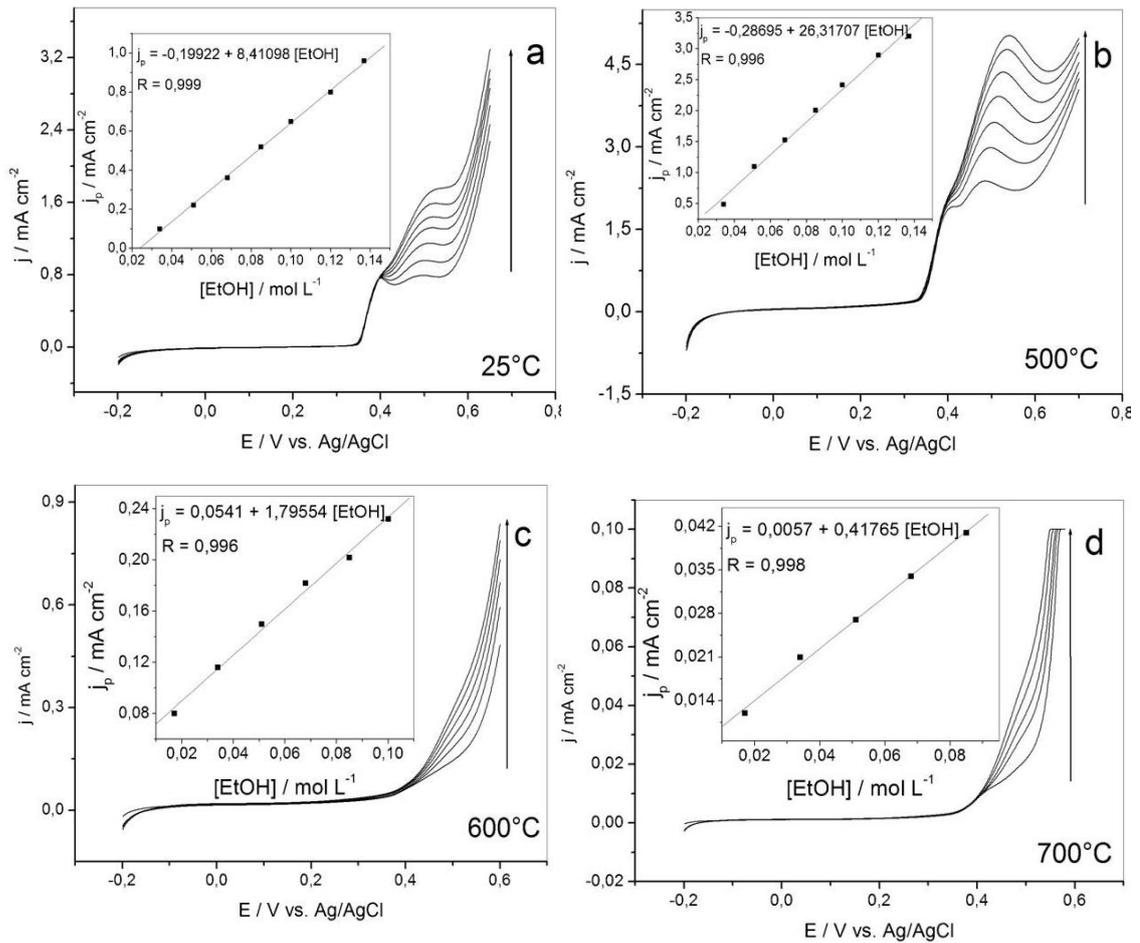


Figura 18 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol, em uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹, do Ni(II)(PAN)₂/VC em diferentes temperaturas: a) 25°C, b) 500°C, c) 600°C e d) 700°C. Nas seguintes concentrações de etanol: (0,017; 0,034; 0,051; 0,068; 0,085; 0,1; 0,12 e 0,137 mol L⁻¹) velocidade de varredura 0,01 V s⁻¹. As figuras inseridas mostram a relação linear entre as densidades de corrente de pico versus a concentração de etanol.

A tabela 8, mostra os valores referentes as densidades de corrente da oxidação de etanol e os respectivos potenciais.

Resultados e Discussões

Tabela 8 - Valores das densidades de corrente dos picos anódicos e potenciais de pico anódico para oxidação eletroquímica de etanol sobre nanocompósitos Ni(II)(PAN)₂/VC a 25 °C e NiO/VC a 500 °C.

Ni(II)(PAN) ₂ /VC 25°C			NiO/VC500°C	
EtOH (mol L ⁻¹)	j _{pa} (mA cm ⁻²)	E _{pa} (V)	j _{pa} (mA cm ⁻²)	E _{pa} (V)
0,034	0,1	0,496	0,49	0,484
0,051	0,22	0,506	1,1	0,496
0,068	0,36	0,509	1,53	0,506
0,085	0,52	0,516	2,01	0,516
0,1	0,65	0,519	2,42	0,526
0,12	0,8	0,519	2,9	0,534
0,137	0,96	0,524	3,2	0,539

6 CONCLUSÕES

O presente estudo mostra algumas considerações finais, após a caracterização física e eletroquímica dos nanocompósitos que indica distinção entre suas propriedades estruturais e químicas, conforme apresentado a seguir:

1. O estudo realizado comprova que o Vulcan XC-72R é um material que possui bastante espaços em sua superfície, com tamanho médio de partículas de 34,09 nm, enquanto o níquel mostrou-se bem distribuído em sua superfície. Por outro lado, o Black Pearls 2000 é um material compacto, com tamanho médio de partículas de 33,32 nm, estando o metal localizado em uma área específica do suporte.
2. Quanto aos processos de oxidação-redução do par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, o $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ apresenta menor potencial formal em relação ao $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$, mas com densidades de correntes bem menores.
3. Ambos os nanocompósitos apresentaram atividade eletrocatalítica para oxidação de etanol. O $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ apresentou atividade eletrocatalítica para oxidação de etanol (solução de $0,137 \text{ mol L}^{-1}$ em etanol), no potencial de pico de 0,55 V, enquanto que o $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ apresentou sua atividade máxima no potencial de 0,6 V.
4. Quanto as densidades de corrente geradas na oxidação do etanol, em termos comparativos, o $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ apresentou maiores valores de densidade de corrente.
5. Os testes amperométricos mostraram que ambos os sistemas $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$ e $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ tiveram desempenhos semelhantes quanto a oxidação de etanol.
6. Devido ao fato do sistema $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{VC}$ ter apresentado densidades de corrente bem maiores que o sistema $\text{Ni(II)(PAN)}_2/\text{BP}$, nos testes voltamétricos, este foi escolhido para a realização do tratamento térmico.

Conclusões

7. Com o tratamento térmico, observou-se que entre as temperaturas estudadas, a temperatura de 500°C foi a que apresentou maiores tamanhos de partículas para o nanomaterial avaliado NiO/VC, com tamanho médio de 56,94 nm, para o suporte VC.
8. Por outro lado, os nanomaterial NiO/VC formados nas temperaturas de 600 e 700°C, tornam-se mais compacto, ou seja, com menos espaços em sua superfície quando comparado ao nanomaterial preparado a 25°C. O aumento da temperatura proporcionou ainda o aumento dos cristalitos do NiO.
9. Em termos de estrutura do nanomaterial, observou-se mudança na temperatura de 600°C, apresentando o nanomaterial características mais cristalinas do que amorfas.
10. Em termos de atividade eletroquímica, a 500°C foram obtidas as maiores densidades de corrente para o par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. A avaliação eletrocatalítica do sistema $\text{Ni}(\text{PAN})_2$, tanto para o material natural ou após tratamento térmico, observou-se uma eficiente atividade eletrocatalítica, através da resposta voltamétrica (voltametria cíclica).
11. Quando o material é tratado termicamente, as maiores correntes eletrocatalíticas para oxidação de etanol foram obtidas para o nanocompósito NiO/VC formado a 500°C, quando comparado com as demais temperaturas estudadas.
12. Finalmente, o presente estudo indica, claramente, que há mudanças nas características físicas, químicas e eletrocatalíticas dos nanocompósitos de carbono à base do negro de carbono Vulcan XC-72R contendo o complexo $\text{Ni}(\text{PAN})_2$, quando tratado termicamente.

REFERÊNCIAS

- [1] ALDO, J. G.; ZARBIN, **Quim. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
- [2] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E., **Nature**, v. 318, p. 162 – 163, 1985.
- [3] IJIMA, S., **Nature**. v. 354, n. 56, p. 58, 1991.
- [4] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A., **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.
- [5] LI, X.; ZHANG, G.; BAI, X.; SUN, X.; WANG, X.; WANG, E.; DAI, H., **Nature Nanotech.** v. 3, p. 538 – 542, 2008.
- [6] PISON, U.; WELT, T.; GIERSIG, M.; GRONEBERG, D. A., **Eur. J. Pharmacol.**, v. 533, p. 341-350, 2006.
- [7] MCCREERY, R.L. **Chem. Rev.** v. 108, p. 2646, 2008.
- [8] HARRIS, P.J.F., **University Press Cambridge**, 1999.
- [9] DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P., **Springer Verlag, New York**, 2001.
- [10] KATZ, E.; WILLNER, I. **Chem. Phys.** v. 5, p.1085, 2004.
- [11] KINOSHITA, K. **Electrochemistry Encyclopedia**. [online] Disponível em: <<http://electrochem.cwru.edu/encycl>>. Acesso em: 23 set. 2011.
- [12] WOHLER, O.; VON STURM, F.; WEGE, E.; VON KIENLE, H.; VOLL, M.; KLEINSCHMIT, P. in: W. ed. Gerhartz, **Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry**, v. A5, VCH, p. 95, Weinheim, 1986.

Referências

- [13] Lamy, C., Lima, A., Lerhun, V., Delime, F., Coutanceau, C., Léger, J. M., **J. Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.
- [14] Tanaka, S., Umeda, M., Ojima, H., Usui, Y., Kimura, O., Uchida, I., **J. Power Sources**, v. 152, n. 1, p. 34-39, 2005.
- [15] IWASITA, T., **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 3663, 2002.
- [16] BATISTA, E. A., MALPASS, G.R.P., MOTHEO, A.J., IWASITA, T., **J. Electroanal. Chem.**, p. 571- 273, 2004.
- [17] ORDONEZ, L. C., ROQUERO, P., SEBASTIAN, P.J., RAMIREZ, J., **Catal. Today**, p. 107-46, 2005.
- [18] OLIVEIRA NETO, A., LINARDI, M., GONZALEZ, E. R., **Eclética**, p. 28-55, 2003.
- [19] Demirbas, A., *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, n. 2, p. 171-192, 2005.
- [20] Gonzales, E.R., **Quim. Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- [21] Wendt, H, Gotz, M, Linardi, M., **Quim. Nova**, v. 23, n. 4, pp. 538-546, 2000.
- [22] SUN, D., **Academic Press**, 2009.
- [23] SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, ed. 5., 1994.
- [24] REIMER, L.; LUDWIG, H., **Springer Sci.**, USA, ed. 3, 2008.
- [25] BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A.; WILSON, S., **Manning Publications Co.** p. 99-115, USA, 1992.
- [26] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., **Ed. Bookman**, Porto Alegre, RS, 2002.
- [27] BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M., Oxford University Press, Oxford, 1993.

Referências

- [28] KISSINGER, P. T.; HEINEMAN W. R., DEKKER, M., **Inc.**, New York, 1996.
- [29] XU, C.; SHEN, P. K.; JI, X.; ZENG, R.; LIU, Y., **Electrochem. Commun.** v. 71, p.305-308, 2005.
- [30] WEI, Z.D.; LI, L.L.; LUO, Y.H.; YAN, C.; SUN, C.X.; YIN, G.Z.; SHEN, P.K., **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 26055-26061, 2006.
- [31] CHEN, S.; SCHELL, M., **Electrochim Acta.** v. 44, p. 4773-4780, 1999.
- [32] CHEN, S.; SCHELL, M., **J. Electroanal Chem.** v. 478, p. 108-117, 1999.
- [33] SINGH, R.N. A.; SINGH, A.; MISHRA, D., **Appl. Sci. Innovations private Limited**, p. 255-267, India, 2009.
- [34] LIU, S. J. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 3235, 2004.
- [35] MARTINEZ-HUERTA, M. V.; ROJAS, S.; GOMEZ DE LA FUENTE, J. L.; TERREROS, P.; M.; PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. **Appl. Catal. B: Environ.** v. 69, p. 75, 2006.
- [36] XU, C.; HU, Y.; RONG, J.; JIANG, S. P.; LIU, Y. **Electrochem. Commun.** p. 9, 2009.
- [37] RAHIM, M. A. A.; HAMEED, R. M. A.; KHALIL, M. W. **J. Power Sources**, v. 134, p.160, 2004.
- [38] EL-SHAFEI, A. A. **J. Electroanal. Chem.**v. 471, p. 89, 1999.
- [39] CARDOSO, W. S., DIAS, V. L. N., COSTA, W. M., RODRIGUES, I. A., MARQUES, E. P., SOUSA, A. G., BOAVENTURA, J., BEZERRA, C. W. B., SONG, C.; LIU, H., ZHANG, J., MARQUES, A. L. B., **J Appl Electrochem.**, v. 39, p. 55–64, 2009.
- [40] LI, Z.; JUN-FENG, S., **Anal. Biochem.**, v. 39, p. 56–63, 2009.
- [41] SINGH, R.N.; ANINDITA; SINGH, A., **Carbon**, v. 47, p. 271-278, 2009.

Referências

- [42] SINGH, R.N., SINGH, A., ANINDITA., **J. Solid State Electrochem.**, v. 13, p. 1259-1265, 2009.
- [43] SINGH, R.N.; SINGH, A.; ANINDITA, **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 34, p. 2052-2057, 2009.
- [44] ANINDITA, R. AWASTHI, MADHU AND R.N. SINGH, **The Open Catal. J.**, v. 4, p. 88-99, 2011.
- [45] LI, H.; KANG, D.; WANG, H.; WANG, R., **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 6, p. 1058 – 1065, 2011.
- [46] BONESI, A.R.; MORENO, A, M.S.; TRIACA, B, W.E.; CASTRO LUNA, A, A.M., **Int. J. Hydrogen Energy**., v. 35, p. 5999–6004, 2010.
- [47] JIANG, Q.; WU, X.; SHEN, M.; MA, Z.; ZHU, X. **Catal Lett.**, v. 124, p. 434–438, 2008.
- [48] SHUIHUA, T., GONGQUAN, S., JING, Q. I., SHIGUO, S., JUNSONG, G., QIN, X., HAARBERG, M. G., **Chin. J. of Catal.**, v. 31, p.12-17, 2010.
- [49] KELLER, N., REBMANN, G., BARRAUD; E., ZAHRAA, O., KELLER, V., **Catal. Today**, v. 101, p. 323–329, 2005.
- [50] NHUT, M. J., PESANT, L., TESSONNIER, P. J., WINÉ, G., GUILLE, J., HUU, P. C., LEDOUX, J. M. **Appl. Catal., A**, v. 254,p. 345–363, 2003.
- [51] JOB, N., MARIE, J., LAMBERT, S., FABRY, B. S., ACHARD, P. **Energy Convers. Manage.**, v. 49, p. 2461–2470, 2008.
- [52] WANG, G., SUN, G., WANG, Q., WANG, S., SUN, H., XIN, Q., **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 11245-11253, 2010.
- [53] COLOMA, F.; ESCRIBANO, A.S.; FIERRO, J.L.G.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Langmuir**, v. 10 p. 750–755, 1994.

Referências

- [54] TIAN, J.H., WANG, F.B., SHAN, Z.Q., WANG, R.J., ZHANG, J.Y., **J. Appl. Electrochem.**, v. 34, p. 461-467, 2004.
- [55] HINDS, G., **NPL Report**, United Kingdom, p. 10–12, 2005.
- [56] KANG, M.; BAE, Y.S.; LEE, C.H., **Carbon**. v. 43, p. 1512–1516, 2005.
- [57] MAZUREK, M., BENKER, N., ROTH, C., FUESS, H., **Fuel Cells** v. 6, p. 208 – 213, 2006.
- [58] CHENG, H., YAN, W., SCOTT, K., **Fuel Cells.**, v. 7, p. 16–20, 2007.
- [59] MUKERJEE, S., **J. App. Electrochem.**, v. 20, p. 537–548, 1990.
- [60] MINAMI, R., KITAMOTO, Y., CHIKATA, T.; KATO, S., **Electrochim. Acta.**, v. 51, p. 864–866, 2005.
- [61] NIE, M., SHEN, P.K., WU, M.; WEI, Z., MENG, H., **J. Power Sources.**, v. 162, p.173–176, 2006.
- [62] MA, Z.F., XIE, X.Y., MA, X. X., ZHANG, D.Y., REN, Q., HEß-MOHR, N., SCHMIDT, V.M., **Electrochem. Commun.**, v. 8, p. 389–394, 2006.
- [63] BOGDANOFF, P., HERRMANN, I., HILGENDORFF, M., DORBANDT, I., FIECHTER, S., TRIBUTSCH, H., **J. New Mater. Electrochem. Sys.** v. 7, p. 85–92, 2004.
- [64] HERRMANN, I., BRUSER, V., FIECHTER, S., KERSTEN, H., BOGDANOFF, P., **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, p. 2179–2185, 2005.
- [65] SAVASTENKO, N. A., BRUSER, V., BRUSER, M., ANKLAM, K., KUTSCHERA, S., STEFFEN, H., SCHMUHL, A., **J. Power Sources.**, v. 165, p. 24–33, 2007.
- [66] SHIOYAMA, H., HONJO, K., KIUCHI, M., YAMADA, Y., UEDA, A.I., KURIYAMA, N., KOBAYASHI, T., **J. Power Sources.**, v. 161, p. 836–838, 2006.

Referências

- [67] LIU, H., SONG, C., TANG, Y., ZHANG, J., ZHANG, J. **Electrochim. Acta.**, v. 52, p. 4532–4538, 2007.
- [68] HAN, K.S., MOON, Y.S., HAN, O.H., HWANG, K.J., KIM, I., KIM, H., **Electrochem. Commun.**, v. 9, p. 317–324, 2007.
- [69] BEZERRA, C. W.B., ZHANG, L., LIU, H., LEE, K., MARQUES, A. L.B., MARQUES, E. P., WANG, H.; ZHANG, J., **J. Power Sources.**, v. 173, p. 891–908, 2007.
- [70] WATANABE, M., SEI, H., STONEHART, P., **J. Electroanal. Chem.**, v. 261, p. 375–387, 1989.
- [71] GOLIKAND, A. N., SHAHROKHIAN, S., ASGARI, M., MARAGHEH, M G., LIRANNEJAD, KHANCHI, A., **J. Power Sources.** v. 144, p. 21–27, 2005.
- [72] ANJOS, A.P., Dissertação (Mestrado em Química Analítica). 77f. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 1992.
- [73] PIOTR, M.; DROZDZEWSKI, **Spectrochim. Acta**, v. 45A, n. 4, p. 455 - 463, 1989.
- [74] NOSSOL, E., ZARBIN, G.J.A., **Electrochim. Acta**, v.54, p.582–589, 2008.
- [75] DELAUNOIS, F., LIENARD, P., **Surf. Coat. Technol.**, v. 160, p. 239–248, 2002.
- [76] WEIPING Y., HENAN L., JUNSHAN L., JIHONG G., **Sens. Actuators, A**, v. 136, p. 212–215, 2007.
- [77] CHENG J., ZHANG X., YE Y., **J. Solid State Chem.**, v. 179, p. 91–95, 2006.
- [78] AAL, A. A. E., MALEKZADEH, M. S., RASHAD M.M., MIDANY E. A.A., SHALL E. H., **Powder Technol.**, v. 171, p. 63–68, 2007.
- [79] WU, M., ZHU Y., ZHENG, H., QIAN, Y., **Inorg. Chem. Commun.**, v. 5, p. 971–974, 2002.

Referências

- [80] KOLIKAND, A. N., MARAGHEH, M. G., IRANNEJAD, L., ASGARI, M., **Russ J. Electrochem.**, v. 42, p. 167, 2006.
- [81] KHAN, M.R., KHOO, S. B., **Analyst.**, v. 123, p. 1351, 1998.
- [82] Cataldi T.R.I., D., Centonze, G., Ricciardi, **Electroanalysis.**, V. 7, n. 4, p. 312–318, 1995.
- [83] Vukovic, M., **J. Appl. Electrochem.**, V. 24, n. 9, p. 878–882, 1994.
- [84] Pasquini, F., Tissot, P., **J. Appl. Electrochem.** v. 26, n. 2, p. 211–215, 1996.
- [85] MAO-SUNG, W., HUNG-HO, H., **Electrochim. Acta.**, v. 53, p. 3427–3435, 2008.
- [86] ANTOLINI, E., MATER, **J. Sci.**, v. 38, p. 2995–3005, 2003.
- [87] CAMERON, D.S., COOPER, S.J., DODGSON, I.L., HARRISON, B., JENKINS, J.W., **Catal. Today**, v. 7, p. 113 – 137, 1990.