

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química PPGQ/UNICENTRO

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS À BASE DE CARBONO CERÂMICO
MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL
APLICADOS NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS EM MEIO ALCALINO.**



Tese de Doutorado

MARCIO LUIZ MÓDOLO

GUARAPUAVA-PR

2014

MARCIO LUIZ MÓDOLO

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS À BASE DE CARBONO CERÂMICO
MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE NÍQUEL
APLICADOS NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ALCOÓIS EM MEIO ALCALINO.**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara.

Orientador

Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa.

Co-orientadora

GUARAPUAVA-PR

2014

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

*"Mas se você escutar bem de
perto, você pode ouvi-los
sussurrar o seu legado. Vá em
frente, abaixe-se. Escute, está
ouvindo? - Carpe - ouve? -
Carpe, carpe diem, colham o dia
garotos, tornem extraordinárias
as suas vidas."*

Professor Keating

"A sociedade dos Poetas Mortos"

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Ao meu orientador professor Dr. Sérgio Toshio Fujiwara, pelas dicas, pelas conversas, pelo apoio, pela amizade, mas principalmente pela confiança em mim depositada ao longo desta árdua jornada de estudos, sem o qual este sonho não seria possível

Aos meus pais, Ivo e Juselina Módolo, por terem sido mais que uma referência para mim, por serem à base de tudo, um exemplo de vida.

Aos meus irmãos, Reginei e Rosana, pelo incentivo, apoio e estímulo ao longo desta jornada e pelas palavras de conforto nos momentos difíceis.

A minha família de Guarapuava, minha irmã Regilene e meu cunhado Lincoln, pela fundamental ajuda, pela moradia, pela acolhida e por fazerem me sentir em casa.

Aos meus sobrinhos, Juninho e Bruna, que vi crescer ao longo destes sete anos de Mestrado e Doutorado, eles que tornavam meus dias de estudos mais felizes, renovando minhas energias.

A minha noiva Thyanne Leal, pela parceria, paciência, compreensão, e estrutura emocional.

A professora Dra. Christiane Andrade Pessoa pela Co-orientação, pelas dicas e ajuda na escrita do artigo.

Ao professor Dr. Fauze Jacó Anaissi, pelo incentivo, pelas conversas, pelas idéias, pela ajuda com as medidas e a patente.

A professora Dra. Eryza Guimarães Castro, pela amizade, pela ajuda com a escrita e os gráficos.

Ao professor, Dr. Ernesto Chaves Pereira, (LIEC-UFSCar) pela ajuda nas análises de MEV, FTIR e DRX.

Ao professor Dr. Koiti Araki, pela valorosa ajuda na escrita da patente.

Ao meu grande amigo Marins Danczuk, companheiro de estudos, viagens, discussões, risadas e pelo material utilizado nesta tese.

Ao meu amigo Silvano Rodrigo Valandro, pela imensa ajuda na produção dos materiais cerâmicos e nas medidas realizadas na UFSCar.

Aos meus amigos Cicero (pia) e Andressa, pela grande amizade, pelas risadas, pelas conversas, enfim pela parceria.

Aos meus amigos do LabMat, Filipi (pela imensa ajuda com a informática), Juan, Hécio, Guilhermão, Tamara, Fran, Janaina, Karine, Gabriel, Dayane, Giancarlo (pato), Mariane, Priscila, Andréia, Marilze.

Ao Instituto Federal do Paraná (IFPR), campus Foz do Iguaçu, pelo apoio a minha qualificação profissional.

A todos meus amigos externos a Universidade, pelo entendimento dos vários ``nãos`` dados ao longo desses anos.

RESUMO

Nesta tese foram desenvolvidos e aplicados uma nova classe de eletrodos quimicamente modificados, eletrodos à base de carbono cerâmico (ECC), produzidos pelo método de sol-gel. Diferentes parâmetros para a síntese de ECC foram estudados. Alguns fatores, tais como o tipo de precursor e do catalisador, influenciam diretamente nas propriedades condutoras, mecânicas e morfológicas dos ECC, e esses estão refletidos na resposta eletroquímica. Tais respostas foram analisadas para a corrente de pico anódica (I_{pa}) e a variação de potencial (ΔE) dos respectivos voltamogramas cíclicos. Analisando o conjunto dos resultados obtidos, uma maior reversibilidade e corrente de pico anódica foram observadas para o eletrodo sintetizado com maior proporção grafite/precursor, em condições alcalinas possuindo como precursor o metiltrimetóxisilano (MTMS). O eletrodo formado por essa rota de síntese se mostrou mais hidrofóbico, quando comparado com o precursor Tetraetóxisilano (TEOS) minimizando a corrente de fundo, aumentando dessa forma a sensibilidade do eletrodo. Sugere-se que o material obtido por esta via possui estrutura morfológica mais porosa, proporcionando uma maior reversibilidade e melhor definição do voltamograma. Esses eletrodos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios-x (DRX) e análise termogravimétrica (TG/DTA). O eletrodo com melhor resposta eletroquímica foi então modificado com nanopartículas de hidróxido de níquel e aplicado como anodos para eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino. Altos valores de densidade de corrente da oxidação dos alcoóis foram observados utilizando apenas 10% (m/m) do modificador em solução de KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Em adição, a eletro-oxidação dos alcoóis estudados ocorre em potenciais menores, comparado com catalisadores à base de metais nobres. A dependência da quantidade do modificador no ECC foi estudada, mostrando uma resposta linear da corrente do pico anódico em função da quantidade de massa utilizada. O eletrodo suportou um grande número de ciclagens na presença dos alcoóis estudados, não havendo envenenamento do mesmo.

ABSTRACT

In this thesis a new class of chemically modified electrodes, carbon ceramic electrodes (CCE), was developed and applied produced by a sol-gel method. Different parameters for the synthesis of ecc were studied. Some factors such as the type of precursor and catalyst, directly influence the conductive properties, mechanical and morphological ecc, and these are reflected in the electrochemical response. Such responses were analyzed for the anodic peak current (I_{pa}) and the potential change (ΔE) of the respective cyclic voltammograms in presence of potassium ferrocyanide. Analyzing the set of results obtained from cyclic voltammetry a higher reversibility and anodic peak current was observed for the electrode synthesized with a greater proportion graphite/precursor in alkaline conditions as a precursor possessing the Methyltrimethoxysilane (MTMS). The electrode formed by this synthetic route was more hydrophobic, when compared to the precursor tetraethylorthosilicate (TEOS) minimizing background current, thus increasing the sensitivity of the electrode. It is suggested that the obtained material presents a porous morphological structure, providing higher reversibility and better definition of voltammetric peaks. These electrodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XDR). The electrode with the best electrochemical response was then modified with nickel hydroxide nanoparticles and applied as anodes for electro-oxidation of alcohols in alkaline medium. High values of current density 67, 77, 72 and 99 mA were observed for methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol, respectively, using only a 10% (w/w) in the modifier solution of KOH 1.0 mol.l⁻¹. In addition, the electro-oxidation of alcohols studied occurs at lower potential, compared to catalysts based on noble metals. The dependence of the amount of the modifier in the CCE was studied, showing a linear response of the anodic peak current as a function of the amount of mass used. The electrode supported a large number of cycles in the presence of alcohols studied, with absence of poisoning. High concentration values of fuels at the point of saturation were found.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema básico para construção e aplicações dos eletrodos quimicamente modificados.

Figura 2 - Evolução da gelatinização do processo sol-gel com o aumento da fração de microgel.

Figura 3 - Transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico.

Figura 4 - Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado e posterior dopagem com as partículas de grafite.

Figura 5 - Estrutura molecular dos precursores utilizados na produção do ECC pelo método solo gel.

Figura 6 - Imagem do eletrodo de carbono cerâmico sintetizado através do processo sol-gel.

Figura 7 - Voltamograma Cíclico obtido para ensaio 16 em Ferrocianeto de Potássio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ com eletrólito suporte de NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6,5 e velocidade de varredura de 50 mV/s

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono cerâmico sintetizado via ensaio 16 (ECC-BM) e do eletrodo de pasta de carbono (EPC) em ferrocianeto de potássio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6,5 e velocidade de varredura de 50 mV/s.

Figura 9 - Variação da corrente anódica (I_{pa}) e da corrente catódica (I_{pc}) após sucessivas varreduras de potencial para o eletrodo obtido no ensaio 16 em ferrocianeto de potássio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ com um eletrólito suporte de NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6,5 e velocidade de varredura de 50 mV/s.

Figura 10 - Gráfico de probabilidade normal para os efeitos de I_{pa} para os ECCs sintetizados pelo método sol-gel.

Figura 11 - Gráfico de probabilidade normal para os efeitos de ΔE para os ECC sintetizados pelo método sol-gel.

Figura 12 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os materiais (a) AT, (b) BT, (c) AM, (d) BM (aumento de 2000X escala = 10 μm).

Figura 13 - Espectros de FTIR para as amostras de carbono cerâmico AT, BT, AM e BM.

Figura 14 - Curvas de TG para os materiais AT, BT, AM e BM a uma taxa de 20°C/mim sob atmosfera de Ar.

Figura 15 - Curva de DTA referentes os materiais AT, BT, AM e BM a uma taxa de 20°C/mim sob atmosfera de Ar.

Figura 16 - Espectros de FTIR para as amostras de carbono cerâmico AT, BT, AM e BM após aquecimento a 1000°C sob atmosfera de ar.

Figura 17 - Difratogramas de raios X para os compósitos de carbono cerâmico equivalentes aos ensaios 10 (AT), 12 (AM), 14 (BT) e 16 (BM).

Figura 18 - Voltamogramas Cíclicos do ECC-BM em diferentes condições de pH em KOH 1,0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos do ECC-BM em diferentes tipos de alcoóis 0,1 mol. L⁻¹ em KOH 1.0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos das diferentes formas de Ni(OH)₂ suportado sobre o ECC-BM em KOH 1.0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 21 - Diagrama de Bode descrevendo as diferentes estruturas do hidróxido de níquel ancorado sobre o ECC.

Figura 22 - (a) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ECC-BM/ α -Gel Ni(OH)₂ aumento de 2000X, escala de 10 μ m. (b) Imagens de EDS com mapeamento de níquel da amostra ECC-BM/ α -Gel Ni(OH)₂.

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos do α -Ni(OH)₂ suportado sobre o ECC-BM em diferentes proporções (m/m) em KOH 1,0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 24 - Variação da densidade de corrente do pico anódico em função da quantidade do modificador α - Ni(OH)₂ suportado sobre o ECC-BM.

Figura 25 - Variação do potencial (V) em função da quantidade do modificador α - Ni(OH)₂ suportado sobre o ECC-BM.

Figura 26 - Variação da densidade de corrente do pico anódico após sucessivas varreduras do ECC-BM/ α -gel Ni(OH)₂ com potencial fixo de 0 – 0,5 V em KOH 1.0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos do ECC-BM/ α -gel Ni(OH)₂ antes e após ser deixado em repouso por vinte e quatro horas no eletrólito suporte KOH 1,0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos frente a eletro-oxidação dos alcoóis a 0,1 mol.L⁻¹, utilizando como eletrodo de trabalho ECC-BM/ α -gel Ni(OH)₂ em KOH 1,0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 29 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol 0,1 mol.L⁻¹, usando grafite modificado com α -Ni(OH)₂ como eletrodo de trabalho em KOH 1,0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 30 - Mecanismo proposto para a eletro-oxidação do metanol em meio básico usando hidróxido de níquel como catalisador.

Figura 31 - Esquema de reação de eletro-oxidação do etilenoglicol, com formação de possíveis intermediários de reação.

Figura 32 - Esquema de reação de oxidação do glicerol em meio alcalino, com obtenção dos possíveis produtos intermediários da reação.

Figura 33 - Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol 0,1 mol.L⁻¹ pelo ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ em diferentes concentrações do eletrólito suporte, KOH 1,0 mol.L⁻¹ a e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 34 - Variação da densidade de corrente do pico anódico após sucessivas varreduras do ECC-BM/ α -gel Ni(OH)₂ na presença de etanol 0,1 mol.L⁻¹ com potencial fixo de 0,2 – 0,6V a 20 mV/s em KOH 1.0 mol.L⁻¹

Figura 35 - Variação da densidade de corrente anódica pela concentração de metanol na solução obtido por cronoamperometria a 500 mV em KOH 1,0 mol.L⁻¹.

Figura 36 - Variação da densidade de corrente anódica pela concentração de Etanol na solução obtido por cronoamperometria a 500 mV em KOH 1,0 mol.L⁻¹.

Figura 37 - Variação da densidade de corrente anódica pela concentração de Etilenoglicol na solução obtido por cronoamperometria a 500 mV em KOH 1,0 mol.L⁻¹.

Figura 38 - Variação da densidade de corrente anódica pela concentração de Glicerol na solução obtido por cronoamperometria a 500 mV em KOH 1,0 mol.L⁻¹.

Figura 39 - Histograma ilustrando a variação da concentração no ponto de saturação dos diferentes alcoóis estudados.

Figura 40 - Voltamogramas cíclicos do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ antes e após a calcinação a 200°C, durante 2 horas em KOH 1,0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Figura 41 - Difratoogramas de raios-x dos materiais sintetizados à base de carbono cerâmico, antes e após sofrerem modificações com α -Ni(OH)₂, e antes e após a calcinação a 200°C por 2 horas.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores estudados no planejamento fatorial 2^4 para a síntese do ECC.

Tabela 2 - Proporções de grafite/precursor, precursor e catalisador referentes aos níveis determinados no planejamento fatorial.

Tabela 3 - Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2^4 utilizado na síntese do ECC.

Tabela 4 - Fatores, níveis, valores de separação de pico e intensidade do pico anódico para o planejamento fatorial 2^4 .

Tabela 5 - Efeitos calculados para um planejamento 2^4 .

Tabela 6 - Distância dos picos anódicos e catódicos e pontencial de pico anódico dos diferentes formas de nanopartículas de Ni(OH)_2 ancoradas sobre a superfície do ECC-BM.

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos (j , E_i , E_p) obtidos por voltametria cíclica frente a eletro-oxidação dos alcoóis em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 20 mV/s .

Tabela 8 - Quadro resumo das densidades energéticas e dos produtos de oxidação dos alcoóis em estudo neste trabalho.

Tabela 9 - Valores das concentrações de metanol no ponto de saturação obtidos a partir de diferentes eletrodos.

LISTA DE ABREVIATURA

- EQM - Eletrodos Quimicamente Modificados.
- ECC - Eletrodos de Carbono Cerâmico.
- TEOS - Tetraetóxisilano.
- MTMS - Metiltrimetóxisilano.
- DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell.
- FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.
- DRX - Difractometria de raios-x.
- LIEC - Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica.
- μL - Microlitros.
- m/V - Relação massa/Volume.
- EPC - Eletrodo de pasta de carbono.
- μm - Micrometros.
- I_{pa} - Correntes de pico anódico.
- ΔE - Variação de potencial.
- OP - Potencial de início de oxidação.
- TGA/DTA - Análise termogravimétrica/Análise diferencial térmica.
- EDS - Espectrometria de energia dispersiva de raios-x.
- ECC-BM - Eletrodo de carbono cerâmico obtido por catálise básica.
- E_{pa} - Potencial de Pico Anódico.
- E_{pc} - Potencial de pico Catódico.
- AT - Catalise ácida com precursor TEOS.
- AM - Catalise ácida com precursor MTMS.
- BT - Catalise Básica com precursor TEOS.
- BM - Catalise Básica com precursor MTMS.
- ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ - Eletrodo de carbono cerâmico obtido por catálise básica modificado com nanopartículas de hidróxido de níquel.
- j - Densidade de Corrente.
- E_i - Potencial de início de oxidação
- E - Potencial máximo de oxidação.
- v = velocidade

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	li
LISTA DE TABELAS.....	Vi
LISTA DE ABREVIATURA.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Eletrodos quimicamente modificados.....	1
1.2 Processo sol-gel.....	4
1.3 Eletrodos de carbono cerâmico.....	8
1.4 Planejamento fatorial.....	11
1.5 Células a combustível.....	13
1.6 Catalisadores para células a combustível de álcool direto.....	15
2. OBJETIVO GERAL.....	18
2.1 Objetivos específicos.....	18
3. METODOLOGIA.....	20
3.1 Sínteses dos materiais à base de carbono cerâmico.....	20
3.2 Obtenções dos eletrodos de carbono cerâmico.....	21
3.3 Síntese dos Eletrodos de Carbono Cerâmico Modificados com nanopartículas de Hidróxido de Níquel.....	23
3.4 Estudos Eletroquímicos.....	24
3.5 Caracterização física dos materiais.....	24
4. RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO.....	25
4.1 Processo Sol-Gel.....	25
4.2 Estudos eletroquímicos.....	27
4.3 Análise quimiométrica.....	31
4.4. Caracterização morfológica.....	36
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	36
4.4.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	38
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTA).....	40
4.4.4 Difração de Raios - X.....	43

4.5 Estudos eletroquímicos do ECC-BM para aplicação em células a combustível.....	44
4.6 Caracterização eletroquímica e morfológico do ECC-BM/ α Ni(OH) ₂	46
4.7 Utilização do ECC-BM/ α -Ni(OH) ₂ como anodos na eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino.....	56
4.8 Estudos do ECC-BM/ α -Ni(OH) ₂ em diferente valores de concentração do eletrólito suporte.....	66
4.9 Comportamento eletroquímico do ECC-BM/ α -Ni(OH) ₂ em alcoóis após sucessivas varreduras.....	68
4.10 Estudos da saturação do ECC-BM/ α -Ni(OH) ₂ frente a adições sucessivas dos alcoóis estudados.....	69
4.11 Estudo térmico do ECC-BM/ α -Ni(OH) ₂	75
4.12 Caracterização estrutural do ECC-BM/ α -Ni(OH) ₂	77
5. CONCLUSÕES	78
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	80

1. INTRODUÇÃO.

1.1 Eletrodos Quimicamente Modificados.

O uso do termo eletrodos quimicamente modificados (EQM) foi inicialmente introduzido por Murray [1] e colaboradores em 1975, para nomear eletrodos com espécies eletroativas adsorvidas em sua superfície. O objetivo principal para a construção de EQM é poder mudar e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, como uma forma de alterar a reatividade e sensibilidade do eletrodo base [2].

Uma característica dos EQM é a sua facilidade de construção. É constituído de duas partes distintas, o eletrodo suporte (platina, ouro, cobre, carbono) e o agente modificador que é unido ao eletrodo suporte. A forma de preparação do agente modificador é determinada pelas características analisadas desejadas do eletrodo. Um esquema acerca dos EQM pode ser vista na figura 1.

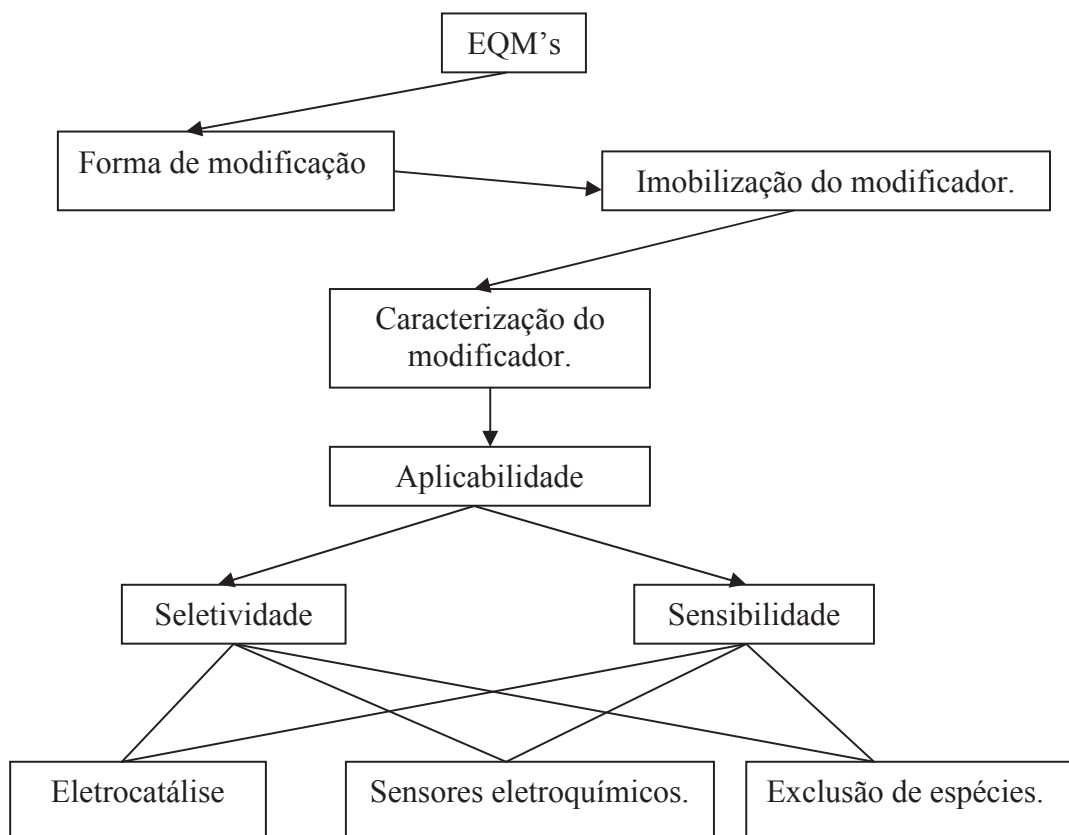


Figura 1. Esquema básico para construção e aplicações dos eletrodos quimicamente modificados: Adapt. ref. 3.

Eletródos convencionais como platina e ouro possuem algumas desvantagens em relação aos EQM. A baixa velocidade de algumas reações eletroquímicas exibidas por algumas espécies que exigiam uma sobretensão elevada para ocorrer e o alto custo desses materiais inibem as aplicações desses eletródos em escalas industriais [4]. Dessa forma, esses inconvenientes poderiam ser minimizados com a introdução de EQM.

Além disso, os EQM possuem vantagens, que podem ser usadas com fins analíticos, tais como: a) estabilidade química e mecânica, características básicas para garantir a durabilidade do sensor e reprodutibilidade das medições, b) emprego de matrizes que permitam a imobilização de uma ou mais espécies catalíticas, c) larga faixa dinâmica de trabalho, com resposta linear em função da concentração do substrato/analito, d) correntes relativamente baixas e estáveis na ausência do substrato em faixa larga de potencial, e) compatibilidade com meios orgânicos e aquosos, f) facilidade de preparação de maneira reprodutível, g) sensibilidade (devido à melhoria na eficiência na etapa de transferência de elétrons) e seletividade de resposta no que se refere ao substrato investigado [4].

Apesar da grande versatilidade e perspectivas apresentadas pelos eletródos quimicamente modificados, a utilidade de um eletrodo é muitas vezes limitada devido a uma passivação gradual de sua superfície. Essa consequência ocorre principalmente devido à adsorção dos produtos da própria reação de óxido-redução utilizada o processo eletroquímico, dos subprodutos dessas reações que podem se polimerizar e se depositar sobre a superfície dos eletródos. Além disso, a sensibilidade de muitos analitos importantes pode ser prejudicada em função da cinética de transferência de elétrons entre esses compostos e os materiais dos eletródos serem excessivamente lenta. Outra limitação é a dificuldade de discriminação entre compostos alvos que possuam características redox similares [5,6]. Os eletródos quimicamente modificados oferecem um grande potencial para minimizar os problemas acima descritos e, conseqüentemente, aumentar a gama de utilizações dos mesmos.

A construção de eletródos quimicamente modificados utilizando-se de materiais porosos, tais como sílica teve um grande desenvolvimento a partir do início da década de 90, juntamente com o advento dos eletródos de pasta de

carbono modificados e tem crescido exponencialmente até os dias atuais [7-9]. Tais materiais, por apresentarem áreas superficiais elevadas, possibilitam um extraordinário aumento na superfície ativa e conseqüentemente na sensibilidade e velocidade das reações eletroquímicas [10-13].

No entanto, uma grande desvantagem é que esses não são condutores de eletricidade, o que em princípio por si só não os credencia à utilização em processos eletroquímicos, apenas quando incorporados em eletrodos de pasta de carbono ou dispersos em superfícies metálicas [14-17]. Como alternativa para esses problemas, recentemente tem havido um crescente interesse por parte de alguns pesquisadores [18-20] numa nova geração de materiais que apresentam uma alta condutividade elétrica, os chamados eletrodos de carbono cerâmico (ECC). Esses eletrodos são basicamente obtidos através da dopagem da matriz de sílica obtida pelo método sol-gel com o pó de carbono vítreo, grafite ou nanotubos de carbonos [21- 24].

Tais tipos de eletrodos foram primeiramente propostos pelo grupo de Lev e colaboradores [25] e desde então têm sido aplicados na determinação de diversas espécies de interesse [26-29]. A principal vantagem desses materiais em relação aos demais eletrodos à base de carbono é que eles combinam as propriedades do processo sol-gel (tais como, obtenção de materiais porosos versáteis com alta área superficial) e a condutividade dos materiais de carbono, possibilitando assim a obtenção de um eletrodo de superfície renovável similar ao eletrodo de pasta de carbono, no entanto mais robusto e de maior estabilidade. Esse método providencia eletrodos com diferentes configurações, tais como pastilhas, discos, incorporados dentro de tubos de vidro ou plástico, microeletrodos, entre outros. Devido a essas propriedades, a incorporação de espécies eletroativas no ECC é bastante fácil e interessante, aumentando dessa forma a sua gama de aplicações eletroanalíticas.

A eficiência dos materiais cerâmicos carbono-grafite depende do grau de dispersão das espécies que devem ter dimensões nanométricas, garantindo assim uma boa condução elétrica. O método de preparação do eletrodo carbono cerâmico influencia diretamente nas suas propriedades (a área superficial específica, o tamanho médio dos poros e a sua distribuição).

A natureza e a concentração do catalisador, do tipo de precursor alcóxido são parâmetros específicos que afetam fortemente a velocidade das reações de hidrólise e condensação, o que, por sua vez, determina as propriedades finais do material. Por exemplo, dependendo do precursor utilizado, podem-se obter compósitos hidrofílicos ou hidrofóbicos. Quando é utilizado o tetraetóxisilano (TEOS) como precursor, o compósito formado é hidrofílico, permitindo a construção de um eletrodo permeável a soluções aquosas. Por outro lado, ao utilizar o metiltrimetóxisilano (MTMS), o composto formado é hidrofóbico. Esse composto é mais interessante porque rejeita água, deixando somente poucas partículas de carbono na superfície do eletrodo em contato com o eletrólito. Dessa forma, essa configuração minimiza a corrente de fundo (a qual é proporcional à superfície condutora do eletrodo), aumentando a sensibilidade do mesmo [30].

1. 2 O Processo Sol-Gel.

A transição sol-gel consiste em um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pela formação de ligações entre partículas, levando assim a formação de uma rede sólida tridimensional. O sistema que inicialmente era viscoso, com o passar do tempo adquire um caráter elástico. Essa transição se difere em muito da solidificação clássica de um líquido, pois após esta transição a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida [31].

O sistema, inicialmente, é constituído por partículas coloidais dispersas (Figura 2a), resultantes da polimerização do monômero. Considerando condições como temperatura e pH, por exemplo, essas partículas podem ligar-se e formar pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Figura 2b e 2c), chamadas de microgel. Essas regiões estruturadas crescem até a rede sólida e ocupam aproximadamente metade do volume total (Figura 2d). Nessa situação a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico [31]. A partir do ponto de gel, as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Figura 2e), atingindo a formação de uma rede contínua por todo o sistema (Figura 2f).

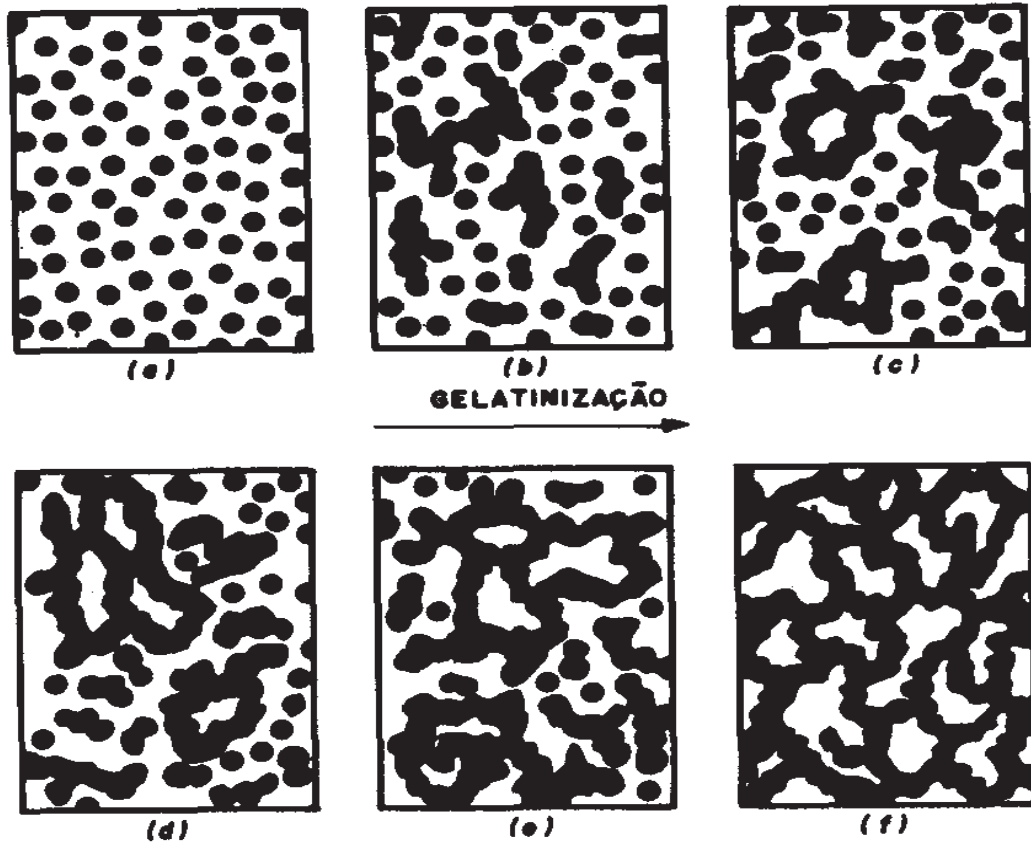


Figura 2 – Evolução da gelatinização do processo sol gel com o aumento da fração de microgel [31].

O sol é formado por uma suspensão de partículas coloidais, com dimensão de 1 a 100 nm, em um líquido. O gel é constituído pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios. Os géis coloidais são o resultado da agregação linear de partículas primárias (Fig. 3a) que ocorre com a alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. No caso do gel polimérico, o qual é proveniente de reações de polimerização (Fig. 3b), a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares. A fabricação do sol-gel envolve a hidrólise a baixas temperaturas de um precursor monomérico apropriado, seguido da condensação para produzir uma ponte polimérica “oxo” de SiO_2 interligada [31,32].

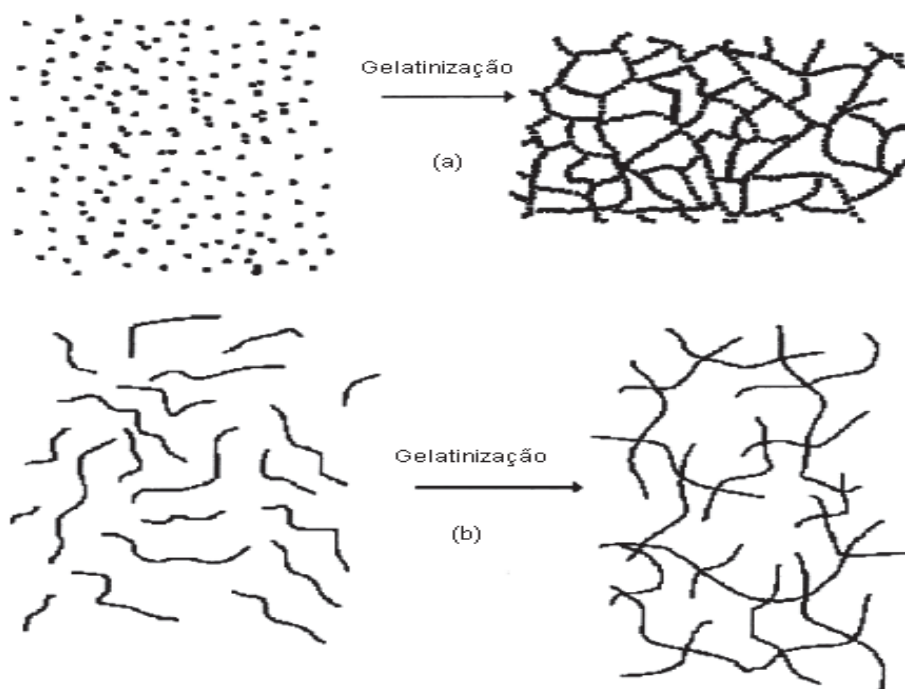


Figura 3 - Transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico [31].

O processo sol-gel é baseado na polimerização de precursores moleculares, tais como os alcóxissilanos metálicos $M(OR)_n$ [33]. As reações de hidrólise e condensação desses alcóxissilanos levam à formação de oxopolímeros metálicos. Uma das características principais oferecidas pelo processo sol-gel é permitir a inserção de diferentes substâncias químicas em uma rede polimérica inorgânica.

Os componentes inorgânicos e orgânicos desejados podem, então, ser combinados em escala nanométrica, originando os híbridos inorgânico-orgânicos. Essa técnica experimental apresenta algumas vantagens inerentes sobre outras na obtenção desses híbridos, como o controle da estrutura, porosidade com formação de materiais meso ou microporosos, composição homogênea, pureza e habilidade para preparação de materiais modulados com partículas esféricas, fibras ou filmes finos [34-36].

Esse processo é, geralmente, dividido em dois estágios: hidrólise do alcóxido onde são produzidos os grupos hidroxilas e policondensação dos

mesmos com os grupos alcóxidos remanescentes, podendo essas reações ocorrerem tanto em meio ácido como básico [37].

As reações de hidrólise de sais inorgânicos e a condensação das espécies hidrolizadas de alcóxido em meio aquoso podem formar uma grande variedade de espécies químicas [38]. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares, as quais originam dois tipos de géis, que são descritos como:

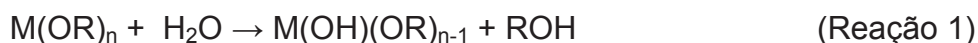
(a) géis coloidais - em que os efeitos estéricos ou eletrolíticos no sol dominam a formação do gel. A principal característica desse tipo de gel é a forma como as partículas individuais contidas no sol podem ser arranjadas durante o processo.

(b) géis poliméricos - em que a velocidade e extensão da reação química levam à polimerização de agregados e interpenetração durante a gelatinização.

As reações químicas envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte maneira:

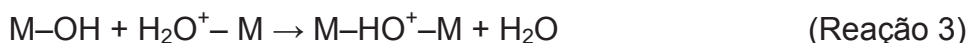
1. Hidrólise do precursor, que leva à formação das ligações M-OH. A hidroxilação de sais inorgânicos é dependente principalmente do pH da solução aquosa, resultando em um cátion metálico ligado a três tipos diferentes de ligantes: aquo [M(OH₂)], hidroso [M-OH] ou oxo [M=O]: As reações químicas envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte forma [14,25,26].

a) Hidrólise do precursor, o que leva à formação de ligações M-OH [39,40]:

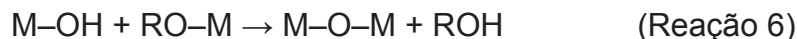
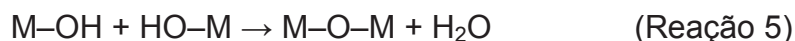


b) A próxima etapa envolve reações de condensação que podem se processar por olação e oxolação [31,32]:

olação:



oxolação:



A condensação via oxolação envolve a reação de hidróxido ou aquo íons do tipo $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$, correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual M-OH é o nucleófilo e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo, a cinética da reação depende da labilidade da ligação M-OH₂, que consiste em etapa lenta do processo. A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal, envolvendo frequentemente a reação de íons oxo-hidróxido $[(\text{MO}_x(\text{OH})^{n-x})^{(n+x-z)}]$. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, a reação ocorre por adição nucleofílica [41].

Nesse caso, os grupos ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente. Quando a esfera de coordenação do metal está completamente saturada, pode ocorrer a substituição nucleofílica que compreende, numa primeira etapa, a adição com formação de pontes OH, que são instáveis, seguida da eliminação do grupo de saída H₂O. Essas etapas podem ser catalisadas por bases e ácidos, de modo que a cinética de oxolação é fortemente dependente do pH [42]. Em meio ácido, obtêm-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais) ou físicos a partir do ajuste de força iônica [31,32].

1.3. Eletrodos de Carbono Cerâmico.

Os eletrodos de carbono cerâmico (ECCs) são uma importante classe de eletrodos obtidos pelo processo sol-gel. Eles têm a capacidade de produzir superfícies renováveis, *bulk* modificável, alta estabilidade e fácil preparação para aplicações eletroanalíticas e eletrocatalíticas. A preparação de eletrodos pelo processo sol-gel difere-se dos demais métodos principalmente pela sua simplicidade e versatilidade, possibilitando obter diversas configurações tais como

pastilhas, discos, incorporação em tubos de vidro ou plástico, microeletrodos, entre outras [43].

Outra característica dos ECCs está na possibilidade de modificação desses materiais utilizando espécies mediadoras de elétrons, tais como enzimas, complexos inorgânicos e orgânicos, óxidos e hidróxido metálicos, entre outros, o que aumenta a gama de aplicações dos eletrodos de carbono cerâmico. Esses mediadores agem como eletrocatalisadores, facilitando o processo de transferência de elétrons, diminuindo os potenciais de pico voltamétricos e proporcionando uma maior sensibilidade e seletividade em relação aos não modificados [44,45].

O carbono cerâmico é preparado pela mistura de uma quantidade apropriada de carbono em pó com precursores sol-gel. Após a gelatinização e posterior processo de secagem obtêm-se um composto poroso e quebradiço, o qual combina as propriedades mecânicas e térmicas do esqueleto de sílica e a boa condutividade elétrica fornecida pelo material de carbono [46-48]. Dessa forma, as partículas de grafite ficam presas na matriz polimérica conferindo estabilidade mecânica, mas mantendo-se a porosidade característica dos géis.

A figura 4 ilustra o esquema simplificado da formação do gel particulado e da incorporação das partículas de carbono no esqueleto de sílica.

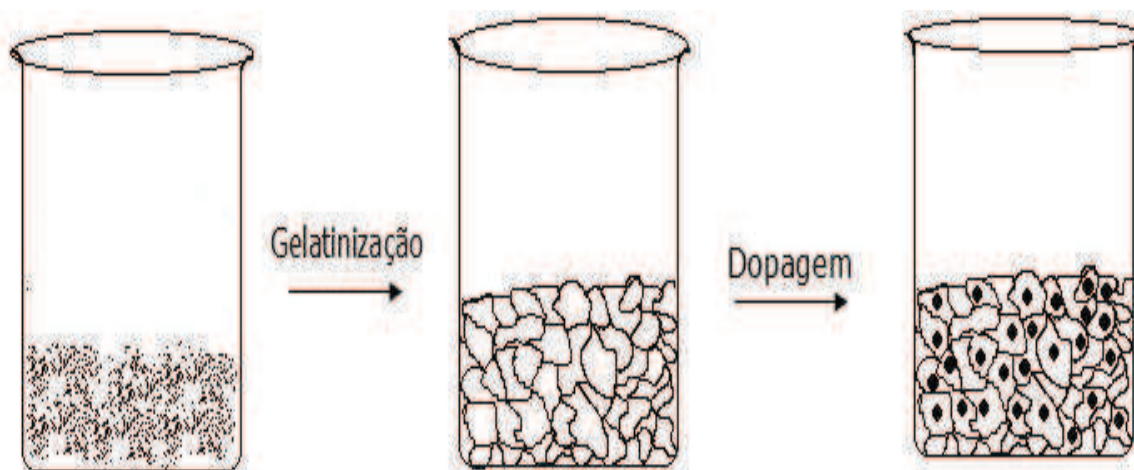


Figura 4 - Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado e posterior dopagem com as partículas de grafite [46].

Observa-se, que primeiramente ocorre a gelatinização, formando o gel proveniente da mistura hidrolisada contendo o precursor de alcóxido, o solvente e o catalisador da polimerização. A dopagem ocorre na etapa posterior da síntese, em que o material de carbono é adicionado sobre a mistura hidrolisada, arranjando-se entre os esqueletos da matriz de sílica.

As características dos ECC, tais como propriedades condutoras, mecânicas e morfológicas, refletem diretamente na resposta eletroquímica desse tipo de eletrodo. Essas propriedades estão ligadas a alguns fatores, entre eles o método de preparação [45,48].

A organização estrutural, porosidade, tamanho médio dos poros e sua distribuição no material de carbono obtido pelo processo sol gel são influenciados significativamente pela proporção grafite/precursor, o tipo de precursor, a natureza e a quantidade de catalisador utilizado no processo. ZHU e colaboradores [47] estudaram uma melhor relação de proporção entre o material de carbono e o precursor, analisando-se as respostas eletroquímicas para os eletrodos de carbono cerâmicos. Através deste estudo, obtiveram como resultados mais promissores utilizando uma proporção intermediária entre a quantidade de grafite e precursor (50/50% m/m), além de maior sensibilidade em meio a ferrocianeto de potássio [25,43].

As características dos eletrodos de carbono cerâmico também estão diretamente relacionadas à estrutura do precursor utilizado na obtenção do compósito. Um exemplo dessa influência se reflete na diminuição das correntes de fundo de eletrodos compósitos, devido ao aumento da hidrofobicidade do precursor. Dentre os alcóxidos mais utilizados na literatura [25] para construção de eletrodos de carbono cerâmico, estão o metiltrimetóxisilano (MTMS) e o Tetraetóxisilano (TEOS), conforme estruturas moleculares mostradas na Figura 5. Os métodos de produção de materiais através do processo sol-gel, utilizando TEOS e MTMS, como precursores são promissores na obtenção de materiais à base de sílica, devido principalmente a sua baixa temperatura de operação, baixo custo, e à obtenção de materiais homogêneos.

Os materiais cerâmicos obtidos no processo sol gel que utilizam como precursor o TEOS geram um compósito mais hidrofílico, permitindo a construção

de um eletrodo permeável a soluções aquosas. Já para materiais a base do precursor MTMS, o composto formado é hidrofóbico, minimizando a corrente de fundo, aumentando dessa forma a sensibilidade do eletrodo.

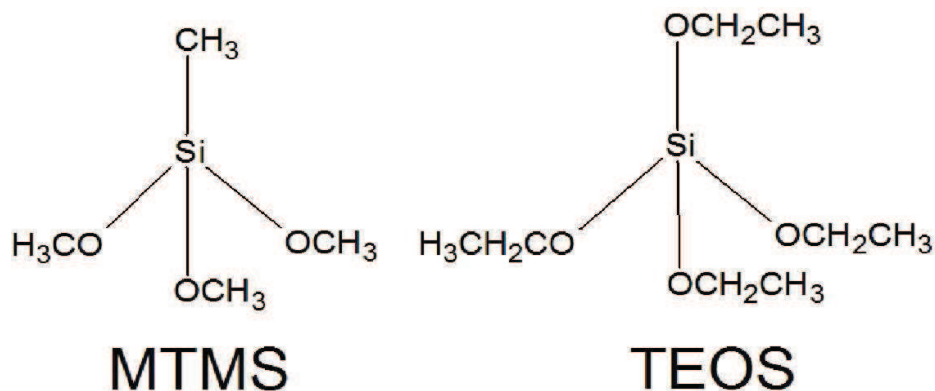


Figura 5 - Estrutura molecular dos precursores utilizados na produção do ECC pelo método sol-gel.

O tipo de catalisador, ácido ou básico, é outro fator que tem grande importância na cinética de reação do processo sol gel para a geração dos ECC. Utilizando-se catálise ácida, a reação de condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados nos monômeros, produzindo, assim, cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais formam um material denso e de baixo volume de poro após a secagem. Já em condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre os oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados, produzindo um material com elevada porosidade [31,32].

1.4 Planejamento Fatorial.

A otimização de parâmetros experimentais é considerada uma das etapas mais críticas do trabalho científico. Esse processo, na maioria dos casos, é realizado de maneira univariada, ou seja, fazendo-se uso do clássico sistema de uma variável por vez. Esse tipo de trabalho, no entanto envolve um grande

número de experimentos e negligência à interação entre as variáveis, chegando muitas vezes a condições que não levam ao valor ótimo verdadeiro [49].

A utilização de sistemas multivariados de otimização tem crescido nos últimos anos, demonstrando sua utilidade nos mais variados campos do conhecimento, destacando-se os estudos envolvendo a otimização de processos químicos e industriais. Dentre esses sistemas, os de planejamento fatorial têm um grande destaque, pois permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais [49].

Os planejamentos fatoriais do tipo 2^k são os mais comuns. Segundo a representação 2^k , tem-se que "k" é o número de fatores e 2 é o número de níveis escolhidos. Um número reduzido de níveis não possibilita explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis, entretanto é possível observar tendências importantes para a continuação de um determinado estudo como, por exemplo, a otimização de um eletrodo, que pode futuramente ser aplicado em medidas eletroanalíticas.

Em função dos diferentes parâmetros descritos acima e dos efeitos de interação já observados por outros autores na preparação de eletrodos, a otimização da resposta do ECC utilizando-se métodos quimiométricos é de grande importância na obtenção dos mesmos. PEREIRA e colaboradores [48] foram os primeiros a propor essa metodologia para otimização da preparação de um eletrodo de pasta de carbono modificado com riboflavina imobilizada em suporte inorgânico, empregando um planejamento fatorial do tipo 2^3 (2 níveis e 3 fatores), no qual foram analisadas como fatores a relação entre as quantidades de grafite e sílica modificada (fator 1), a forma de preparação (fator 2) e a concentração de eletrólito suporte (fator 3).

Como já mencionado anteriormente, as diferentes condições de síntese influenciam de maneira significativa a resposta eletroquímica dos ECCs. No entanto, apesar de a síntese dos mesmos ser conhecida na literatura, a maior parte dos trabalhos acerca da otimização dos parâmetros de síntese são realizados de maneira univariada, o que não permite constatar efeitos de interação existentes entre os fatores.

Nesse contexto, este trabalho propõe um planejamento fatorial 2^4 preparando eletrodos de carbono cerâmico (designados como ECC), partindo-se de dois diferentes precursores do processo sol-gel (metiltrimetóxisilano e o Tetraetóxisilano) diferentes proporções carbono/grafite, também como a variação do tipo e da quantidade do catalisador envolvida na reação.

1.5 Células a Combústivel.

A partir da Revolução Industrial, ocorrida em meados do século XVIII, o aumento gradativo de produção de energia tem se feito necessário. O crescimento populacional, juntamente com o avanço tecnológico, obriga cada vez mais a se obterem fontes de energia com maior rendimento e menor custo. Desenvolvimento sempre requer energia. Hoje a matriz energética mundial está baseada na combustão de combustíveis fósseis, tais como petróleo e carvão mineral, sendo esses causadores de sérios problemas ambientais gerados pelos produtos de sua queima.

Nos últimos anos, uma nova forma de produção de energia vem ganhando interesse, trata-se de energia baseada em células a combustível [50]. Essas células nada mais são do que dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível em energia elétrica [51]. Essa tecnologia pode agregar as vantagens associadas ao uso da energia elétrica e a possibilidade de melhor aproveitamento da energia química contida nos combustíveis possibilitada pela conversão eletroquímica ao invés da queima em motores à explosão. Outra grande vantagem é a possibilidade de se dispor de energia concentrada possibilitando maior autonomia com o mesmo volume e massa de bateria, sendo extremamente interessante para uso em carros elétricos ou mesmo em pequenas estações elétricas estrategicamente distribuídas, diminuindo as perdas por transmissão.

Células a combustível alimentadas por hidrogênio são as mais promissoras devido à alta densidade teórica de energia e formação de apenas água como produto, não havendo, portanto, a formação de poluentes. Porém, o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, o que já dificulta seu uso em células a

combustível, havendo ainda a necessidade de purificação e problemas práticos como estocagem e transporte [52]. Dentre outros combustíveis alternativos ao hidrogênio, têm se destacado os alcoóis, principalmente alcoóis de pequena estrutura molecular, como o metanol, etanol, etilenoglicol e o glicerol. A oxidação de alcoóis para a produção de energia tem sido estudada por outros autores desde a década de 60 [53-56]. O metanol é um dos combustíveis orgânicos, utilizáveis em células a combustível, mais propício devido às suas vantagens como: alta solubilidade em solução aquosa, baixo custo, fácil manipulação, transporte, armazenamento [57] e alta densidade energética teórica (6 kWh.Kg^{-1}) quando comparado com a gasolina ($10 -11 \text{ kWh.kg}^{-1}$) [58].

O metanol apresenta apenas um átomo de carbono, sendo o álcool mais fácil de ser oxidado, formando como principal intermediário de reação o monóxido de carbono [59], além de formar, quase que totalmente como produtos da sua oxidação, apenas CO_2 e água. No entanto, a toxicidade do metanol é um fator que deve ser levado em consideração, existindo a possibilidade de problemas ambientais devido ao mau uso. Dessa forma, surge a possibilidade de utilização de alcoóis de cadeia carbônica maior, como o etanol [60], por exemplo.

O etanol torna-se um combustível interessante devido ao fato de que pode ser produzido em larga escala a partir da biomassa, sendo um combustível renovável e não tóxico. Possui, ainda, elevada densidade teórica (8 kWh.Kg^{-1}) [61], tornando-se ainda mais atrativo como combustível alternativo para um país como o Brasil, que já possui uma tecnologia para a sua produção e uma infraestrutura bem estabelecida, voltada à indústria automobilística [62]. Há ainda a possibilidade da utilização de polióis, com estruturas químicas mais complexas, como, por exemplo, etilenoglicol [63]. A utilização de etilenoglicol como combustível em células a combustível de álcool direto não é muito difundida na literatura, apesar de possuir uma relativa reatividade e densidade de energia teórica ($5,2 \text{ kWh.Kg}^{-1}$) [59]. Esse tipo de álcool se torna interessante uma vez que possui grupos alcoóis em ambos os carbonos, além de baixa toxicidade, e uma produção de 8 mol de elétrons por mol de álcool.

Além dos alcoóis já descritos acima, o glicerol também pode se tornar um bom combustível para a utilização na produção de energia limpa e barata [64-66].

O glicerol, além de possuir alta densidade teórica de energia, (5 kWh.Kg^{-1}) [64] podendo eletro-oxidar seus três grupos hidroxilas, ser atóxico e não volátil, possui outra vantagem que o torna muito interessante como combustível: é formado como subproduto da produção do biodiesel.

O Brasil vem se tornando um grande produtor de biodiesel, cerca de 760 milhões de litros somente em 2009. Outros 76 milhões de litros de glicerina [67] são produzidos como subprodutos, havendo a necessidade de descarte desse produto que é altamente poluidor. Surge, dessa forma, a necessidade da utilização, a fim de minimizar os impactos ambientais causados pela grande quantidade desse subproduto. Por isso, o uso do glicerol como combustível em células a combustível de álcool direto é uma aplicação promissora e rentável, já que alia o aproveitamento do excedente desse subproduto do biodiesel a uma produção energética elevada e limpa. No entanto, não é eficaz como combustível de baixa temperatura, em células a combustível que utilizam catalisadores à base de metais nobres, pois a oxidação do triol é complexa na superfície desses metais [68].

1.6 Catalisadores Para Células a Combustível de Álcool Direto.

Um dos grandes problemas na produção de energia a partir de células a combustível de álcool direto se encontra no desenvolvimento de catalisadores eficientes. O eletrodo de platina ou ligas à base de platina ainda são os catalisadores mais utilizados atualmente [69-72]. Em geral, metais nobres tais como platina, paládio, ródio e irídio são utilizados por serem quimicamente estáveis e apresentarem alta eficiência catalítica e capacidade de ligar e promoverem as reações de oxidação dos combustíveis.

Todavia, essas mesmas características os tornam muito sensíveis ao envenenamento, ou seja, a ligação de moléculas aos sítios responsáveis pela atividade catalítica, inativando-as. Um dos principais vilões é o monóxido de carbono que tende a se ligar muito fortemente e irreversivelmente aos sítios ativos, inativando-os [60,73,74]. Para amenizar esse problema, eletrodos de platina modificados com outros elementos químicos, formando ligas binárias (Pt-

Ru) ou ternárias (Pt-Ru-Sn) são utilizados [75-77]. No entanto, o custo da platina e de ligas formadas entre platina e outros metais é alto, o que inibe a sua utilização como eletrodo em células a combustível de uso comercial.

Dessa forma, surge a necessidade da produção de eletrocatalisadores que supram as desvantagens geradas com o uso da platina como eletrocatalisador, além de possuir elevada eficiência catalítica perante a eletro-oxidação dos alcoóis. Um dos materiais que tem se destacado é o hidróxido níquel. O hidróxido de níquel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, vem sendo usado há alguns anos na modificação de eletrodos para posterior utilização na eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino [78 -86].

O hidróxido de níquel é um composto muito eletroativo, de baixo custo, que suporta um grande número de ciclos de carga e descarga, o que o torna um excelente catalisador na oxidação de alcoóis em soluções alcalinas. O emprego de soluções alcalinas no eletro-oxidação dos alcoóis em células a combustível possui algumas vantagens, como o aumento da eficiência do catalisador, possibilidade de utilização de um maior número de materiais eletródicos e ainda um pequeno ou nenhum envenenamento do eletrodo [87,88]. Além disso, as soluções alcalinas permitem a utilização de metais não nobres como catalisadores, como por exemplo, o níquel [89,90].

Perante os resultados encontrados na literatura, um novo método para a utilização do hidróxido de níquel como eletrocatalisador para a oxidação de alcoóis em meio alcalino se faz necessário. Partículas de carbono são frequentemente usados como suporte de catalisador por causa de sua relativa estabilidade em ambos os meios, ácido e básico, boa condutividade elétrica e alta área superficial específica [91-93]. Entre os materiais à base de carbono, destacam-se eletrodos de carbono cerâmica (ECC) [94-97].

A grande vantagem dos eletrodos de carbono cerâmico em relação aos demais eletrodos à base de carbono está na combinação das propriedades do processo sol-gel com a condutividade dos materiais de carbono, o que dá aos ECCs uma elevada versatilidade, possibilitando, assim, a obtenção de um eletrodo com resistência mecânica e de superfície renovável, similar ao eletrodo de pasta de carbono, porém de maior estabilidade, o que favorece a sua aplicação em medidas eletroquímicas [98-101].

Analisando a permeabilidade, simplicidade, o baixo custo, a fácil produção e especialmente a porosidade dos ECCs [102-104], a incorporação de espécies eletroativas como hidróxido de níquel para a utilização em células a combustível de álcool direto se torna promissora. Apesar das várias vantagens apresentadas pelos ECCs como anodos na eletro-oxidação de alcoóis, o mesmo não é muito difundido na literatura para esse fim [61,105], sendo mais amplamente utilizado na construção de sensores eletroquímicos [106-114].

Razmi et al [61], utilizando eletrodos de carbono cerâmico modificado com nanopartículas de platina para a eletro-oxidação de metanol e etanol em meio ácido, obtiveram bons resultados. No entanto, a utilização da platina torna o processo caro, quando comparado ao hidróxido de níquel. Outros autores [59,83] utilizaram materiais à base de níquel suportados sobre diferentes materiais, mas nada foi encontrado na literatura que abordasse ECC modificados com Ni(OH)_2 e suas aplicações. Dessa forma, um estudo mais aprofundado desse eletrodo para essa aplicação específica se faz necessário.

Neste trabalho foi estudado a eletro-oxidação dos alcoóis (metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol) pelo eletrodo de carbono cerâmico modificado com nanopartículas de hidróxido de níquel em meio alcalino. O eletrodo foi preparado em duas etapas: primeiramente o eletrodo de carbono cerâmico foi sintetizado via método sol-gel e, após, adicionaram-se as nanopartículas de hidróxido de níquel na superfície do ECC, sendo o eletrodo obtido chamado de ECC/ Ni(OH)_2 . Em seguida, empregou-se o eletrodo para eletro-oxidar os alcoóis em solução alcalina, e os resultados obtidos foram discutidos com detalhe.

2. OBJETIVO GERAL.

Desenvolver eletrodos à base de carbono cerâmico a partir de diferentes rotas de síntese e modificá-los com nanopartículas de hidróxido de níquel, com o objetivo final de aplicá-los como anodos na eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- 2.1.1. Preparação dos diferentes materiais de eletrodo de carbono cerâmico (ECC), utilizando-se diferentes precursores do processo sol-gel (metiltrimetóxisilano e Tetraetóxisilano), diferentes tipos de catalisadores e diferentes proporções entre grafite e precursor
- 2.1.2. Otimização dos parâmetros de preparação dos eletrodos à base de carbono cerâmico utilizando planejamento fatorial 2^4 .
- 2.1.3. Caracterização dos materiais obtidos utilizando-se diferentes técnicas: espectros na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), análise térmica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- 2.1.4. Caracterização eletroquímica dos materiais através da técnica de voltametria cíclica, utilizando-se como molécula sonda, o ferrocianeto de potássio ($K_4Fe(CN)_6$).
- 2.1.5. Correlacionar as respostas eletroquímicas obtidas com as características estruturais dos materiais à base de carbono cerâmico, tais como área superficial, tamanho e dispersão das partículas e condutividade dos mesmos.
- 2.1.6. Modificação do ECC com diferentes formas e quantidades de nanopartículas de hidróxido de níquel.
- 2.1.7. Aplicação do eletrodo modificado em células a combustível direta de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol.
- 2.1.8. Variação da concentração do eletrólito suporte na produção de corrente elétrica da oxidação dos alcoóis.

2.1.9. Estudo térmico do eletrodo de carbono cerâmico modificado com nanopartículas de hidróxido de níquel.

3. METODOLOGIA.

3.1 Sínteses dos Materiais à base de Carbono Cerâmico.

A técnica de preparação do ECC consistiu numa adaptação do método convencional desenvolvido por Lev e colaboradores [25]. De acordo com esse método, o sol pode ser obtido pela mistura do precursor (TEOS e MTMS) o solvente (metanol ou etanol dependendo do precursor utilizado) e catalisador (ácido ou básico). A mistura foi então agitada por 5 minutos e o grafite em pó foi adicionado. Então, o material foi novamente agitado até obtenção de um material homogêneo.

Para se obter um melhor resultado quanto à síntese dos eletrodos de carbono cerâmico e possível utilização dos mesmos como catalisadores, construiu-se uma tabela de planejamento fatorial 2^4 (dois níveis e quatro fatores), no qual os fatores estudados foram a relação em massa/volume de grafite/precursor, a natureza do precursor, a característica do catalisador e a quantidade desse catalisador, conforme ilustra a Tabela 1.

Tabela 1 - Fatores estudados no planejamento fatorial 2^4 para a síntese do ECC.

Nível	Fatores	(-)	(+)
1	Grafite/Precursor (%m/v)	50/50	60/40
2	Precursor	TEOS	MTMS
3	Catalisador	HCl	NaOH
4	Quantidade de catalisador (μL)	15	35

Os precursores utilizados foram o tetraetóxisilano e metiltrimetóxisilano e, como catalisadores, utilizou-se o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, ambos em concentrações 12 mol.L^{-1} . Os experimentos da Tabela 2 foram realizados em ordem aleatória, para evitar possíveis erros sistemáticos sendo interpretados como valores de efeitos significativos. Os coeficientes de contraste para o planejamento fatorial são ilustrados na tabela 3.

Tabela 2. Proporções de grafite/precursor, precursor e catalisador referentes aos níveis determinados no planejamento fatorial.

Quantidades	(-)	(+)
Grafite/precursor	0,75 g	0,9 g
Precursor (TEOS ou MTMS)	0,75 mL	0,6 mL
Catalisador	15 μ L	35 μ L

Tabela 3: Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2^4 utilizado na síntese do ECC.

Ensaio	Proporção	Precursor	Tipo de Catálise	Quantidade de catalisador
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

3.2 Obtenção dos Eletrodos de Carbono Cerâmico.

Durante o desenvolvimento do projeto, algumas modificações no método de Lev para a obtenção do ECC foram realizadas. Por exemplo, efetuou-se a pré-

hidrólise de quantidades variadas do precursor (0,6 e 0,75mL) em 0,75 mL de etanol, que atuou como solvente da reação. Testes preliminares mostraram o mesmo efeito quando utilizado metanol, sendo este mais caro e tóxico. Variou-se a concentração dos catalisadores com a finalidade de diminuir a quantidade de água utilizada na solução, evitando a quebra do material sintetizado. Em seguida adicionou-se o catalisador (HCl ou NaOH), seguindo a tabela de planejamento (Tabela 3). Após a agitação por 5 minutos, tempo esse suficiente para homogeneizar a mistura, adicionaram-se então ao meio reacional quantidades distintas de pó de grafite. As quantidades utilizadas de precursor, catalisador e grafite são apresentadas na Tabela 3.

Para obtenção do ECC, o material previamente sintetizado foi empacotado em um tubo de plástico (seringa, com uma área de aproximadamente de 0,03 cm² e 1 cm de espessura) com uma haste de aço inoxidável de mesmo diâmetro. Um fio de Ni-Cr foi inserido através do compósito no interior do tubo para estabelecimento do contato elétrico, e utilizado como eletrodo de trabalho. O eletrodo formado foi seco durante dois dias em temperatura ambiente e por um dia em um dessecador a vácuo. A figura 6 ilustra uma foto do eletrodo de carbono cerâmico sintetizado.

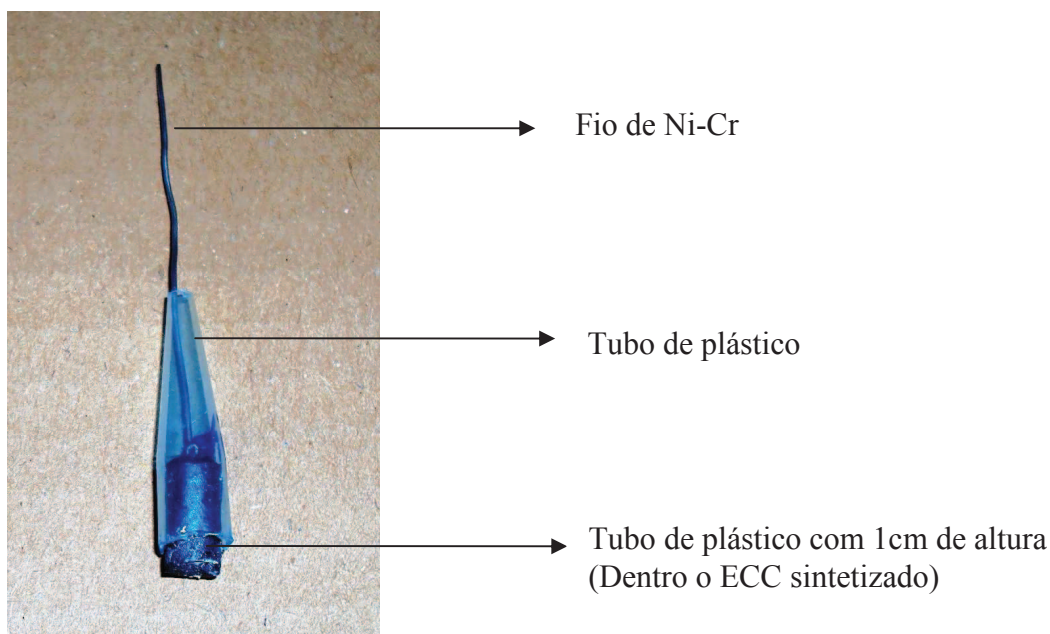


Figura 6: Foto do eletrodo de carbono cerâmico sintetizado através do processo sol-gel.

Depois de selecionado o melhor método de preparação do ECC, via tratamento quimiométrico dos dados obtidos, o eletrodo previamente sintetizado foi modificado com nanopartículas de Hidróxido de níquel.

3.3 Síntese dos Eletrodos de Carbono Cerâmico Modificados com Nanopartículas de Hidróxido de Níquel.

Após a escolha do melhor método de produção dos ECC, obtido via rota alcalina usando como precursor MTMS com maior proporção de grafite/precursor, o mesmo foi modificado com nanopartículas de hidróxido de níquel, previamente sintetizado, conforme Rocha et al [115]. Pesou-se 0,2 g de ECC, o qual foi finamente pulverizado em um almofariz de ágata com auxílio de um pistilo. Em seguida, foi adicionada certa quantidade de massa do modificador, seguindo as proporções de 5, 10, 30, 50 e 70% (m/m) do modificador em relação ao ECC. A mistura foi intensamente homogeneizada de forma manual por cerca de 5 minutos. Inseriu-se o produto formado em um tubo de plástico (seringa), com uma área de aproximadamente de 0,03 cm² e 1 centímetro de altura, sendo prensado com uma haste de aço inoxidável, de mesmo diâmetro. Posteriormente foi inserido um fio de Ni-Cr para contato elétrico e utilizado como eletrodo de trabalho.

O eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi sintetizado pesando se 0,2 g de grafite em pó (Fluka de tamanho de partícula < 20 µm), ao qual foi adicionado aglutinante (Nujol), misturado durante 5 minutos até a formação de uma pasta de carbono homogênea. Essa pasta foi inserida dentro do invólucro de uma seringa, de área igual a 0,03 cm² e aproximadamente 1 cm de altura. Prensou-se a amostra dentro do tubo com ajuda de uma haste de aço de mesma área. Em seguida inseriu-se, com auxílio de um alicate, o fio de níquel-cromo, utilizado como contato elétrico. Para o EPC modificado com o hidróxido de níquel, seguiram-se as mesmas condições de preparo do EPC não modificado.

3.4 Estudos Eletroquímicos.

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se uma cela eletroquímica de capacidade de 30 mL contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho (ECC), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e contraeletrodo de platina. Tais medidas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato Epsilon Bas Cell Stand C3 conectado a um microcomputador para aquisição de dados disponíveis no Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos (LabMat) - UNICENTRO.

As medidas eletroquímicas dos ECC não modificados foram analisadas em relação às correntes de pico anódica (I_{pa}) e a variação de potenciais (ΔE) dos respectivos voltamogramas cíclicos obtidos na presença de 2,0 mL de ferrocianeto de potássio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio a 10,0 mL de eletrólito suporte NaCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Todos os ensaios por voltametria cíclica foram realizados entre os potenciais de -0,1 à 0,8 V com velocidade de varredura fixada em 50 mV/s. Os estudos foram conduzidos em pH 6,5 (pH de NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). O pH da solução foi monitorizado com um pHmetro durante os estudos. Essas medidas foram realizadas em triplicata.

As medidas eletroquímicas dos ECC/ Ni(OH)_2 foram analisadas em relação à densidade de corrente do pico anódico (I_{pa}) e potencial de início de oxidação (OP). Esses ensaios por voltametria foram realizados entre os potenciais de 0,2 e 0,6 V a 20 mV/s em uma solução de KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

As medidas de cronoamperometria foram realizadas utilizando-se uma cela eletroquímica de capacidade de 30 mL contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho (ECC), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e contraeletrodo de platina em um equipamento Epsilon Bas Cell Stand C3, com potencial fixo em 0,5 V, com tempo de 300 s.

3.5 Caracterização Física.

A composição química dos ECC não modificados foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformador de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, usando KBr

como dispersor, numa proporção 1/20 do material, em um Espectrômetro de Infravermelho FTIR Bruker modelo Equinox 55.

Foram realizadas medidas de Difração de Raios X (DRX) para verificar a formação cristalina. Os difratogramas de raios X dos ECC não modificados foram obtidos em um difratômetro Rigaku com radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), monocromatizada com filtro de níquel. Utilizou-se corrente de 150 mA e tensão de 40 kV. A variação angular foi de 5° a 90° .

A morfologia e estrutura dos materiais não modificados foram verificados em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ZEISS DSM 960.

A caracterização morfológica dos ECC foi realizada por Análise Termogravimétrica em um Analisador Termogravimétrico da Seiko modelo 6300 de análise simultânea TGA/DTA. As amostras foram aquecidas de 20 a 1000°C a uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de Ar. As análises de FTIR, MEV e DRX e TG-DTA foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

As imagens de MEV e EDS dos ECC/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram analisados um Microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TM3000 da Hitachi acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) SwiftED3000 da Hitachi no LabImage da UNICENTRO.

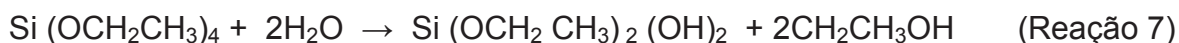
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1 Processo Sol-Gel.

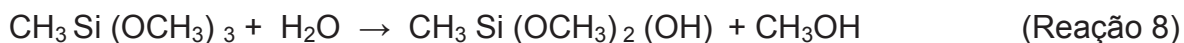
A obtenção do sol-gel por catálise ácida e básica pode ser explicado pela reação de hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol, seguido da condensação dos mesmos. Ambas as reações ocorridas são via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício, a qual leva inicialmente à formação do sol e, subseqüentemente, ao gel [116].

O esquema de reações ocorridas usando precursores à base de Si, TEOS e MTMS é mostrado a seguir.

Reação de hidrólise do TEOS



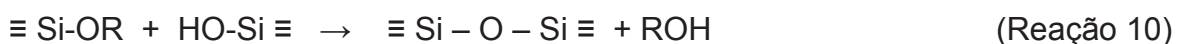
Reações de hidrólise do MTMS



Condensação dos grupos silanóis em meio ácido:



Condensação dos grupos silanóis em meio alcalino [117].



Entre as principais diferenças estruturais apresentadas, sugere-se que, se a reação de gelificação é realizada em meio ácido, um arranjo compacto de baixo volume de poro é obtido (menos de 2 nm de diâmetro), denominado de microporos. O ataque será dado no oxigênio do alcóxido, que é mais abundante nas extremidades dos oligômeros, resultando em cadeias, que se unem para formar géis poliméricos. Durante a reação em meio básico, o gel tende a crescer mais esfericamente formando partículas primárias esféricas. Esse processo é caracterizado pelo ataque nucleofílico do silício por OH^- ou Si-O^- . No caso da condensação, o ataque será dado no silício mais ácido, que é mais reticulado. O gel envolvido com as partículas primárias é chamado de gel coloidal, que após a secagem resultará em uma matriz com porosidade maior do que o gel de polimérico (obtido usando catalisador ácido), com poros maiores, entre 2 e 50 nm de diâmetro (mesoporos) [118-120].

O ECC foi obtido quando o pó de grafite foi adicionado na mistura hidrolisada, onde as partículas de grafite se arranjam entre os esqueletos da matriz sílica, seguida da evaporação do solvente.

A maioria dos trabalhos citados na literatura é baseada na síntese do ECC com catalisadores ácidos [22,25,121-123], usando a metodologia desenvolvida por Lev. Atualmente, não há estudos na literatura que descrevam a síntese de ECC em pH básico, provavelmente devido à dificuldade de controlar o processo de síntese e a obtenção de materiais porosos e quebradiços.

4.2 Estudos Eletroquímicos.

As respostas eletroquímicas do ECCs, obtidas por diferentes condições de síntese, foram analisadas por voltametria cíclica na presença de ferrocianeto de potássio, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, o qual é usado como molécula sonda. A tabela 04 resume os resultados voltamétricos obtidos para os eletrodos preparados nas diferentes condições.

Tabela 04 – Fatores, níveis, valores de separação de pico e intensidade do pico anódico para o planejamento fatorial 2^4 .

Ensaio	Ordem dos Experimentos	Fatores				$I_{pa} / \mu A$	$\Delta E_p / mV$
		1	2	3	4		
1	9	-	-	-	-	3.2 ± 0.4	191.0 ± 4.2
2	1	+	-	-	-	1.8 ± 0.3	184.0 ± 3.0
3	13	-	+	-	-	7.8 ± 0.6	172.1 ± 3.4
4	5	+	+	-	-	8.1 ± 0.6	178.2 ± 4.1
5	11	-	-	+	-	9.7 ± 0.3	152.0 ± 3.7
6	3	+	-	+	-	14.3 ± 0.6	134.1 ± 2.1
7	15	-	+	+	-	19.3 ± 0.6	133.0 ± 3.7
8	7	+	+	+	-	16.4 ± 0.5	126.0 ± 3.5
9	10	-	-	-	+	4.3 ± 0.5	222.1 ± 3.9
10	2	+	-	-	+	3.2 ± 0.3	254.0 ± 3.3
11	14	-	+	-	+	15.6 ± 0.5	258.2 ± 3.9
12	6	+	+	-	+	17.2 ± 0.6	226.0 ± 3.8
13	12	-	-	+	+	6.5 ± 0.6	141.0 ± 3.6
14	4	+	-	+	+	10.4 ± 0.4	136.2 ± 4.2
15	16	-	+	+	+	18.2 ± 0.5	110.1 ± 3.9
16	8	+	+	+	+	34.8 ± 0.2	83.2 ± 3.6
						(-)	(+)
Fatores: 1 – Grafite/Precursor (%m/V)						50/50	60/40
2 – Precursor						TEOS	MTMS
3 – Catalisador						HCl	NaOH

A análise fatorial foi realizada para que fosse possível obter uma melhor reversibilidade do processo redox (a menor separação entre os picos anódicos e catódicos - ΔE_p) e uma maior sensibilidade (a maior intensidade de corrente de pico anódica - I_{pa}).

Os estudos envolvendo ferrocianeto de potássio mostraram uma maior sensibilidade de corrente ($I_{pa} = 34,8 \mu\text{A}$) e reversibilidade ($\Delta E_p = 83,2 \text{ mV}$) na resposta eletroquímica obtida para o ECC do ensaio 16, preparado com $35 \mu\text{L}$ de $\text{NaOH } 12 \text{ mol.L}^{-1}$ e proporção 60/40% m/v (grafite/precursor), quando o precursor utilizado é o MTMS.

O voltamograma para o melhor resultado (ensaio 16) é mostrado na Figura 07. A partir dos dados obtidos, uma melhor reversibilidade foi observada nos eletrodos preparados a partir do precursor MTMS, possuindo menores valores de ΔE no processo de óxido-redução do ferrocianeto de potássio, quando comparados com os ECC que utilizaram TEOS como precursor na rota sintética. Pode se observar, ainda, que os ECC obtidos em meio alcalino são mais sensíveis, produzindo maiores correntes de pico anódico.

Analisando-se o conjunto de resultados obtidos, uma melhor reversibilidade e sensibilidade foi observada quando se utilizavam eletrodos preparados por catalisador básico, usando MTMS como precursor. Geralmente, os ECC obtidos pela rota catalítica a partir do precursor MTMS têm uma tendência a ser mais poroso [124-126], sugerindo uma estrutura morfológica menos compactada, com maior área exposta, o que facilita o processo de transferência de elétrons na interfase eletrodo-solução, explicando a maior reversibilidade desses eletrodos [46].

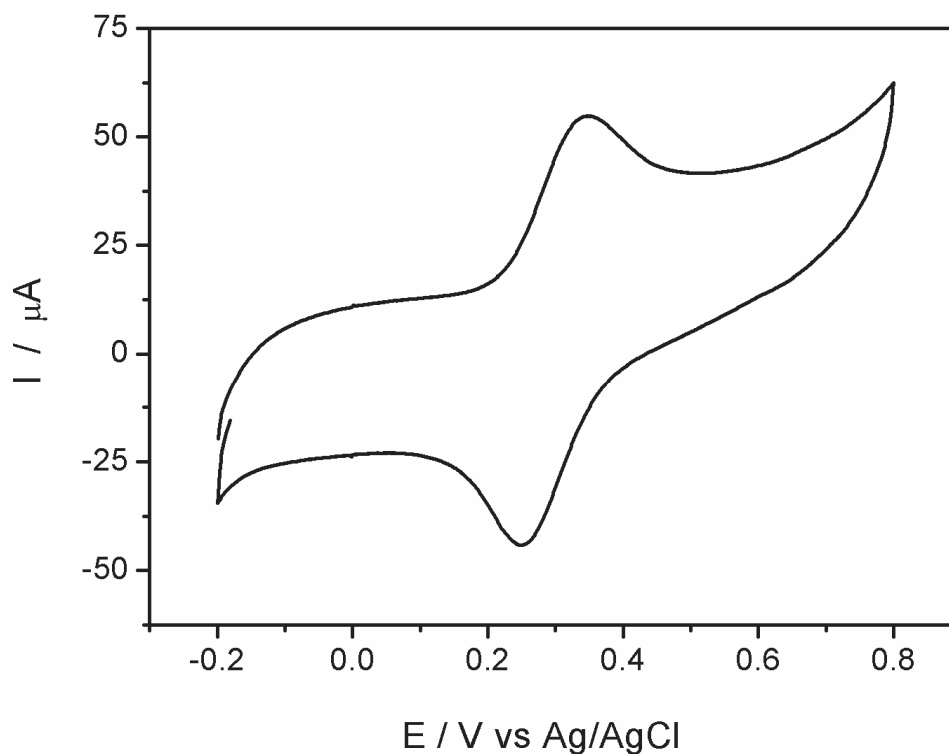


Figura 07 – Voltamograma Cíclico obtido para ensaio 16 em Ferrocianeto de Potássio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ com eletrólito suporte de NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6,5 e velocidade de varredura de 50 mV/s.

Ao se analisar a figura 08, pode se observar que o ECC sintetizado pelo processo sol-gel via ensaio 16, agora chamado de ECC-BM, possui melhores respostas eletroquímicas, quando comparado a outro eletrodo à base de grafite, o eletrodo de pasta de carbono (EPC). A corrente de pico anódica produzida pelo ECC-BM, frente à eletro-oxidação de ferrocianeto de potássio, é maior em relação ao EPC sob as mesmas condições de trabalho, o que o torna mais sensível em relação à corrente produzida. Observa-se, ainda, uma melhor reversibilidade dos picos anódicos e catódicos, com a formação de picos mais estreitos. Dessa forma, a reversibilidade originada pelo ECC-BM é favorecida em relação ao EPC, fazendo com que esse material possa ser aplicado de forma eficaz em aplicações eletroanalíticas, tais como, por exemplo, sensores eletroquímicos ou eletrocatalisadores para células a combustível.

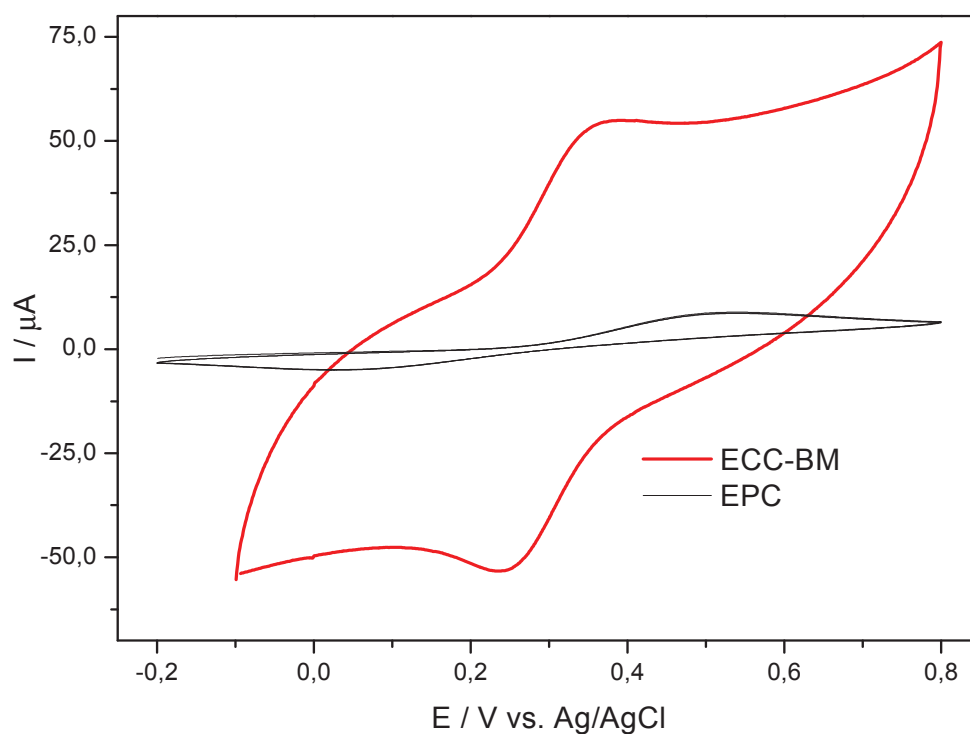


Figura 08: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono cerâmico sintetizado via ensaio 16 (ECC-BM) e do eletrodo de pasta de carbono (EPC) em ferrocianeto de potássio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6,5 e velocidade de varredura de 50 mV/s.

Os dados da tabela 04 mostram que a sensibilidade dos eletrodos depende do tipo de catalisador utilizado, ácido ou básico. Os ECCs sintetizados via catálise ácida possuem menores valores de pico de corrente anódica (I_{pa}), quando comparados à síntese via catálise básica. Os ensaios 1, 2, 3 e 4 e 9, 10, 11, e 12 mostram esses resultados. Os ECC produzidos via catálise básica possuem maior I_{pa} , conforme mostram os ensaios 5, 6, 7, e 8 e 13, 14, 15 e 16, gerando dessa forma, maior sensibilidade aos eletrodos produzidos por essa rota de síntese. Isso se torna interessante devido ao fato de que a maioria dos trabalhos encontrados na literatura realiza a síntese dos eletrodos de carbono cerâmico através da catálise ácida [120].

Esses trabalhos relatam que a catálise básica, além de produzir eletrodos pouco sensíveis, produz materiais quebradiços e com estabilidade muito baixa. No entanto, essa tendência não foi observada para os eletrodos sintetizados

neste trabalho, uma vez que após várias ciclagens em potenciais entre -0,2 e 0,8V, os eletrodos não mostraram uma acentuada diminuição na intensidade das correntes catódica e anódica.

A Figura 9 ilustra a estabilidade do eletrodo obtido no ensaio 16 em ferrocianeto de potássio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, com um eletrólito de suporte de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. O teste de estabilidade foi realizado em triplicata, durante uma semana. O ECC, durante esses dias, foi armazenado na solução de eletrólito suporte e o material não foi lixiviado para fora da superfície do eletrodo.

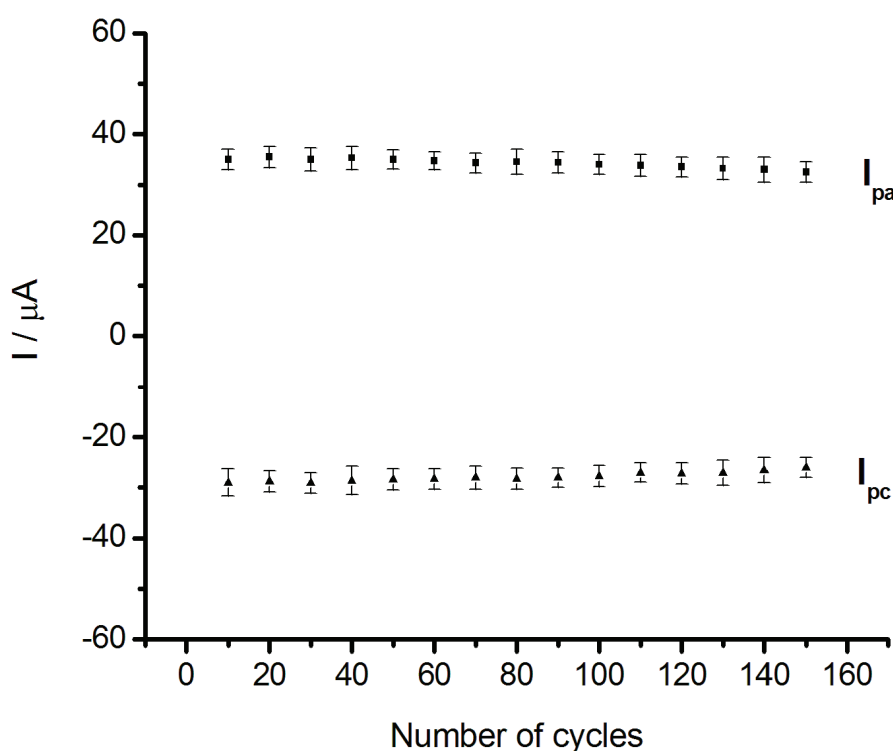


Figura 9 – Variação da corrente anódica (I_{pa}) e da corrente catódica (I_{pc}) após sucessivas varreduras de potencial para o eletrodo obtido no ensaio 16 em ferrocianeto de potássio $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ com um eletrólito suporte de NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6,5 e velocidade de varredura de 50 mV/s .

4.3 Análise Quimiométrica.

Os efeitos das respostas eletroquímicas foram determinados pela diferença entre os potenciais de pico ΔE_p , ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$, em que E_{pa} é o potencial de

pico anódico, e Epc o potencial de pico catódico) e pela intensidade da corrente do pico anódico (I_{pa}).

Para os valores de corrente de pico anódica, os fatores que se mostraram significativos (com 95% de confiança) foram o tipo de precursor e de catalisador, além da interação entre o tipo de precursor e a quantidade de catalisador. Os valores de todos os efeitos dos fatores e das interações são mostrados na Tabela 5. Com os valores obtidos Tabela 5, pode-se construir um gráfico de probabilidade normal.

Tabela 5. Efeitos calculados para um planejamento fatorial 2⁴.

I _{pa} (μA)		ΔE _p (mV)	
Média: 11.93 μA ± 0.50		Média : 168.83 mV ± 3.20	
Principais Efeitos		Principais Efeitos	
1-Grafite/precursor	2.70 ± 0.99	1-Grafite/precursor	-3.50 ± 6.44
2- Precursor	10.48 ± 0.99	2- Precursor	-26.00 ± 6.44
3- Catalisador	8.55 ± 0.99	3- Catalisador	-77.70 ± 6.44
4-Quantidade de catalisador	3.70 ± 0.99	4-Quantidade de catalisador	8.20 ± 6.44
Interação de 2 ^o order		Interação de 2 ^o order	
1X2	-0.16 ± 0.99	1x2	-0.25 ± 6.44
1X3	1.51 ± 0.99	1x3	-10.50 ± 6.44
1X4	1.21 ± 0.99	1x4	5.00 ± 6.44
2X3	0.09 ± 0.99	2x3	-8.50 ± 6.44
2X4	3.49 ± 0.99	2x4	-8.00 ± 6.44
3x4	-2.39 ± 0.99	3x4	-30.70 ± 6.44
Interação de 3 ^o ordem		Interação de 3 ^o ordem	
1x2x3	-1.24	1x2x3	- 4.20
1x2x4	1.31	1x2x4	-6.20
1x3x4	0.79	1x3x4	-8.50
2x3x4	-0.09	2x3x4	-8.00
1x2x3x4	1.04	1x2x3x4	-3.70

Valores em **negrito** equivalem a efeitos estatísticos mais significativos, com 95% de confiança.

A significância estatística de todos esses efeitos foi determinada através da representação gráfica dos valores do efeito num gráfico de probabilidade cumulativa [127-129]. Os valores do efeito são representados graficamente na abcissa enquanto que os valores de probabilidade cumulativas esperados para uma distribuição normal são representados graficamente em ordenadas, conforme ilustrado nas figuras 10 e 11.

Pontos correspondentes a uma distribuição normal são esperados para ser localizado numa linha centrada em torno da origem. Os pontos que representam os efeitos não são significativos e apenas correspondem a erros de estimativa de efeito. De fato, os seus valores podem ser usados para calcular uma estimativa do erro, bem como o erro de observação experimental. Vê-se que grande parte dos fatores se encontram próximos ao ponto zero do eixo das abcissas, sendo assim, pode-se considerá-los como pontos vindos de uma população normal de média zero, ou seja, eles representam efeitos sem nenhum significado físico.

O mesmo não se pode dizer dos demais efeitos, que estão identificados com os números dos respectivos efeitos que representam. Pode-se interpretá-los como efeitos realmente significativos, e tanto mais significativos quanto mais afastados da reta central, nesse caso para a direita.

Para os valores do I_{pa} , figura 10, o fator mais importante foi o tipo de precursor. Há um aumento de 10,48% na intensidade dos picos anódicos, quando o tipo de precursor é alterado a partir de TEOS (nível inferior) para o MTMS (nível superior). O mesmo é observado para o tipo de catalisador com o eletrodo preparado por catálise básica (nível superior) e cerca de 8,55% mais sensível do que eletrodos preparadas com catalisadores ácidos (nível inferior).

Portanto, para obter uma melhor sensibilidade de acordo com os dados, a utilização de precursores MTMS é a mais indicada. Isso é explicado, provavelmente, devido ao aumento da hidrofobicidade do eletrodo feito usando o precursor MTMS. O eletrodo hidrofóbico rejeita água, deixando apenas algumas partículas de carbono na superfície do eletrodo em contacto com a solução de eletrólito suporte, diminuindo a polarização da água sobre a superfície do

eletrodo, o que provoca uma diminuição da corrente capacitiva (minimizando a corrente de fundo). Assim, existe um aumento da sensibilidade do eletrodo [130].

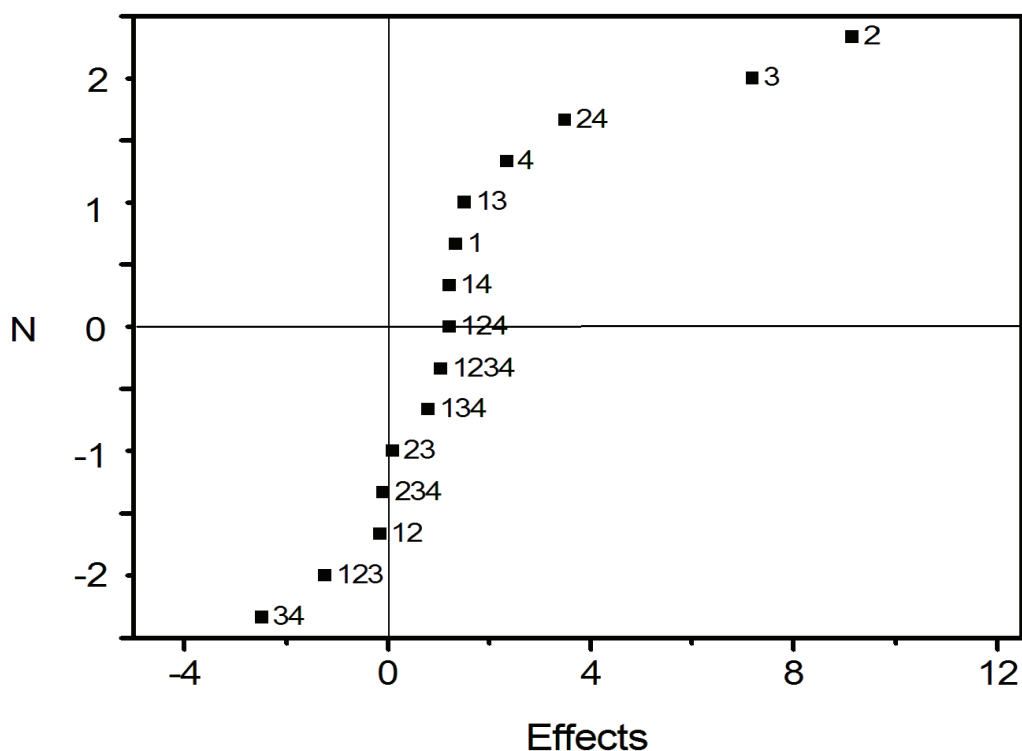


Figura 10 – Gráfico de probabilidade normal para os efeitos de Ipa para os ECCs sintetizados pelo método sol gel.

A Figura 11 ilustra o gráfico de probabilidade normal para os valores de efeitos de ΔE . Nesse caso, como se observa que os valores dos efeitos mais significativos estão do lado esquerdo do eixo das abscissas, mostrando que esses fatores e interação exercem efeitos negativos, nesse caso efeitos para a diminuição dos valores de ΔE .

O tratamento estatístico evidenciou que os fatores que mostraram efeitos significativos para os valores de ΔE_p são o tipo de precursor e o tipo de catalisador, além da interação de segunda ordem entre o tipo de catalisador e sua quantidade (Tabela 5). O sinal negativo indica uma diminuição nos valores de ΔE em -77,7%, quando o catalisador passa do nível inferior (HCl) para o superior (NaOH). A catálise básica demonstrou ser mais eficaz para a obtenção de uma menor diferença de potencial, conseqüentemente, uma melhor reversibilidade. Esses resultados podem ser explicados devido à estrutura porosa elevada obtida

utilizando NaOH como catalisador [33,118], que permite uma maior penetração do eletrólito suporte sobre a estrutura do ECC. O material cerâmico mais poroso favorece a difusão das espécies.

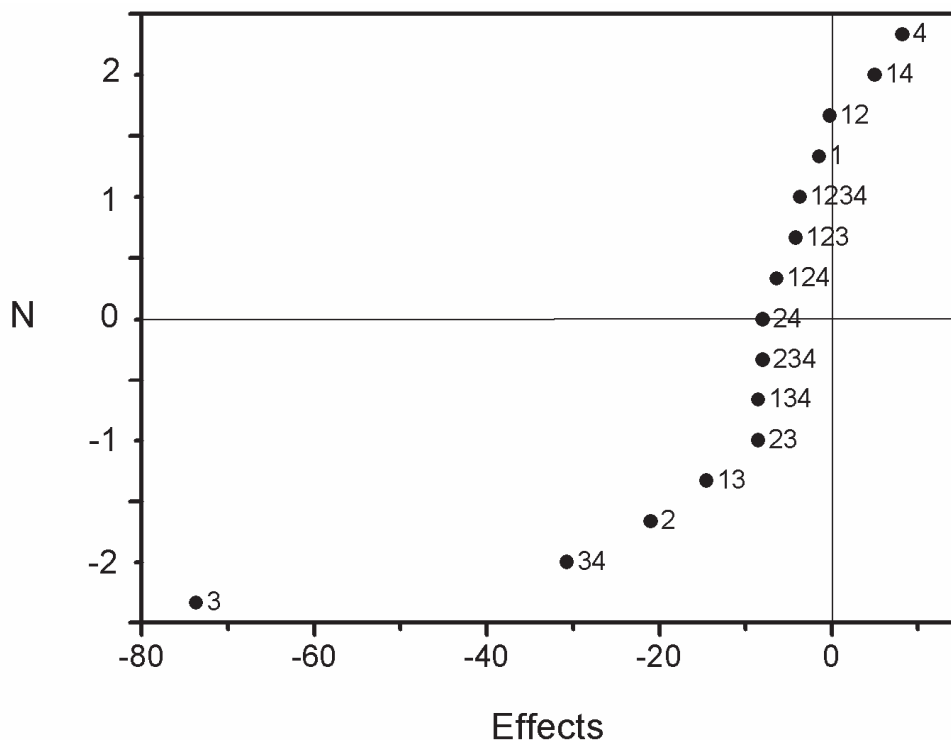


Figura 11 – Gráfico de probabilidade normal para os efeitos de ΔE para os ECC sintetizados pelo método sol gel.

Sendo assim, para se obter uma melhor sensibilidade segundo os dados estatísticos, a utilização do precursor MTMS mostra-se mais indicado, utilizando como molécula sonda ferrocianeto de potássio. Quanto a uma melhor reversibilidade, a catálise básica mostra-se mais eficiente para obtenção de uma menor diferença de potenciais ($E_{pa}-E_{pc} = \Delta E$).

4.4 Caracterização Morfológica.

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.

A caracterização morfológica dos ECCs foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para possibilitar uma explicação das diferentes respostas voltamétricas, foram obtidas microscopias dos ensaios com maior quantidade dos catalisadores HCl e NaOH para ambos os precursores (TEOS e MTMS). As amostras foram nomeadas da seguinte forma: A = catálise ácida; B = catálise básica; seguido de T = tetraetóxisilano e M = metiltrimetóxisilano. Sendo assim, as amostras analisadas são denominadas como AT, AM, BT e BM e são referentes aos ensaios 10, 12, 14 e 16, respectivamente. A Figura 12 ilustra a morfologia e microestrutura da superfície dos materiais utilizados para a construção dos eletrodos de carbono cerâmico. As imagens evidenciam que, para ambos os catalisadores utilizados, e independentemente dos precursores aplicados, há a formação de estruturas lamelares, sobre a forma de escamas, de elevada porosidade [131-132]. As Figuras 12a e 12c são referentes aos ensaios AT e AM do planejamento fatorial correspondentes aos ensaios com 35 μL de HCl, proporção 60/40 m/m grafite/TEOS e 35 μL de HCl, proporção 60/40 m/m grafite/MTMS, respectivamente.

Essas figuras mostram que as estruturas para ambos os materiais obtidos organizam-se na forma de lamelas (escamas) de carbono cerâmico distribuídas de forma não regular. Observa-se, também, que essas folhas estão dispostas de maneira bastante agregada, diminuindo dessa forma a área superficial do material sintetizado via catálise ácida.

As Figuras 12b e 12d tratam das micrografias dos materiais BT e BM, que correspondem aos ensaios com 35 μL de NaOH, proporção 60/40 m/m grafite/TEOS e 35 μL de NaOH, proporção 60/40 m/m grafite/MTMS, respectivamente. Nessas micrografias, pode-se verificar que as lamelas, ou escamas, de carbono cerâmico formadas durante o processo sol-gel por catálise básica são de tamanho inferior àquelas formadas por catálise ácida. Nota-se ainda, nessas figuras, que houve uma menor agregação das lamelas, indicando

uma menor compactação, formando materiais compósitos com maior área superficial disponível.

Fazendo uma correlação entre as micrografias obtidas com a resposta eletroquímica dos materiais, sugere-se que o material obtido pela rota catalítica básica apresenta uma estrutura morfológica menos compactada, o que facilita o processo de transferência de elétrons na interfase eletrodo-solução, proporcionando uma maior reversibilidade e melhor definição dos picos voltamétricos [120].

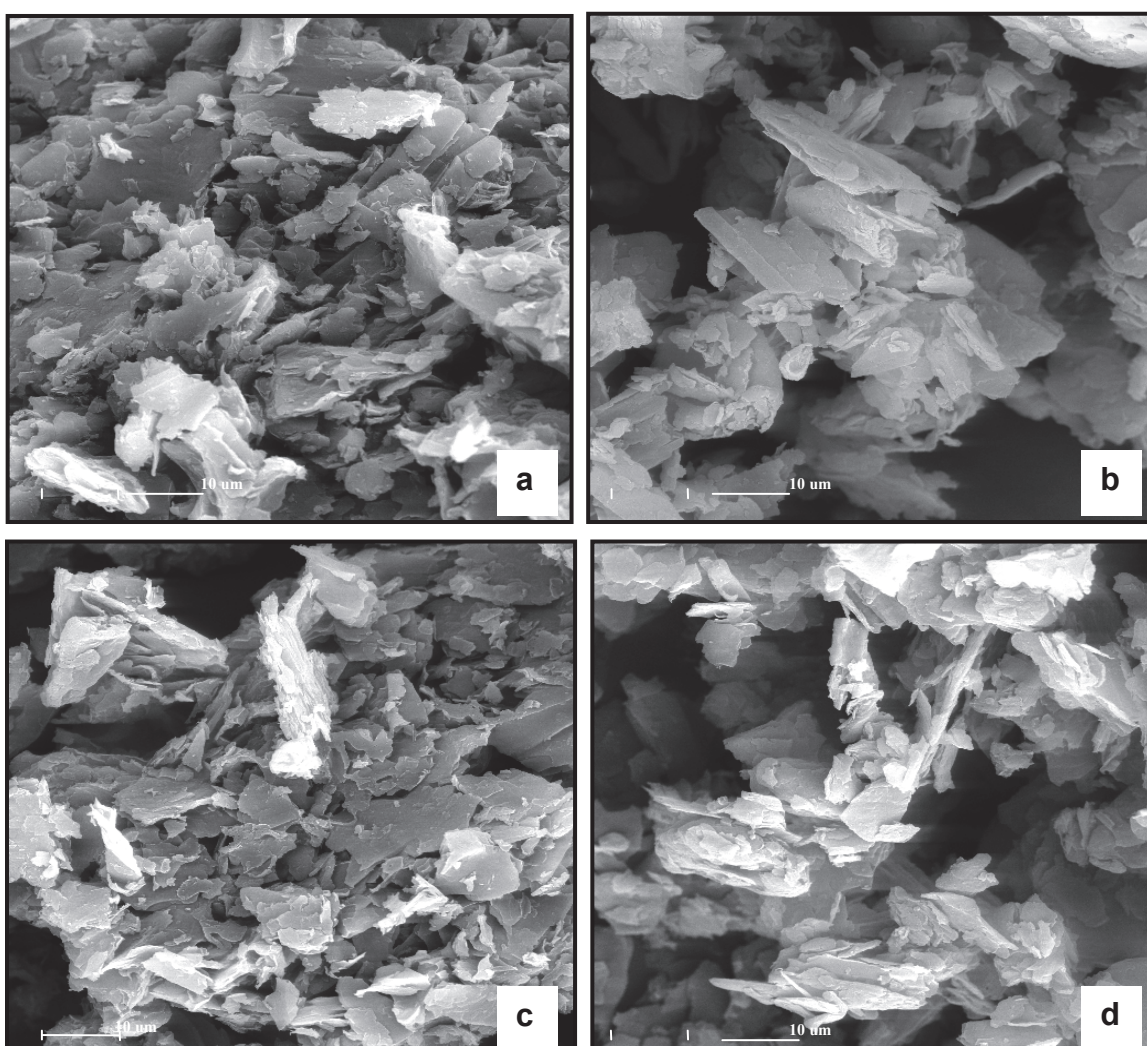


Figura 12 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os materiais (a) AT, (b) BT, (c) AM, (d) BM (aumento de 2000X escala = 10 µm).

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Os espectros de FTIR dos aerogéis sintetizados mostram diversas bandas correspondentes a várias unidades estruturais da rede sólida Si-O-Si. A Figura 13 ilustra os espectros obtidos para as amostras AT, BT, AM e BM.

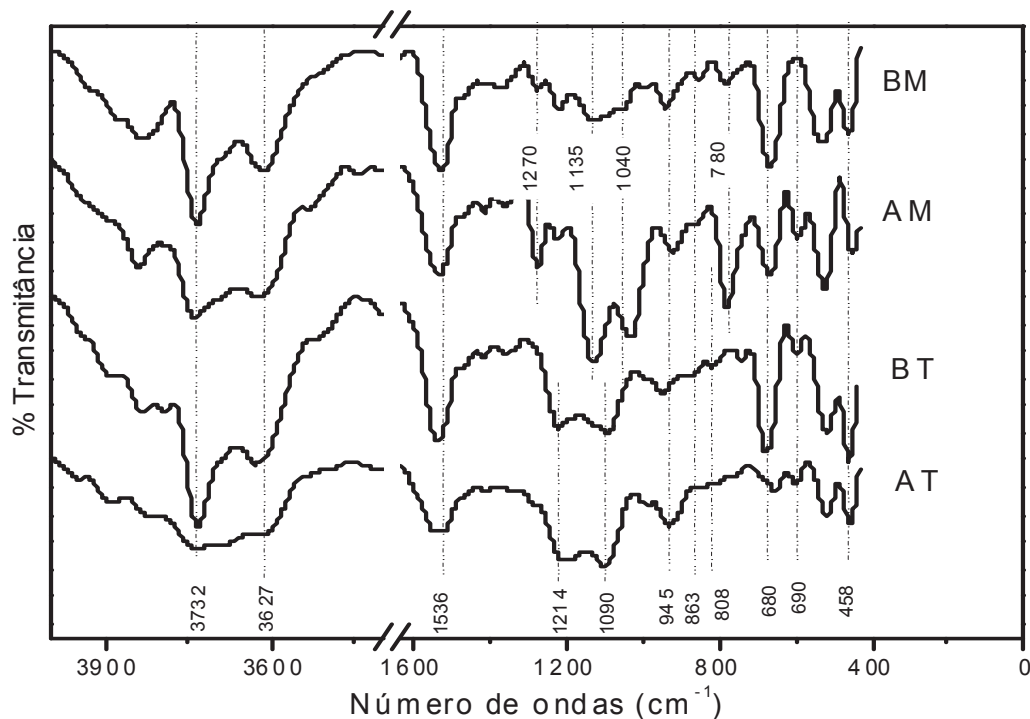


Figura 13 – Espectros de FTIR para as amostras de carbono cerâmico AT, BT, AM e BM.

Os espectros de FTIR confirmaram a formação da rede SiO₂. A figura 13 ilustra claramente que as posições dos picos nos espectros são muito semelhantes entre si, para os sólidos preparados por catálise ácida e básica com os precursores TEOS e MTMS, indicando assim uma semelhança das duas composições.

As bandas compreendidas entre 1090 cm⁻¹ e 1214 cm⁻¹ são relacionadas ao estiramento antissimétrico da cadeia de Si-O-Si [133]. A estrutura da rede do gel da sílica consiste de um arranjo de anéis Si-O-Si de vários tamanhos, nos quais cada ligação Si-O-Si pertence a uma estrutura cíclica. Observa-se um deslocamento nessas bandas características da cadeia de Si-O-Si (1135 cm⁻¹ e

1040 cm^{-1}) para valores de números de ondas menores para as amostras AM e BM [134].

Esse deslocamento das bandas para números de ondas menores indica uma energia de ligação menor e maior distância de ligação entre os átomos de Si-O. O deslocamento sugere a formação de uma estrutura mais aberta, com menor tensão entre os átomos para as amostras preparadas com MTMS [135].

A banda em 780 cm^{-1} nos espectros AM e BM correspondem às vibrações do grupo CH_3 do precursor MTMS [136]. A presença do grupo CH_3 faz com que apenas três grupos alcóxi sejam hidrolisados para formar pontes de oxigênio na rede do silicato. O grupo CH_3 é uma molécula não hidrolisável sendo inerte durante todo o processo de hidrólise e condensação. Assim o silicato tem um grupo de terminação Si- CH_3 que possivelmente produz uma estrutura mais aberta no material [135,137].

Bandas de absorção em 945 cm^{-1} e 863 cm^{-1} estão associadas a vibrações do estiramento não simétrico da vibração Si-OH e estiramento simétrico da cadeia Si-O-Si, respectivamente. Vibrações de deformação angular da cadeia Si-O-Si foram observadas em 458 cm^{-1} . Observou-se que a banda em aproximadamente 680 cm^{-1} é mais intensa para os materiais obtidos por rota alcalina. Essas bandas podem ser atribuídas à vibração de anéis siloxanos [138], confirmando a maior formação dos grupos silanóis ocorreu em meio básico. A pequena banda em aproximadamente 808 cm^{-1} se deve à presença do grupo Si- OC_2H_5 , que indica que as reações de hidrólise e condensação provavelmente não foram completadas [139], isso pode ser visto nos espectros para AT e BT.

A banda larga na região próximo a 1536 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação da ligação O-H na molécula de água formada durante as reações de condensação dos precursores ou de água adsorvidas [140].

Uma larga banda de absorção presente em 3732 cm^{-1} foi observada, correspondente às moléculas de Si-OH livres na superfície do material [133], e a banda em 3629 cm^{-1} pertence a pares de Si-OH ligados por ligações de hidrogênio [134].

Nos espectros BT e BM, pode-se observar que as bandas em 3735 cm^{-1} são consideravelmente mais intensas que as bandas correspondentes à cadeia

Si–O–Si, sugerindo que o grau de condensação do grupo Si–OH para esses materiais é menor que os preparados por catálise ácida [136].

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTA).

A fim de determinar a estabilidade térmica dos materiais obtidos por diferentes rotas sintéticas, a análise termogravimétrica dos materiais AM, AT, BT e BM em pó foi realizada. A Figura 14 ilustra o resultado obtido a partir da análise termogravimétrica, realizado para os ECC sintetizados sob diferentes rotas sintéticas.

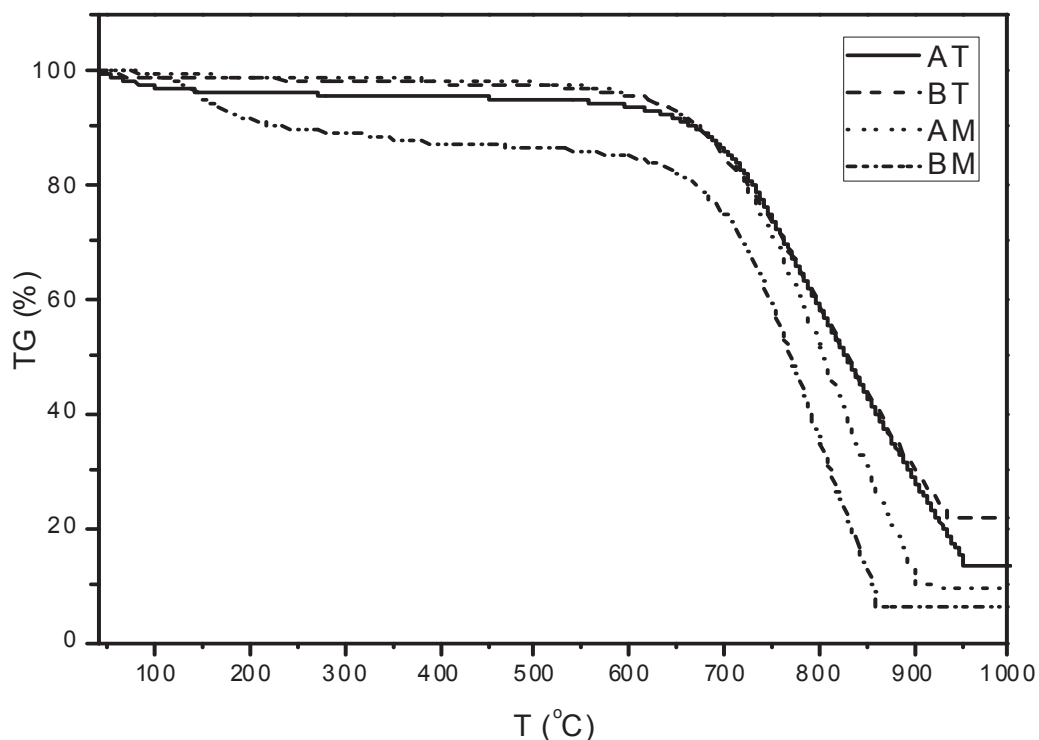


Figura 14 - Curvas de TG para os materiais AT, BT, AM e BM a uma taxa de 20°C/mim sob atmosfera de Ar.

Nessa figura podem ser vistas duas perdas de massa significativas para a amostra AT. A primeira entre 40 - 120°C, com perda de massa de 4,61%, correspondente à saída de água da amostra, e outra em cerca de 600 - 950°C, com perda de 81,9%. As amostras AM e BT apresentaram apenas a perda de massa entre 600 a 950°C, com perda de massa de 78,4% e 90,4%

respectivamente. Já a amostra BM apresentou, além da perda de massa em 600-950°C (80,6%), duas outras perdas, uma entre 100-230°C e outra entre 230-600°C. O carbono cerâmico é estável até aproximadamente 600°C, e em 1000°C a perda de massa chega a 93,8% para a amostra BM. Os 6,2% restantes correspondem a SiO₂.

A Figura 15 ilustra a curva da diferencial de temperatura em relação a uma referência inerte (alumina) como função da temperatura do forno. Esta figura mostra um processo endotérmico relacionado à evaporação do solvente residual utilizado na síntese do material para a amostra AT.

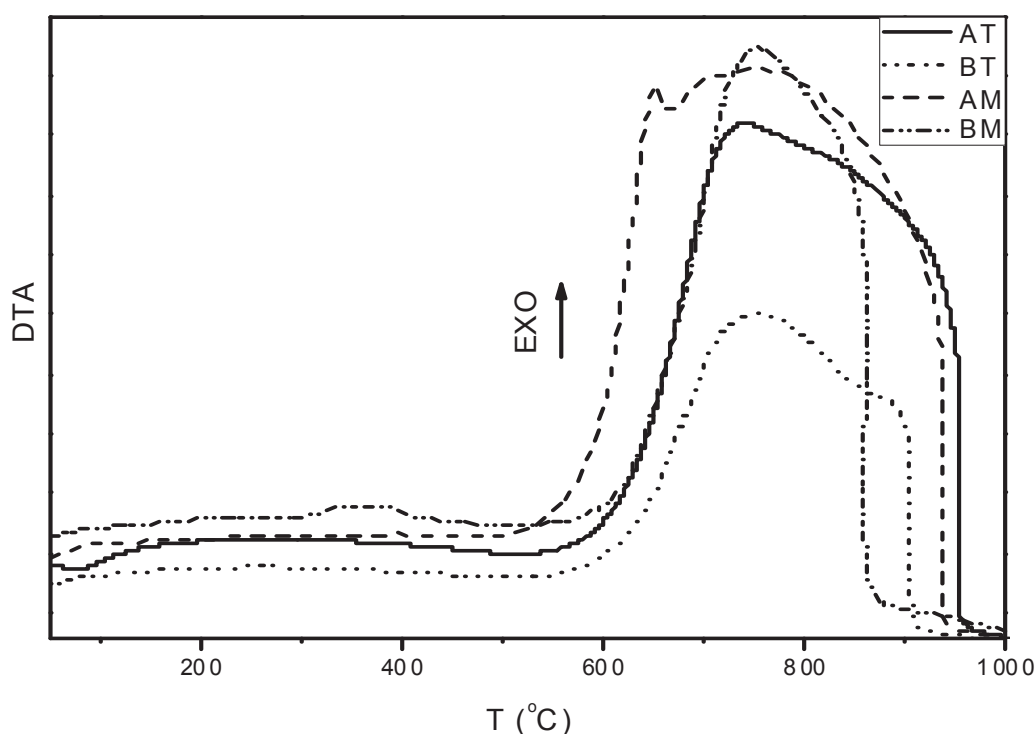


Figura 15: Curva de DTA referentes os materiais AT, BT, AM e BM a uma taxa de 20°C/mim sob atmosfera de Ar.

O processo observado nesta figura, que é similar para todas as amostras, é um efeito exotérmico com máximo em 750°C, e está relacionado à oxidação completa do grafite [140]. O processo exotérmico observado em 350°C, para a amostra BM ocorre devido à oxidação do grupo CH₃ a CO₂. A essa temperatura, o gel perde o seu comportamento hidrofóbico e se torna hidrofílico [141]. Observam-

se também, para todas as amostras, eventos na região de temperatura de 900°C que não estão associados à perda de massa.

Realizaram-se experimentos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) das amostras submetidas à análise termogravimétrica, após aquecimento a 1000°C na presença de ar. Os espectros de FTIR dessas amostras estão ilustrados na Figura 15.

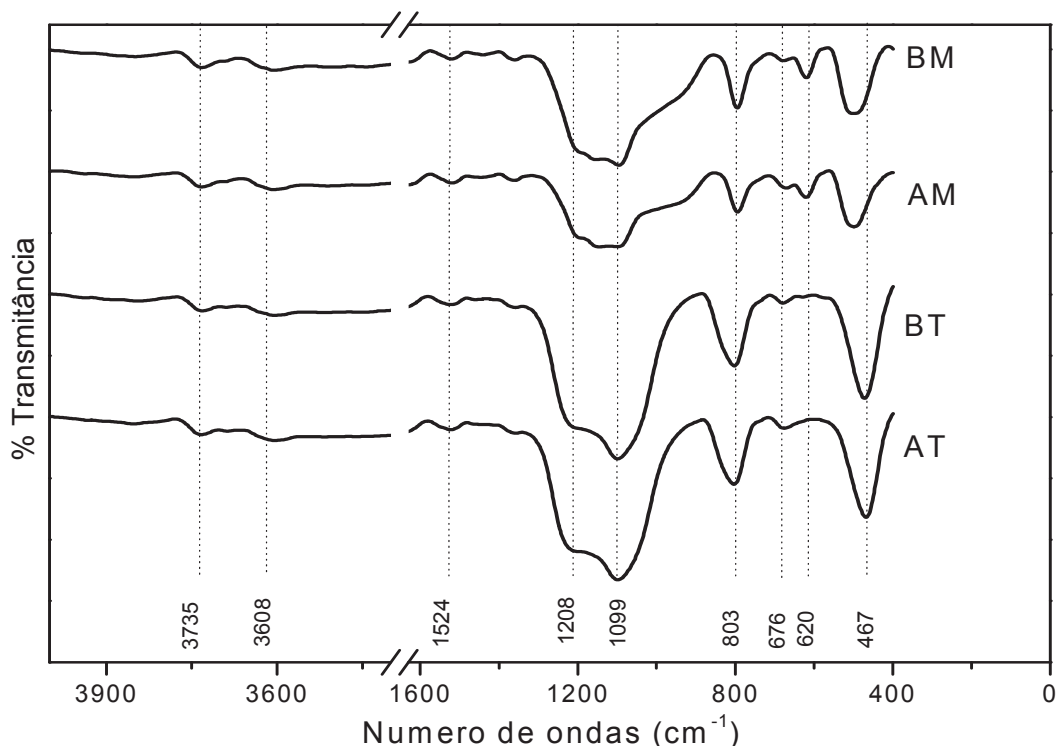


Figura 16: Espectros de FTIR para as amostras de carbono cerâmico AT, BT, AM e BM após aquecimento a 1000°C sob atmosfera de ar.

Eles mostram uma diminuição na intensidade nas bandas em 3732 cm^{-1} e 3627 cm^{-1} que são referentes a vibrações do grupo Si-OH, evidenciando a condensação praticamente completa do grupo para a formação de uma rede SiO_2 . A diminuição da intensidade da banda em 1536 cm^{-1} ocorreu devido ao forte aquecimento, eliminando resquícios de água adsorvidos na amostra.

Uma nova e intensa banda centrada em 803 cm^{-1} foi observada. Essa banda pode ser atribuída ao estiramento simétrico de vibração da ligação Si-O-Si. As demais bandas observadas na Figura 16 são referentes aos estiramentos

não-simétricos da cadeia e vibrações de flexão da cadeia característicos da rede Si–O–Si já descritas acima.

Observa-se que as bandas características do grupo CH₃, em torno de 780 cm⁻¹, não estão presentes após o tratamento térmico [138]. Esses resultados mostram que o tratamento térmico pode mudar as características do material.

4.4.4 Difração de Raios - X.

A fim de verificar a estrutura do material sintetizado, o mesmo foi submetido a análises de difração de raios X. Analisando-se a figura 17, pode-se observar o pico principal, característico do grafite, correspondente ao plano 002 [142] em aproximadamente 26,7° (d= 0,34nm), pico esse característico de uma estrutura de grafite orientada de forma hexagonal de compósitos carbono-carbono [143]. A presença de picos de menores intensidades em 54,6° (d=0,17nm), correspondentes aos plano 004 e aos planos 100 e 101 em aproximadamente 42,4° e 44,9°, respectivamente, está de acordo com a carta cristalográfica do grafite [144].

Conforme ilustrado na figura 16, os difratogramas para as quatro amostras são similares entre si. Essa observação revela que as composições, independentemente do precursor e catalisador utilizado, para os quatro materiais são semelhantes [145].

A intensidade dos picos assim como a porcentagem de cristalinidade (92,3% e 86,4%) dos materiais BM e BT foram superiores, quando comparados às amostras AT e AM (82,1% e 77,9%). Isso mostra que os materiais obtidos por catálise básica formaram materiais mais cristalinos quando comparados à catálise ácida, o que melhora a resposta eletroquímica dos eletrodos produzidos.

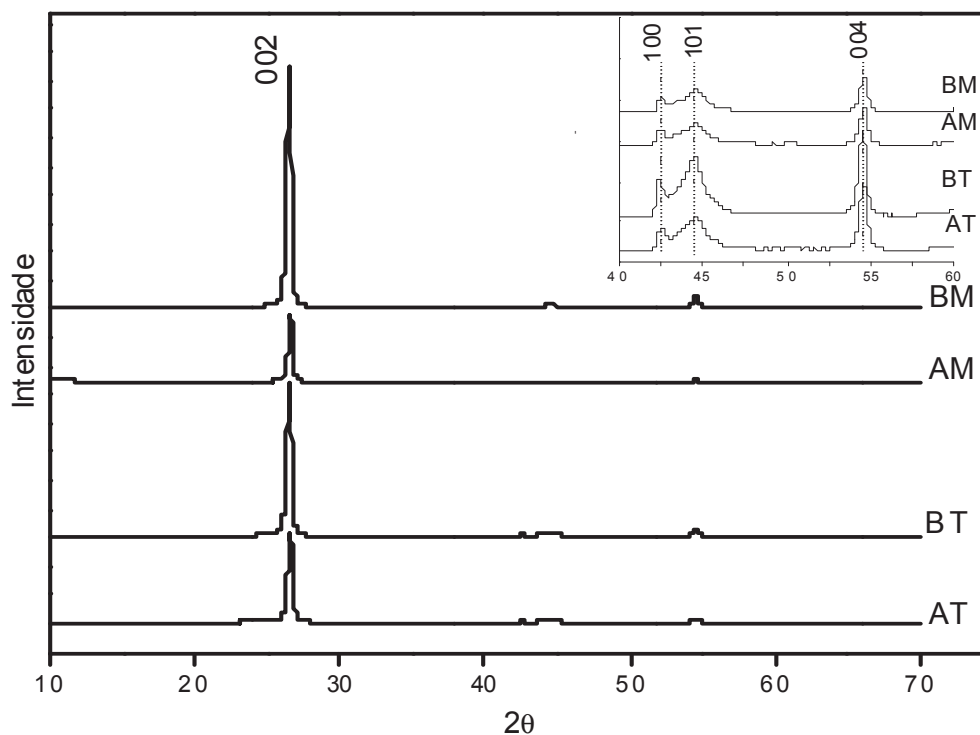


Figura 17 – Difratomogramas de raios X para os compósitos de carbono cerâmico equivalentes aos ensaios 10 (AT), 12 (AM), 14 (BT) e 16 (BM).

É possível constatar através do difratograma que a linha base é bastante regular ao longo de toda faixa estudada, indicando, portanto, a ausência de fases amorfas na região de 2 theta estudada.

4.5 Estudos Eletroquímicos do ECC-BM Para Aplicação em Células a Combustível.

A eletro-oxidação de alcoóis pode ocorrer em diferentes valores de pH [146], sendo esse um fator muito importante a ser estudado. Em baixos valores de pH, os produtos formados na oxidação desses alcoóis são diferentes daqueles produzidos quando o meio é alcalino [147]. Os valores de pH influenciam também no envenenamento do eletrodo [148]. Em eletrólitos alcalinos, a cinética das reações eletródicas é favorecida, pois as espécies OH^- livres em solução diminuem a susceptibilidade ao envenenamento do catalisador, o que não acontece em eletrólito ácido. Dessa forma, o suporte, no caso ECC-BM, deve ser

inerte em diferentes condições de pH. A figura 18 ilustra o voltamograma do ECC - BM em diferentes condições de pH.

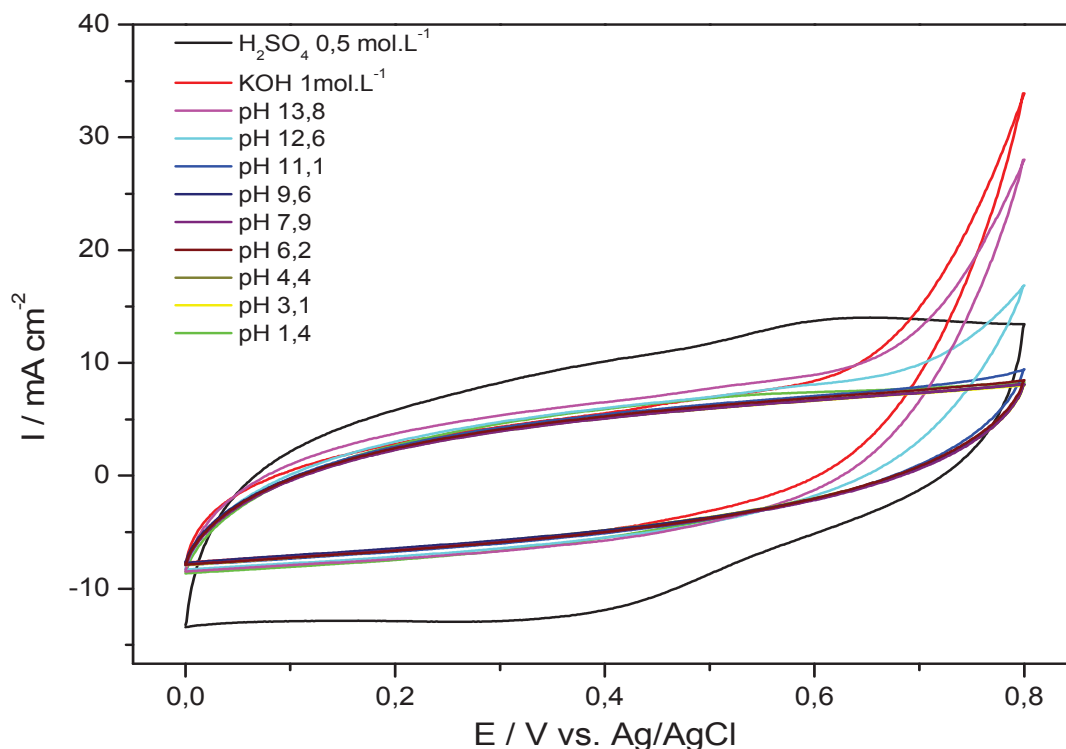


Figura 18 – Voltamogramas Cíclicos do ECC-BM em diferentes condições de pH.

A figura 18 ilustra apenas um pequeno pico de oxidação/redução com potencial médio de 0,5 V vs. Ag/AgCl. Sugere-se que esse pico possa ser atribuído à oxidação do grafite presente no carbono cerâmico, quando o mesmo se encontra em soluções fortemente ácidas. O eletrodo de carbono cerâmico sintetizado, que obteve melhores resultados nos testes eletroquímicos com ferrocianeto de potássio (ECC-BM), foi testado frente à eletro-oxidação de diferentes alcoóis em meio alcalino. A figura 19 ilustra que não houve pico de oxidação característico durante a janela de potencial testada.

Podemos concluir, então, que o ECC-BM não possui atividade catalítica perante a eletro-oxidação dos alcoóis, atuando apenas como suporte para modificadores que possuem atividade eletrocatalítica. Como esse eletrodo possui uma alta área superficial, inerte numa ampla faixa de potencial e bom condutor de corrente elétrica, ele será modificado na tentativa de produzir novos eletrodos para a oxidação de alcoóis em meio alcalino.

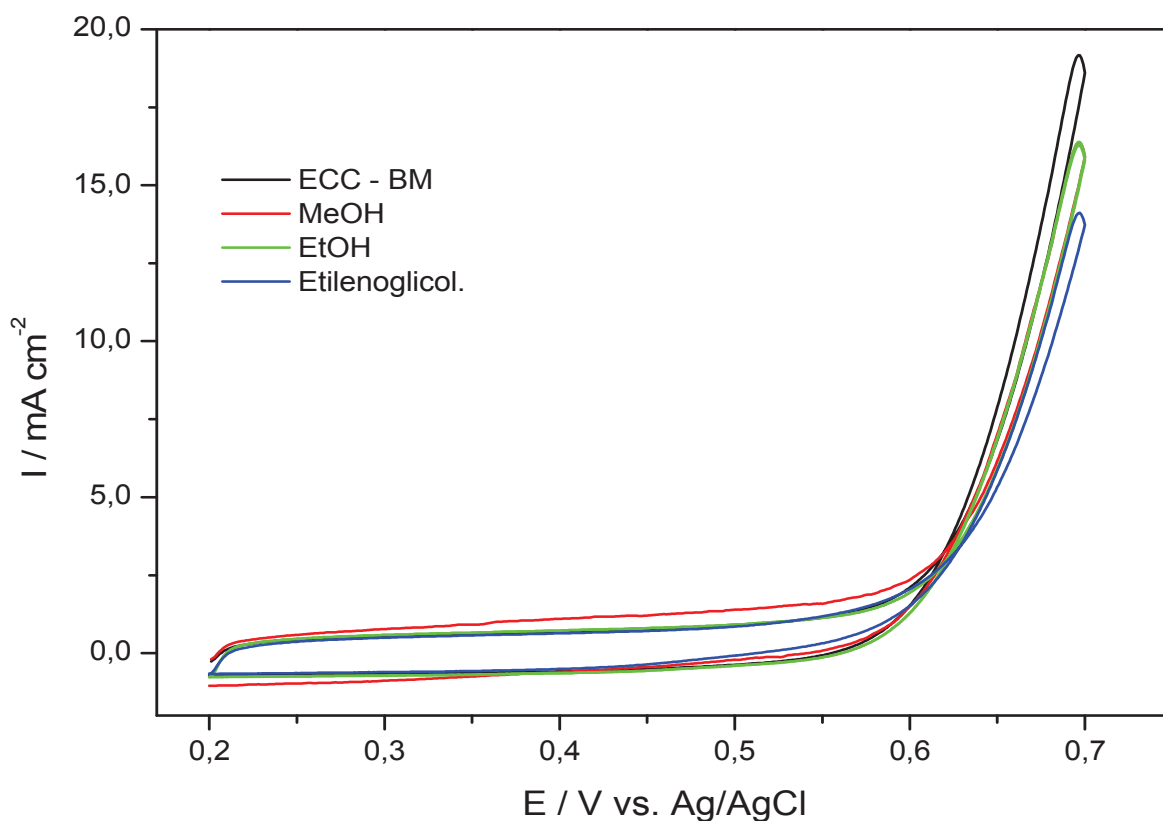
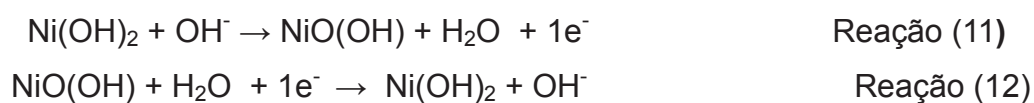


Figura 19: Voltamogramas cíclicos do ECC–BM em diferentes tipos de alcoóis 0,1 mol. L⁻¹, em KOH 1.0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

4.6 Caracterização Eletroquímica e Morfológico do ECC-BM/Ni(OH)₂.

A figura 20 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos para as três diferentes formas das nanopartículas de hidróxido de níquel suportadas no ECC-BM. Os perfis voltamétricos são parecidos para as três formas. No entanto, o polimorfo alfa hidróxido de níquel [α -Ni(OH)₂] apresenta o par redox, referente à reação 11 e 12 [147,149], com menor diferença de potencial. Ou seja, a menor resistência e a maior reversibilidade eletroquímica, considerando-se a oxidação e regeneração eletroquímica do hidróxido de níquel.



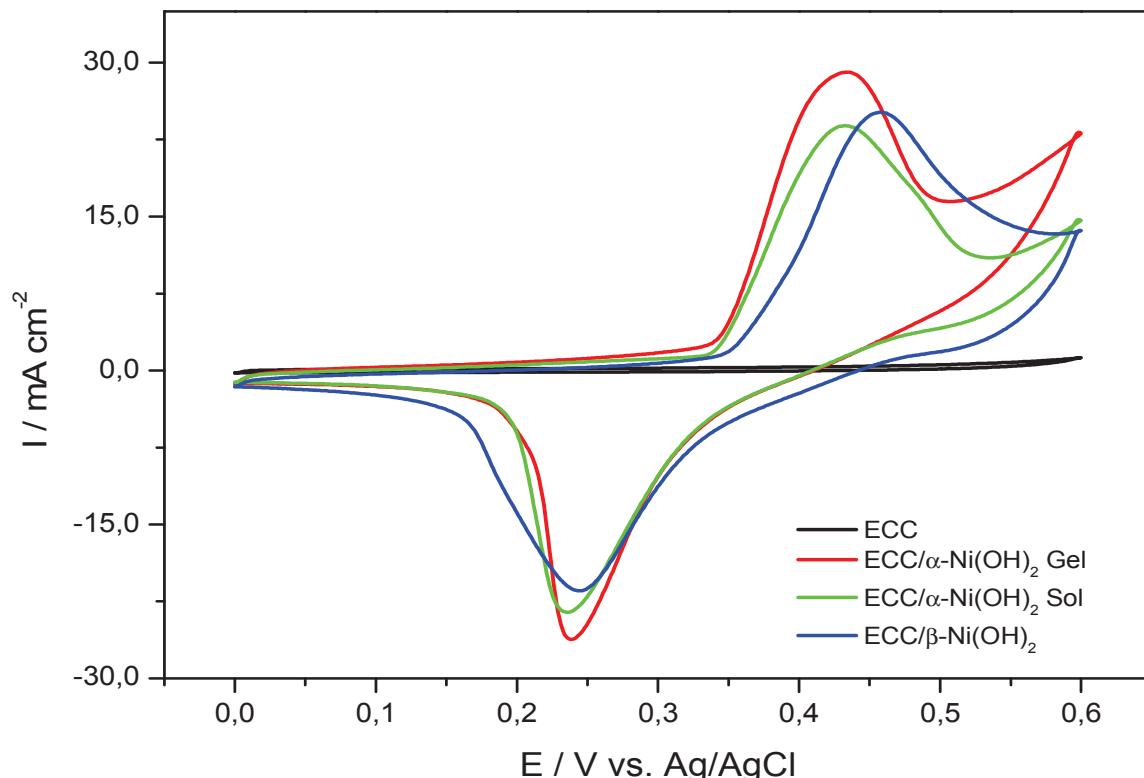


Figura 20: Voltamogramas cíclicos das diferentes formas de Ni(OH)_2 suportado sobre o ECC-BM em $\text{KOH } 1.0 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 20 mV/s .

Ao se analisar os dados da tabela 06, pode se notar que a diferença entre os picos anódicos e catódicos é inferior para nanopartículas de hidróxidos de níquel sob a forma alfa, 194 e 195 mV, quando comparada com a fase β , com uma distância de 217 mV.

Tabela 06: Distância dos picos anódicos e catódicos e pontencial de pico anódico dos diferentes formas de nanopartículas de Ni(OH)_2 ancoradas sobre a superfície do ECC-BM.

Material	ΔE (Ipa-Ipc)	ΔE (Ipa)	Ipa (mA)
$\alpha - \text{Ni(OH)}_2\text{Gel}$	194 mV	150 mV	28,94
$\alpha - \text{Ni(OH)}_2 \text{ Sol}$	195 mV	180 mV	25,03
$\beta - \text{Ni(OH)}_2$	217 mV	240 mV	23,79

As fases α -gel e α -sol possuem ainda picos anódicos e catódicos mais estreitos, 150 e 180 mV, respectivamente. Dentre as fases α -gel e α -sol, a

primeira apresentou ΔE do pico anódico levemente mais estreito, porém com maior valor de I_{pa} , sugerindo ser um material mais homogêneo e com a melhor resposta eletroquímica e que deve, portanto, apresentar maior eficiência electrocatalítica.

A figura 20 ilustra ainda a presença de dois picos bem definidos. O par redox corresponde a oxidação do $Ni(OH)_2$ para $NiOOH$, de acordo com a reação 11 e 12 consequente redução do oxihidróxi. A reação de oxidação do $\alpha-Ni^{II}(OH)_2/\alpha-Ni^{III}OOH$ acontece com um pico anódico em torno de 0,40V vs. Ag/AgCl, e o pico de redução correspondendo ao par $Ni^{III}O(OH)/Ni^{II}(OH)_2$ ocorrendo em torno 0,28V frente ao mesmo eletrodo de referência.

A fase $\alpha-Ni(OH)_2$, como ilustrada na figura 21, possui maior espaço interlamelar e desordem em sua estrutura, apresentando melhores propriedades eletroquímicas em relação a fase β .

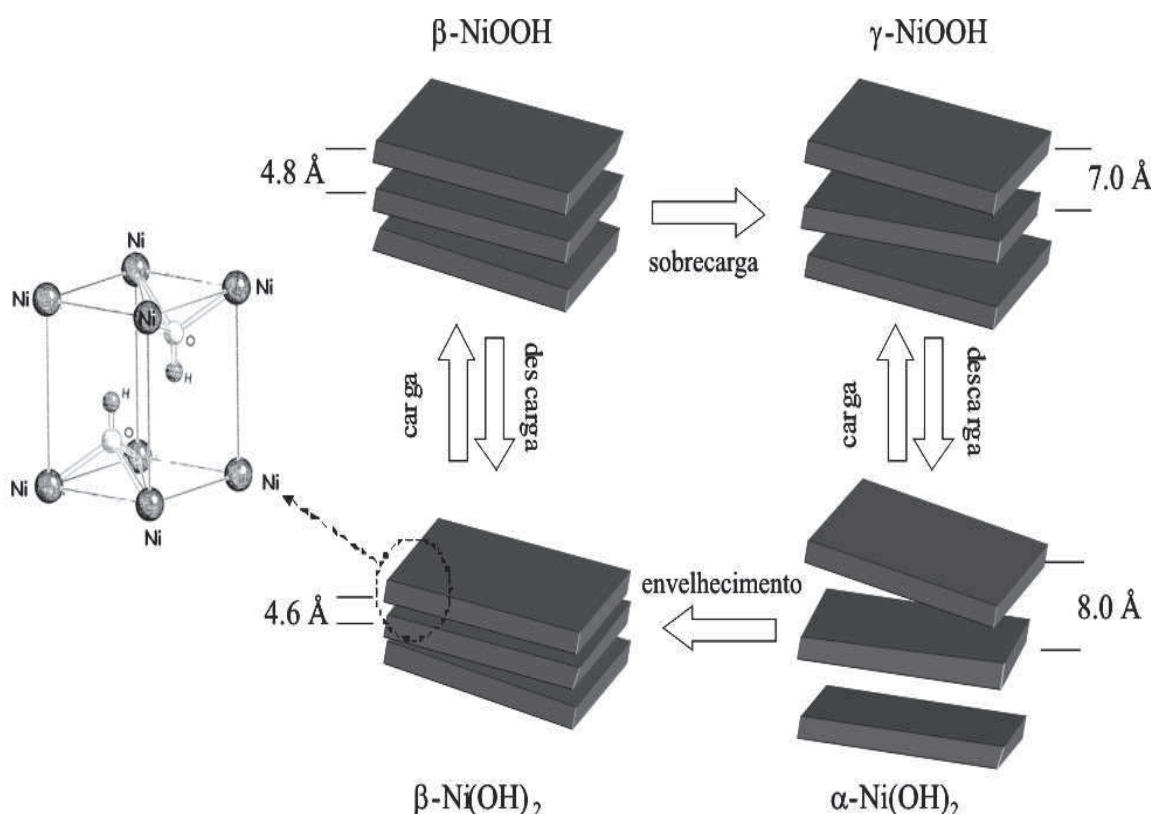


Figura 21: Diagrama de Bode descrevendo as diferentes estruturas do hidróxido de níquel ancorado sobre o [156].

As melhores respostas eletroquímicas dessa fase se devem ao fato de

a estrutura $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ estar com uma exposição maior dos sítios ativos do hidróxido, proporcionando, além da facilidade da difusão iônica, um aumento na condutividade do meio [150-155]. A Figura 21 ilustra de forma simplificada as estruturas encontradas no hidróxido de níquel [156]. Dessa forma, utilizou-se como modificadoras do ECC-BM as nanopartículas de hidróxido de níquel sob a forma de α -gel, por possuírem melhor atividade eletroquímica.

A fim de verificar a morfologia do ECC-BM modificado com α -Gel Ni(OH)_2 , realizaram-se ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme ilustrados na figura 22.

A figura 22 mostra que o α -Gel Ni(OH)_2 está depositado de forma não regular sobre a superfície do ECC-BM, com maiores quantidades do modificador em regiões específicas do suporte, como esperado para uma mistura mecânica dos componentes, assinalados pelas partes brancas mais intensas na micrografia.

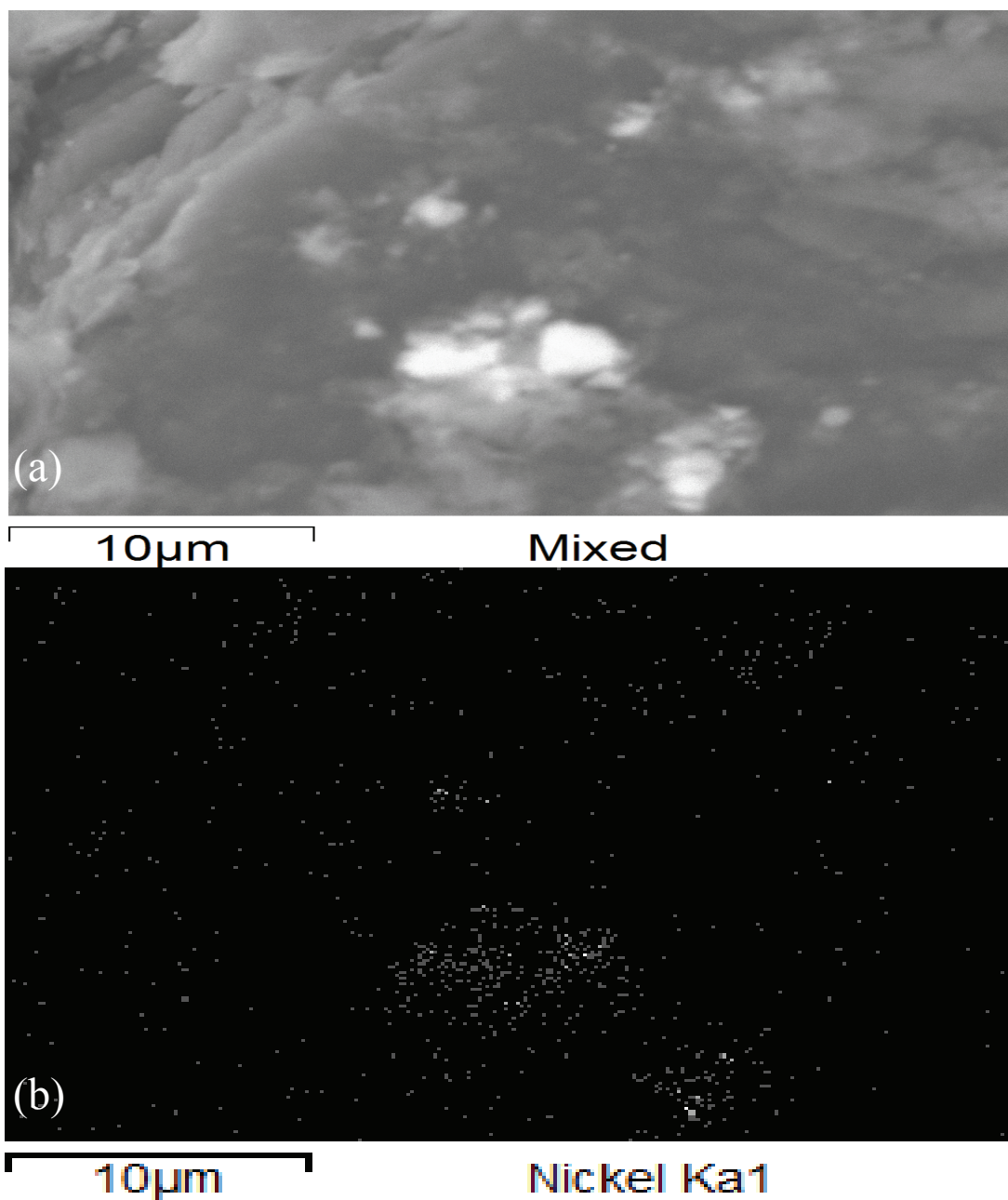


Figura 22: (a) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ECC-BM/ α -Gel Ni(OH)₂ aumento de 2000X, escala de 10 μ m. (b) Imagens de EDS com mapeamento de níquel da amostra ECC-BM/ α -Gel Ni(OH)₂.

Uma morfologia desregular do modificador pode ser observada, sobre a forma de géis que se concentram em determinados pontos.

ECC-BM modificados com nanopartículas de α -Gel Ni(OH)₂ foram sintetizados em diferentes proporções em massa do modificador/suporte. Sintetizaram-se cinco eletrodos com diferentes valores de massa do modificador,

de acordo com literatura [59], seguindo as proporções de 5, 10, 30, 50 e 70% de massa do gel α -hidróxido de níquel, em relação a massa do ECC-BM. Medidas eletroquímicas utilizando os eletrodos obtidos a partir de diferentes valores das massas do modificador foram realizadas.

Pode ser observado na figura 23 o aumento da corrente em função do aumento da quantidade de hidróxido de níquel suportado no ECC-BM. Uma maior quantidade de modificador gera uma maior corrente faradaica, o que aumenta a densidade de corrente do material.

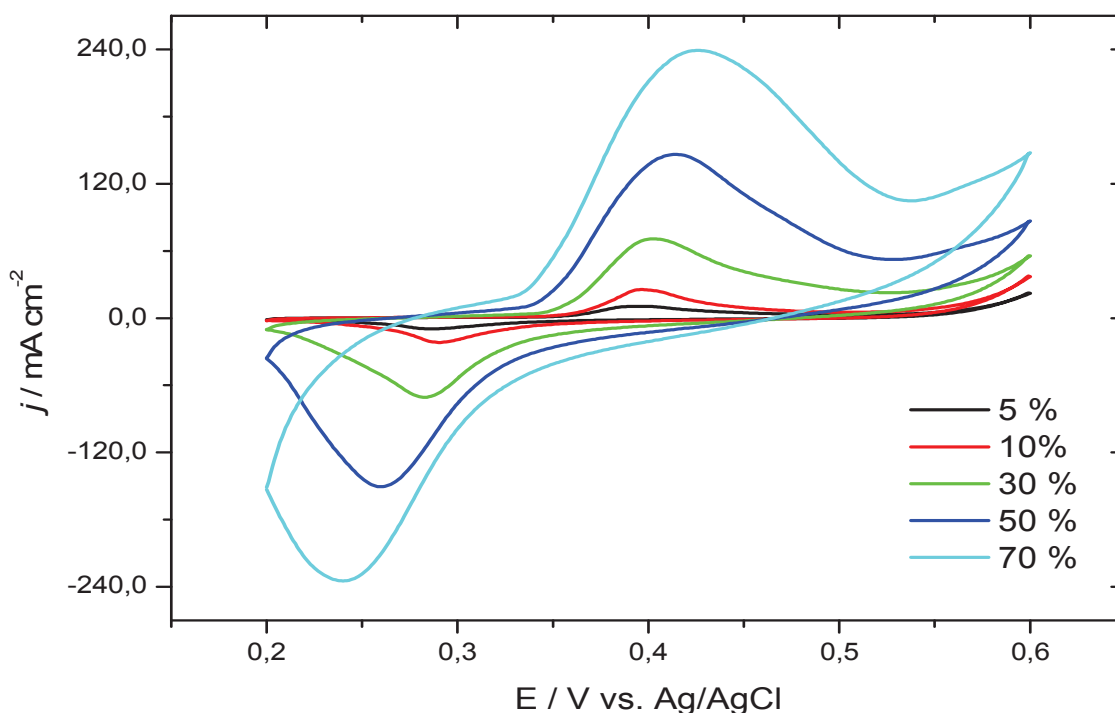


Figura 23: Voltamogramas cíclicos do α -Ni(OH)₂ suportado sobre o ECC-BM em diferentes proporções (m/m). KOH 1.0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Analisando a figura 24, pode se observar uma resposta linear ($R = 0,99$) da densidade de corrente do pico anódico (j_{pa}) pela variação de massa do modificador.

Nota-se que, mesmo com uma grande quantidade de hidróxido de níquel adicionado ao ECC-BM, não houve uma saturação ou até mesmo diminuição da intensidade da densidade de corrente do pico anódico. Portanto, as

nanopartículas de hidróxido de níquel devem estar se dispersando no carbono cerâmico de elevada área superficial [79], mantendo o contato elétrico entre as partículas de grafite e de nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Todavia, uma maior quantidade de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ pode produzir eletrodos mais resistivos, devido ao fato de o hidróxido de níquel não ser um bom condutor de corrente elétrica. Esse fato poderia ser atribuído à pequena variação do potencial de pico anódico (0,394 para 0,425 V) ao se aumentar a proporção daquele material de 5 a 70%, mas grande parte desse deslocamento provavelmente está associado a maior densidade de corrente.

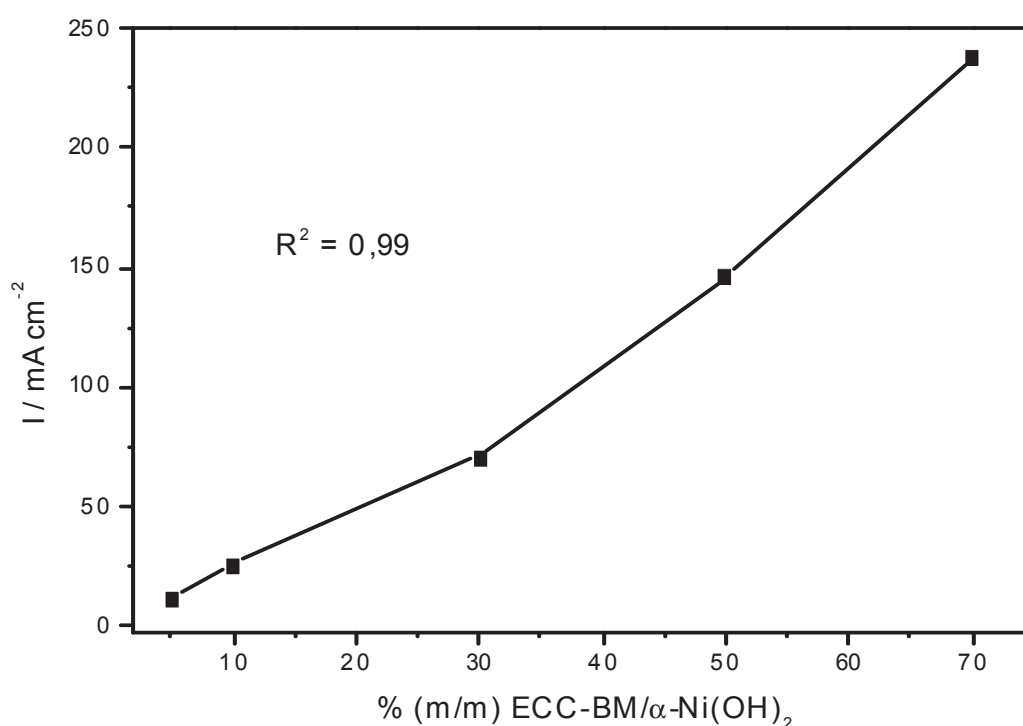


Figura 24: Variação da densidade de corrente do pico anódico (I_{pa}) em função da quantidade do modificador $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ suportado sobre o ECC-BM.

Para verificar o comportamento do potencial eletroquímico dos eletrodos modificados, construiu-se um gráfico desse potencial pela quantidade do modificador utilizado. Conforme pode ser observado na figura 25, o potencial redox do níquel, segundo reação 11 e 12, aumenta linearmente ($R = 0,997$) de acordo o aumento da quantidade adicionada ao ECC-BM.

Todos os eletrodos possuem perfis voltamétricos semelhantes e, apesar do alto valor de densidade de corrente produzido pelo $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ com 70% do

modificador, escolheu-se como futuro eletrodo de trabalho o material com apenas 10% de hidróxido de níquel sob a forma α -gel. Isso porque esse material possui o par redox em baixo potencial anódico, próximo a 0,395 V, possuindo, além disso, mesmo com pouca quantidade do modificador, uma alta densidade de corrente e um bom perfil voltamétrico. Além de reduzir custos devido à menor proporção de nanopartículas de Ni(OH)_2 utilizadas, uma grande quantidade do modificador produz eletrodos mais resistivos, já que o hidróxido de níquel não é um bom condutor de corrente elétrica, conseqüentemente inibindo seu uso em aplicações eletroanalíticas.

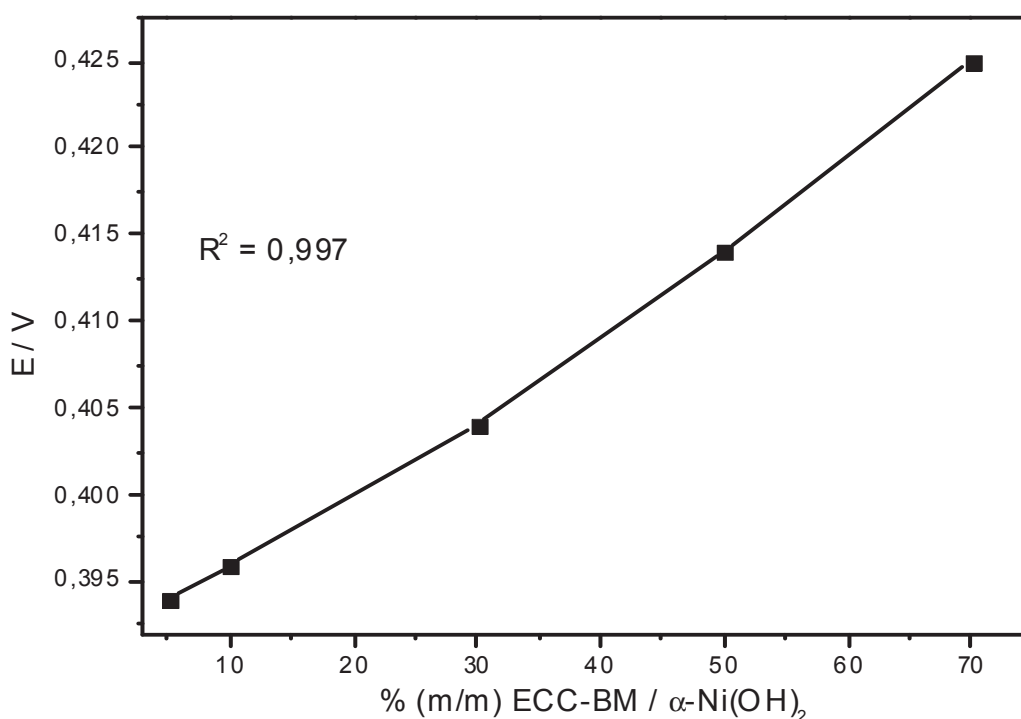


Figura 25: Variação do potencial (V) em função da quantidade do modificador α - Ni(OH)₂ suportado sobre o ECC-BM.

Com o objetivo de verificar a estabilidade eletroquímica do material ECC-BM/ α -Ni(OH)₂, o mesmo foi submetido a várias ciclagens sucessivas entre o potencial 0,0 e 0,5 V em solução de KOH 1.0 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte. Os resultados ilustrados na figura 26 indicam que o material em questão não adquiriu estabilidade eletroquímica durante o intervalo de ciclagens estudado. Um aumento do número de varreduras resulta em um aumento progressivo dos

valores de densidade de corrente do pico anódico e catódico por causa da entrada de íons OH^- até a camada superficial de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, levando à formação de uma camada mais espessa de NiOOH , o que acarreta em uma maior transição entre essas espécies, aumentando assim a corrente faradaica [62]. Sugere-se, ainda, que a alta área superficial fornecida pelo suporte ECC-BM possibilita que um maior número de íons OH^- entre em contato com o α -gel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, aumentando, assim, a formação da espécie oxidada, gerando maiores valores de densidade de corrente produzida.

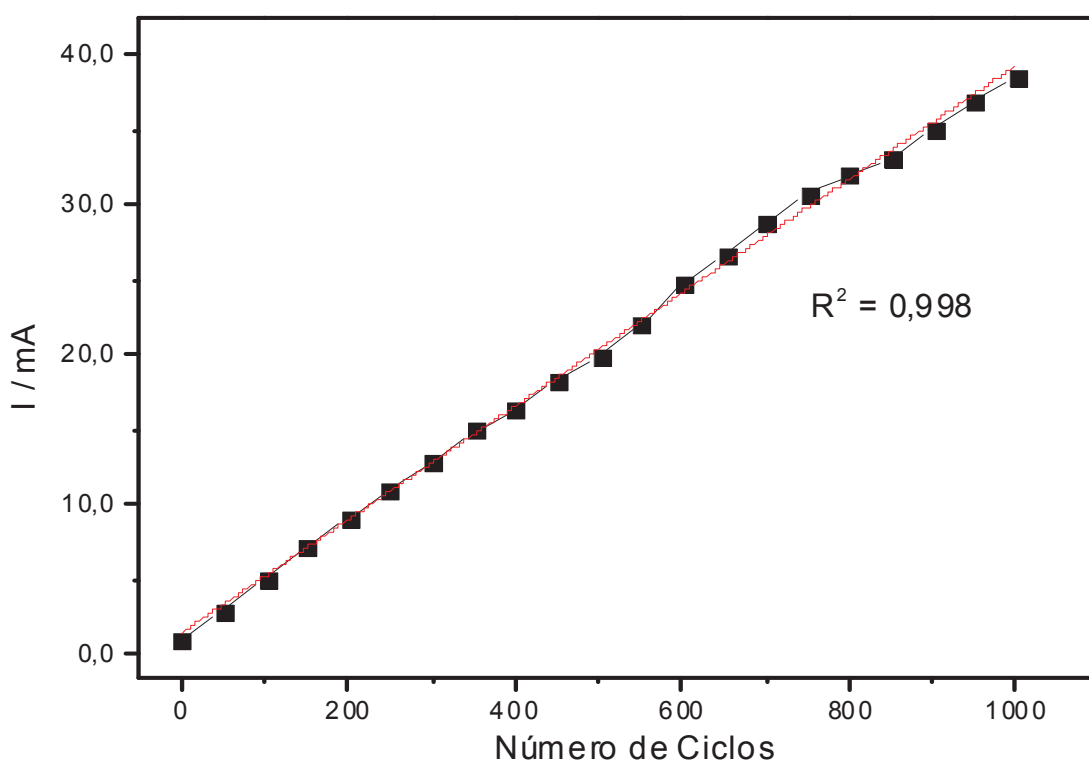


Figura 26: Variação da densidade de corrente do pico anódico (I_{pa}) após sucessivas varreduras do ECC-BM/ α -gel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ com potencial fixo de 0 – 0,5V em KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 20 mV/s .

Pode ser observada ainda uma resposta linear ($R = 0,998$) mesmo após um grande número de ciclagens. Isso se torna interessante, pois após cada ciclo os valores da densidade de corrente aumentam, levando a uma maior eficiência da célula a combustível. Assim, o aumento do número de ciclos do eletrodo o

torna mais eficiente, aumentando, portanto, o tempo útil de vida do electrocatalisador.

Com o intuito de averiguar a estabilidade electroquímica do material sintetizado, o mesmo foi deixado em repouso em contacto com o electrólito suporte de KOH 1 mol.L⁻¹ durante um período de vinte e quatro horas, sendo em seguida submetido a novas medidas electroquímicas. A figura 27 ilustra os resultados obtidos deste estudo.

Pode ser observado na figura 27 a presença de dois picos bem definidos, como sendo a oxidação e a consequente redução do níquel presente na amostra estudada, conforme reações 11 e 12. Após esse tempo em contacto do ECC-BM/ α -gel Ni(OH)₂ com o electrólito suporte, nota-se um deslocamento, em torno de 0,03V, do pico anódico e catódico para potenciais mais positivos.

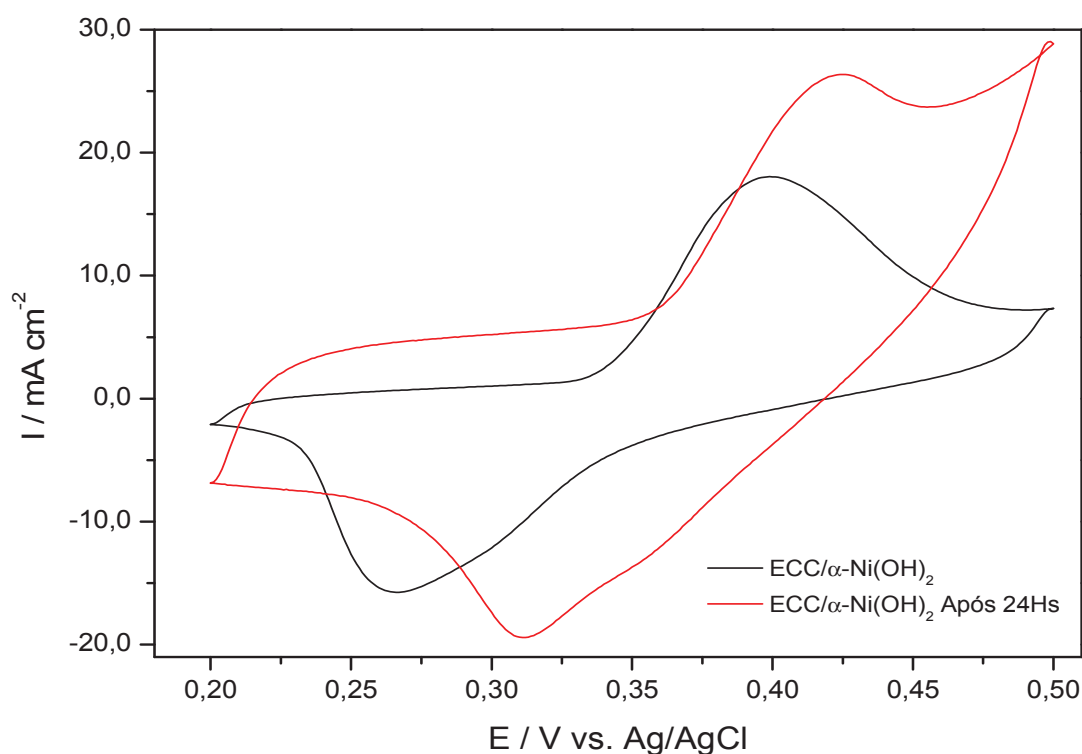


Figura 27: Voltamogramas cíclicos do ECC-BM/ α -gel Ni(OH)₂ antes e após ser deixado em repouso por vinte e quatro horas no electrólito suporte KOH 1.0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Sugere-se que isso possa ter ocorrido devido à transformação de fase do α -Ni(OH)₂ para β -Ni(OH)₂, o que ocorre devido ao envelhecimento do modificador.

Observa-se, ainda, um aumento na densidade de corrente desses picos ocasionado pelo maior contato entre íons OH^- , presentes no eletrólito, com o Ni(OH)_2 , favorecendo o processo de oxidação e formação do NiOOH , com consequente liberação de elétrons, o que gera um aumento da corrente produzida. Outro ponto importante a ser observado se encontra no fato de que, mesmo após um determinado tempo da não utilização do eletrodo em medidas eletroquímicas, a presença dos picos anódicos e catódicos continuam presentes, havendo assim a continuidade da aplicação do material sintetizado como eletrocatalisador em células a combustível. Sugere ainda que o aumento da resistividade do material possa ter ocorrido devido à transformação de fase sofrida pelo modificador.

4.7 Utilização do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ Como Anodos na Eletro-oxidação de Alcoóis em Meio Alcalino.

Devido à boa atividade catalítica do hidróxido níquel para a eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino [155-159], o mesmo foi testado frente a eletro-oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol em meio básico. O ECC-BM agora modificado com 10% de nanopartículas de α -gel Ni(OH)_2 , denominado ECC-BM/ α -gel Ni(OH)_2 , foi utilizado como catalisador na produção de energia em células a combustível de álcool direto, DAFC, do inglês *Direct Alcohol Fuel Cell*, em meio alcalino.

Os perfis voltamétricos do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ perante a oxidação dos alcoóis são mostrados na figura 28. Por meio desta figura se observa uma eficaz atividade eletrocatalítica para os alcoóis estudados. Nota-se o par redox $\text{Ni}^{(II)}/\text{Ni}^{(III)}$ próximo a 0,40 V e outro pico anódico em torno de 0,55 V, correspondente à oxidação dos alcoóis. Sugere-se que a eletro-oxidação dos alcoóis é promovida pelo hidróxido de níquel existente no eletrodo, pois o aumento da densidade de corrente ocorre após o processo de liberação de $1e^-$ do níquel, não envolvendo um mecanismo de transferência de elétrons direta do composto orgânico para o anodo. Nota-se que a reação de eletro-oxidação dos alcoóis é mediada pelo hidróxido de níquel, e a densidade de corrente aumenta após o processo de

oxidação monoelétrônica gerando NiOOH.

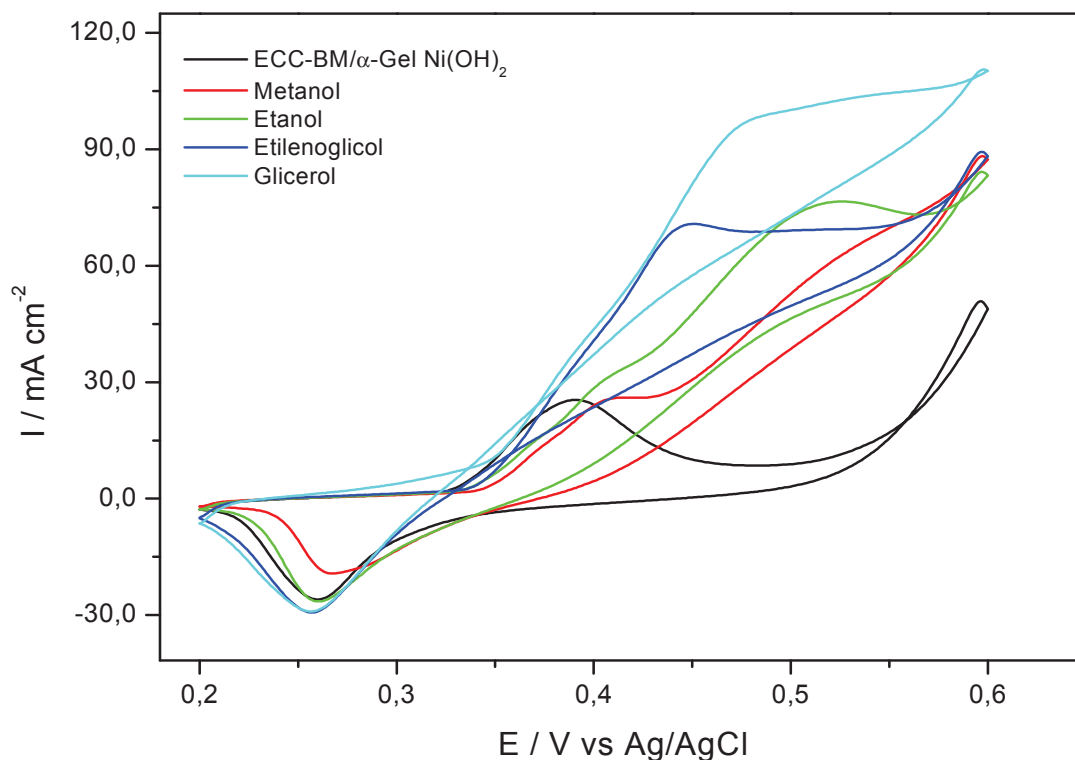


Figura 28: Voltamogramas cíclicos frente a eletro-oxidação dos alcoóis a 0,1 mol.L⁻¹, utilizando como eletrodo de trabalho ECC-BM/ α -gel Ni(OH)₂ em KOH 1,0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Fleischmann [155] e colaboradores sugeriram que nesse processo ocorrem as seguintes reações.



Pela figura 28, pode-se observar que os perfis voltamétricos dos quatro combustíveis em questão são parecidos, com potenciais de corrente máxima de oxidação (E_p) em torno de 0,50 V, valor esse menor quando comparado com outros eletrodos [64, 160-162].

Esses potenciais menores indicam melhor seletividade desses eletrodos frente à eletro-oxidação desses alcoóis. Outros autores, trabalhando com compostos de níquel empregados na eletro-oxidação de álcoois, apresentaram

valores bem próximos a esses [79,86]. Mesmo após duas mil ciclagens, não houve nenhuma alteração das propriedades mecânicas ou da textura do material. Não ocorreu lixiviação do material para a solução, diferentemente do material sintetizado com grafite misturado ao hidróxido de níquel, onde houve lixiviação desse material para a solução. Mecanicamente, o ECC-BM/ α -gel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é bastante estável.

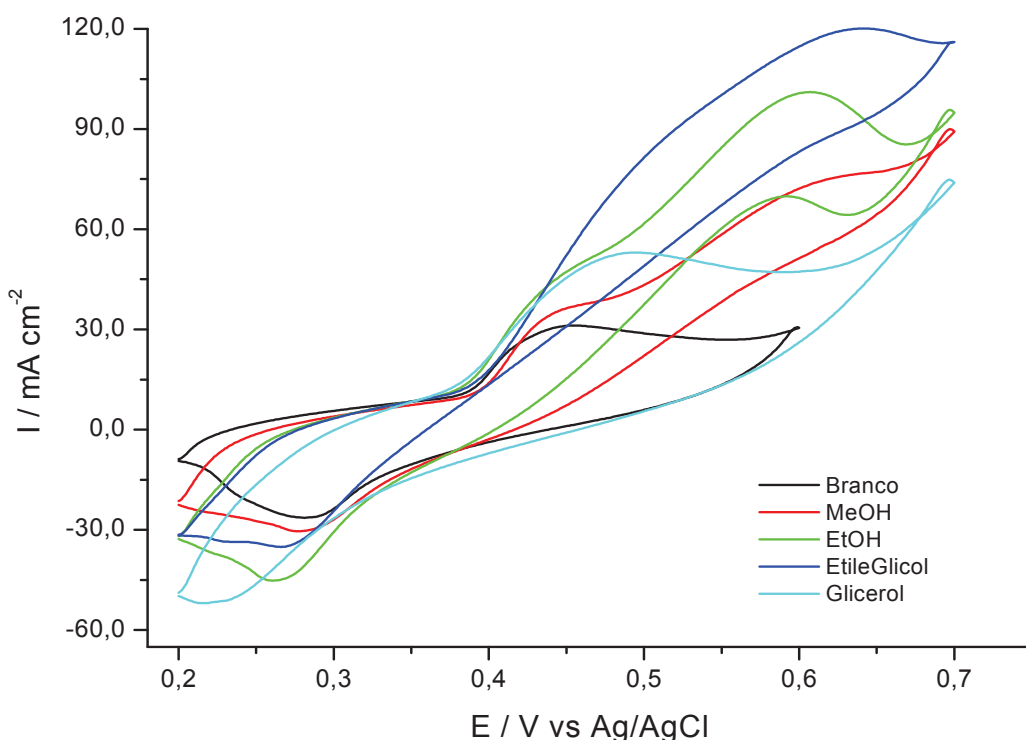


Figura 29: Voltamogramas cíclicos da oxidação de metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, usando grafite modificado com $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ como eletrodo de trabalho em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 20 mV/s .

Pode ser observado na figura 29 que os alcoóis possuem perfis voltamétricos um pouco diferentes quando utilizado grafite como suporte ao invés do carbono cerâmico. O potencial máximo de oxidação dos alcoóis é deslocado para valores mais positivos, possuindo ainda uma perda na definição dos picos de oxidação para esses alcoóis

Os valores da densidade de corrente originada pela oxidação desses alcoóis são próximos em ambos os eletrodos. Em relação ao combustível

metanol, a densidade de corrente produzida é cerca de 17% maior para o eletrodo ECC-BM como suporte, em relação ao grafite. Para o etanol, o eletrodo à base de carbono cerâmico produziu uma densidade de corrente em torno de 8% menor quando comparado com o grafite como suporte. Em relação ao etilenoglicol, o grafite gerou maior densidade de corrente, em torno de 35% maior. No entanto, usando glicerol como combustível, o ECC-BM como suporte produziu densidade de corrente 74% maior em relação ao grafite.

Portanto, a utilização do eletrodo de carbono cerâmico se torna eficaz, devido principalmente à melhor definição dos picos de oxidação referentes aos alcoóis, do menor potencial máximo de oxidação, da não perda do sinal após a adição dos alcoóis, da elevada densidade de corrente produzida, além da estabilidade mecânica do material.

Os parâmetros de avaliação eletroquímica como densidade de corrente máxima de oxidação (j_p), potencial de corrente máxima de oxidação (E_p) e potencial de início de oxidação (E_i) foram analisados e estão listados na Tabela 07.

Tabela 07: Parâmetros eletroquímicos (j , E_i , E_p) obtidos por voltametria cíclica frente à eletro-oxidação dos alcoóis em KOH 1,0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Combustível	ECC - BM/ α - Ni(OH) ₂			Grafite/ α - Ni(OH) ₂			Pt/C		
	j (mAcm ⁻²)	E_i (V)	E_p (V)	j (mAcm ⁻²)	E_i (V)	E_p (V)	j (mAcm ⁻²)	E_i (V)	E_p (V)
Metanol	75	0,44	0,53	67	0,49	0,61	60	0,54	0,86
Etanol	77	0,44	0,51	101	0,49	0,60	68	0,40	0,71
Etilenoglicol	72	0,40	0,44	120	0,40	0,63	90	0,41	0,80
Glicerol	99	0,40	0,48	54	0,40	0,48	-	-	-

Os dados apresentados na tabela 07 exibem valores de densidade máxima de corrente maiores para o α -Ni(OH)₂ suportado sobre o ECC-BM e o grafite, quando comparado a Pt/C, confirmando a eficiência catalítica do hidróxido de níquel ancorada sobre diferentes materiais à base de carbono. Nota-se também que o potencial máximo de oxidação (E_i) dos alcoóis diminui quando se utiliza α -Ni(OH)₂ como catalisador. Independentemente do suporte, podemos concluir que

o α -Ni(OH)₂ possui atividade eletrocatalítica superior a Pt/C em todos os parâmetros eletroquímicos estudados, confirmando seu potencial como catalisador em células a combustível de álcool direto em meio alcalino. O melhor desempenho desse material em relação ao Pt/C pode estar associado à maior quantidade de espécies OH⁻ presentes na estrutura superficial do hidróxido [59]. Ao se utilizar o grafite como suporte, percebe-se que o mesmo se lixivia para a solução, diminuindo sua estabilidade e conseqüente aplicação como anodos para a eletro-oxidação de alcoóis. Com relação aos potenciais de início de oxidação, os valores observados são semelhantes para os três tipos de catalisadores, indicando que a oxidação dos alcoóis inicia-se praticamente no mesmo potencial, aproximadamente em 0,40 V.

Em termos de potencial máximo de oxidação (E) para os combustíveis, o catalisador ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ se mostrou mais eficaz. Para o metanol, houve um deslocamento no sentido de diminuir esse valor em 0,33 V em comparação com a Pt/C e de 0,08 V em comparação com α -Ni(OH)₂ suportado sobre o grafite. Utilizando-se etanol e etilenoglicol como combustíveis, esse parâmetro (E) teve um deslocamento para menores valores de aproximadamente 0,1 V para o etanol e 0,19 V para o etilenoglicol em comparação com o α -Ni(OH)₂ suportado sobre o grafite e de aproximadamente 0,20 V para o etanol e 0,36 V para o etilenoglicol utilizando Pt/C como catalisador. Com relação ao glicerol, não houve deslocamento desse potencial nos diferentes catalisadores estudados nesse trabalho.

Ao se analisar a figura 29, pode se observar uma menor definição dos picos correspondentes à reação 11 e 12 e da oxidação dos alcoóis. Nota-se uma maior corrente capacitiva, maior resistividade do material obtido a partir do grafite. Sugere-se que essa resistividade se deve à capacidade do grafite em absorver água da solução, o que não ocorre com o ECC-BM sintetizado a partir do MTMS, tornando o sistema hidrofóbico. A menor capacidade de condução de corrente elétrica do grafite em soluções aquosas em relação ao ECC-BM dificulta sua aplicação como catalisador em células a combustível.

Um aumento na densidade de corrente anódica é observado quando da adição de metanol na solução. Esse aumento coincide com o início da reação de

oxidação do níquel, $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$, atingindo o seu máximo a um valor de potencial de 0,53 V. Por outro lado, uma diminuição na densidade de corrente do pico catódico em sentido inverso é notada, sugerindo o consumo de espécies de NiOOH no processo de oxidação de metanol. O metanol é o álcool de estrutura química mais simples, de alta densidade teórica de energia e de baixo custo. No entanto, a oxidação total desse combustível em CO_2 e H_2O não é completa. Os produtos da oxidação incompleta do metanol, em potenciais abaixo de 0,6 V são o CO_2 , CH_2O , HCO_2H , e o HCOOCH_3 , e CO conforme reação 15 e 16 [81,155].



Um mecanismo para a eletro-oxidação do metanol pode ser visto na figura 30 [163].

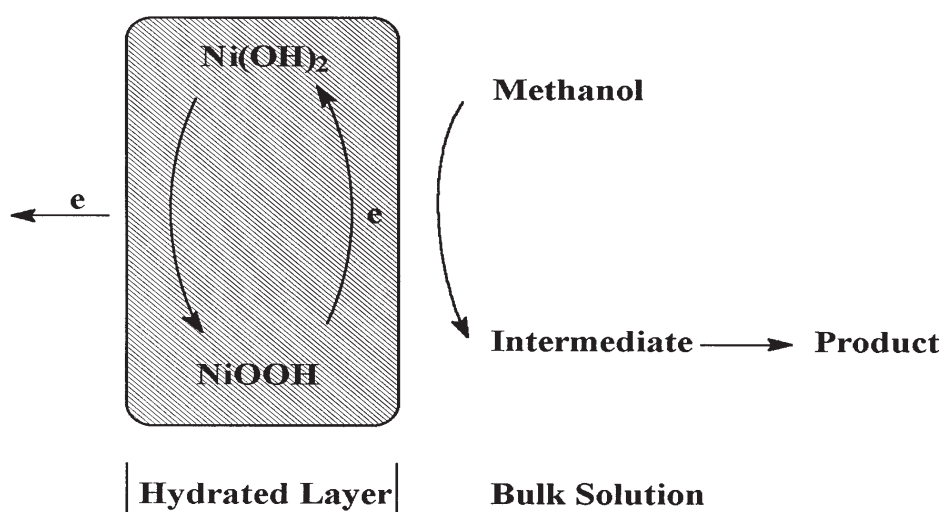
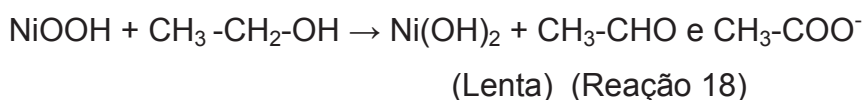


Figura 30: Mecanismo proposto para a eletro-oxidação do metanol em meio alcalino usando hidróxido de níquel como catalisador.

O principal problema na eletro-oxidação do etanol é quebra da ligação carbono-carbono [165], necessária para a formação de CO_2 como produto majoritário, sendo esse processo imprescindível para um máximo rendimento energético. Devido à não quebra das ligações existentes entre os carbonos, seria de se esperar como subprodutos da sua oxidação incompleta aldeído ou ácidos carboxílicos, com dois átomos de carbono. Por exemplo, a eletro-oxidação de

etanol em meio alcalino utilizando eletrodos de Pd/C ocorre predominantemente sem a quebra da ligação C-C, diminuindo assim a quantidade de carbonato e de CO₂ gerado. Portanto, o íon acetato, juntamente com o acetaldeído, são os principais produtos da eletro-oxidação do etanol em meio alcalino [166]. Um possível mecanismo para a oxidação do etanol pode ser visto nas reações 17 e 18.



A eletro-oxidação do etilenoglicol em meio básico, e por catalisadores que não possuem platina, não é uma das rotas mais comuns encontradas na literatura. A maioria dos autores utilizam-se de catalisadores à base de platina ou ligas de platina e outros metais, como rutênio e estanho em meio ácido [167-170]. Os produtos obtidos na oxidação desse álcool não estão muito bem esclarecidos na literatura, ocorrendo a formação de vários subprodutos, como pode ser visto na figura 31 [171].

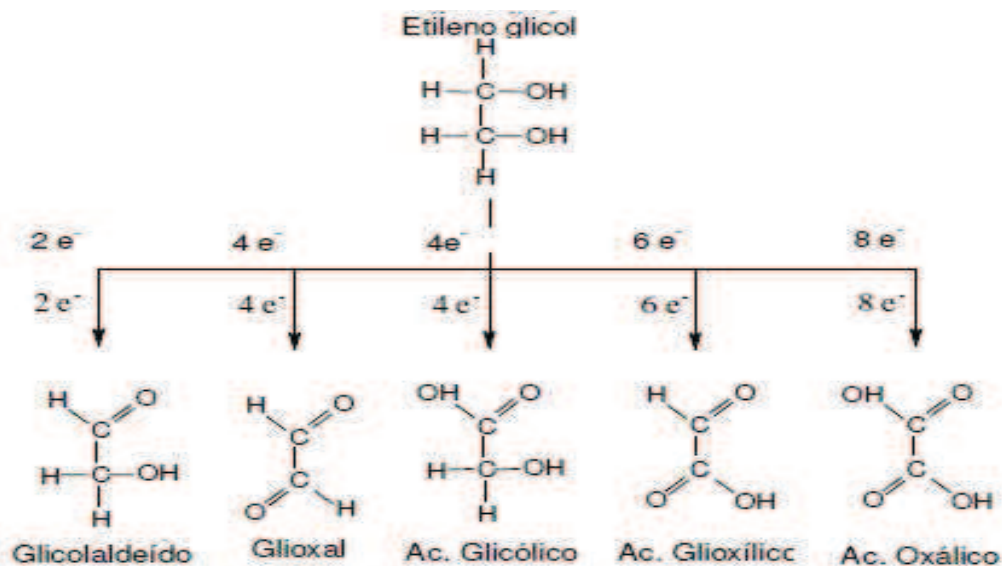
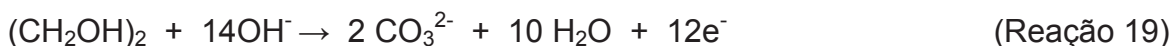


Figura 31. Esquema de reação de eletro-oxidação do etilenoglicol, com formação de possíveis intermediários de reação.

Weaver [168] e colaboradores realizaram a eletro-oxidação do etilenoglicol em meio básico usando eletrodos policristalinos de platina. Segundo esses autores, conforme reação 19, a eletro-oxidação do etilenoglicol em meio básico produz glicolato, oxalato e carbonato, sendo que a formação de carbonato indica a quebra da ligação C-C existente nessa molécula, originando dessa forma maior densidade teórica de energia.



No entanto, os mesmos autores, utilizando eletrodos de níquel, sugeriram a obtenção de outros produtos, devido à oxidação incompleta desse álcool, entre eles o glicolato e o glioxal.

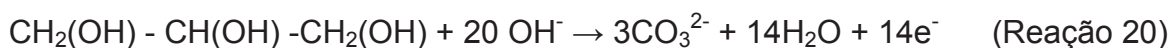
As reações de oxidação de polióis são muito complexas, envolvendo várias etapas elementares: adsorção e reação de desidrogenação de álcool, a transferência de elétrons, a reação com adsorção de OH^- e dessorção do produto [172]. Cada passo pode limitar o desempenho do anodo. Os catalisadores que permitem a reação de oxidação parcial de glicerol com menores potenciais se tornam mais interessantes. O pico de oxidação do glicerol sobre a superfície do ECC-BM/ $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ pode ser observado em 0,47 V, com o início de oxidação próximo de 0,33 V, valores esses menores quando comparados com catalisadores à base metais nobres [172].

Ramin e colaboradores [173], utilizando eletrodos de grafite modificados com nanopartículas de níquel na eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino, obtiveram valores máximos de potencial de oxidação em 0,63 V, valor esse acima quando comparado ao ECC-BM/ $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Os potenciais de eletro-oxidação do glicerol e de oxidação do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ fundiram-se em um único processo, que continua simultaneamente com a reação de evolução do oxigênio. No entanto esse álcool não é oxidado até o $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ não sofrer oxidação.

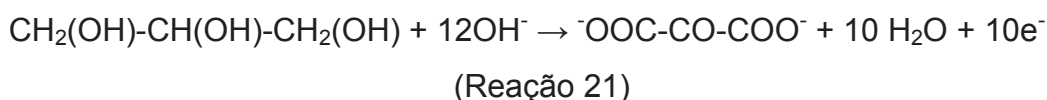
Na eletro-oxidação do glicerol, esse efeito pode ser relacionado com a dependência do início da oxidação desse combustível com os passos preliminares da transformação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH . A Figura 30 ilustra que a

oxidação do glicerol se inicia em potencial anódico similar ao início da formação NiOOH num pico contínuo.

A oxidação completa do glicerol em meio alcalino levaria à quebra das ligações C-C, obtendo máximo rendimento energético, com liberação de 14 mol de elétrons por mol de glicerol, conforme reação 20 [64].



No entanto, a quebra das ligações C-C dificilmente ocorre em células a combustível que operam a baixa temperatura, o que diminuiria a corrente produzida. Em soluções alcalinas, o produto intermediário da eletro-oxidação do glicerol é o mesooxalato, conforme pode visto na reação 21.



Porém, vários subprodutos podem ser obtidos, dependendo da temperatura, da concentração de glicerol e do pH da solução. Atualmente, vários estudos são realizados em meio alcalino por causa do efeito de diminuição do envenenamento do catalisador [174]. Hidroxipiruvato, glicerato, mesoxalato, glicolato, tartronato, oxalato e dihidroxiacetona são os principais produtos de reação que são observados durante a reação de oxidação do glicerol [175]. Além desses produtos já mencionados, o CO₂ também foi identificado, por FTIR, como outro produto de reação [176]. Como pode ser visto, vários produtos químicos podem ser emitidos a partir do processo de oxidação do glicerol [177]. Em pH básico, as funções de álcool primário são, preferencialmente, oxidadas a ácidos carboxílicos [178]. Os aldeídos correspondentes devem ser formados transitóriamente, pois as suas velocidades de oxidação são elevadas, não podendo ser detectadas no meio da reação.

A Figura 32 ilustra os produtos intermediários da oxidação incompleta no glicerol em meio alcalino em diferentes catalisadores.

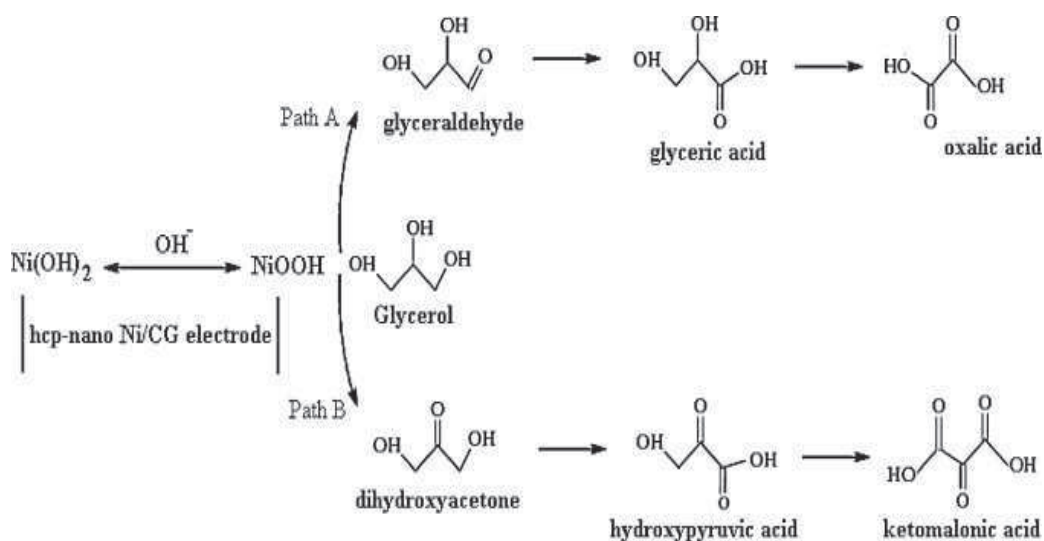


Figura 32. Esquema de reação da oxidação do glicerol com obtenção dos possíveis produtos intermediários da reação [173].

Dessa forma, pode-se concluir que os alcoóis estudados tiveram seus potenciais máximos de oxidação iniciados em potenciais menores sobre a superfície de eletrodos ECC-BM/ α -Ni(OH)₂. A tabela 08 resume os valores da densidade teórica de energia e dos produtos obtidos da oxidação dos alcoóis em meio alcalino.

Tabela 08: Quadro resumo das densidades energéticas e dos produtos de oxidação dos alcoóis em estudo neste trabalho.

Álcool	Densidade Energética (kWh.kg ⁻¹)	Principais Produtos da oxidação
Metanol	6,1 (90-100%) [58]	CO ₂ , CH ₂ O, HCO ₂ H e H ₂ O
Etanol	8 (30%) [61]	CH ₃ COO ⁻ e CH ₃ COH, CO ₂ e H ₂ O
Etilenoglicol	5,2 (80%) [59]	CO ₃ ²⁻ , ⁻ OOCCOO ⁻ , H ₂ O
Glicerol	5,0 [64]	C ₃ O ₃ ²⁻ , C ₃ H ₆ O ₃ , C ₃ H ₅ O ₃ ⁻

4.8 Estudos do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ em Diferente Valores de Concentração do Eletrólito Suporte.

O desempenho eletroquímico do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ frente à eletro-oxidação de alcoóis a 0,1 mol.L⁻¹ em diferentes valores de concentração de KOH também foi estudado, como ilustrado na figura 33. Para realizar este estudo usou-se apenas o combustível etanol, devido ao seu baixo custo, ser atóxico e à facilidade em adquiri-lo. A figura 33 ilustra o comportamento eletroquímico do material sintetizado perante a oxidação do etanol em diferentes concentrações do eletrólito suporte.

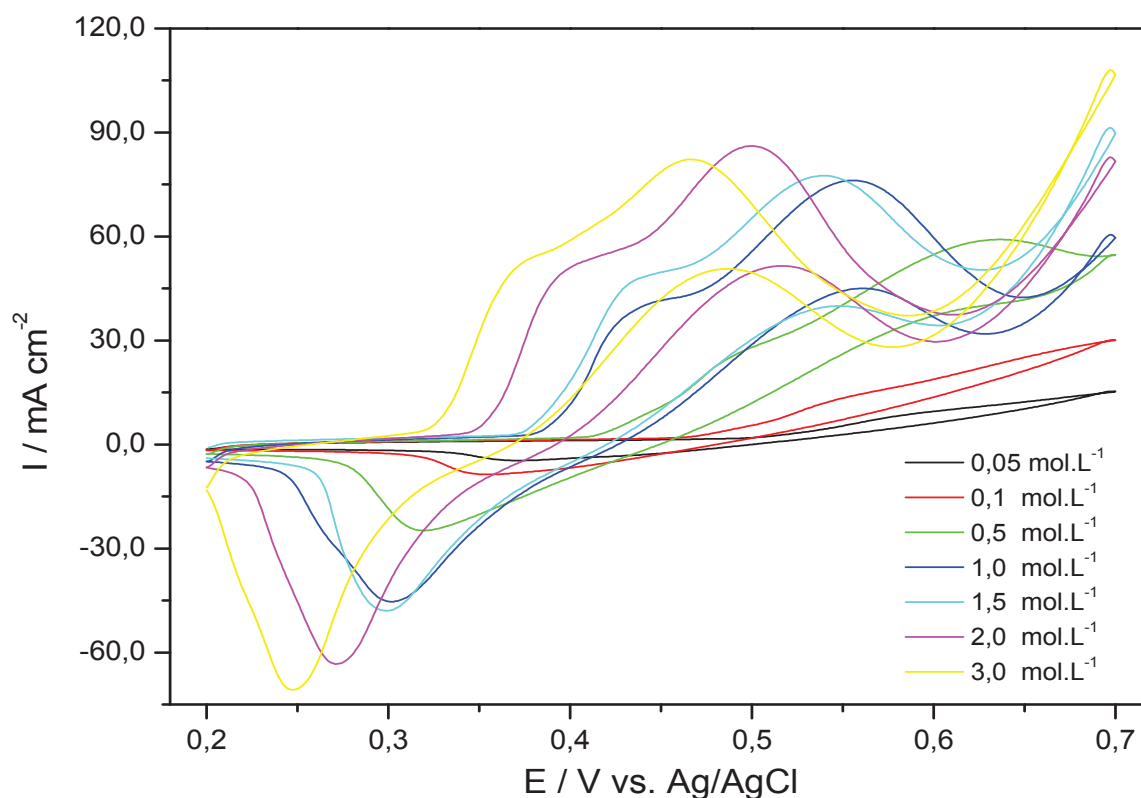


Figura 33: Voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol 0,1 mol.L⁻¹ pelo ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ em diferentes concentrações do eletrólito suporte KOH 1,0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Pode ser observado que o aumento da densidade de corrente do pico anódico é influenciado pela concentração de KOH na solução. Em baixos valores de concentração desse eletrólito, observa-se a inexistência de picos característicos da oxidação do níquel presente no eletrodo de trabalho e do etanol

presente na solução. Isso ocorre porque a oxidação do etanol depende do processo redox do hidróxido de níquel que, em condições pouco alcalinas, tem seu funcionamento inibido. Conforme observado nas reações 11 e 12, o processo de oxidação do $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ ocorre somente na presença de íons OH^- , sendo que o aumento desse íon na solução proporciona maior número de espécies capazes de sofrerem oxidação, aumentando, dessa forma, a densidade de corrente produzida.

O aumento da concentração do eletrólito leva a um aumento da condutividade da solução, diminuindo a queda ôhmica e consequentemente aumentando a densidade de corrente produzida. A partir de concentrações de KOH superiores a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, observa-se um aumento da densidade de corrente originada da oxidação do etanol menos intenso, cerca 9 mA, quando comparado a valores menores como $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, em que houve um incremento próximo a 20 mA. Em regra, a alcalinidade do sistema não só afeta a cinética eletroquímica, mas também a taxa de transferência do analito para o anodo [179,180].

Especificamente, aumentando a concentração de KOH, pode-se melhorar a cinética da reação de oxidação dos alcoóis, resultando num aumento da corrente produzida. No entanto, a concentração elevada de KOH pode diminuir drasticamente os sítios ativos disponíveis para a adsorção desses combustíveis no anodo, diminuindo assim a corrente produzida [181]. Além disso, o aumento da viscosidade, como resultado do aumento da concentração de KOH, pode causar um aumento da resistência de transporte de carga/massa (perda de concentração e perda ôhmica). Assim, alta concentração de KOH ocupará muito mais sítios ativos, diminuindo a concentração dos alcoóis, aumentando a resistência do transporte dos íons OH^- a partir do cátodo para anodo (perda ôhmica), levando ao mau desempenho da célula. Porém, baixa concentração de KOH irá reduzir a cinética da reação de oxidação dos alcoóis (perda de ativação), fazendo com que a corrente de oxidação desses combustíveis diminua.

O valor máximo da densidade de corrente ocorreu com concentração de KOH de $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. No entanto, optou-se por assumir a concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ como valor de trabalho, pois acredita-se que valores maiores que esse tornariam a solução excessivamente alcalina, podendo ainda haver um ataque

químico dessa solução ao material cerâmico, o que não foi observado para valores de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH usado como eletrólito suporte.

4.9 Comportamento eletroquímico do ECC-BM/ α -Ni(OH) $_2$ em alcoóis após sucessivas varreduras.

Com a finalidade de verificar a estabilidade eletroquímica do ECC-BM/ α -Ni(OH) $_2$ frente à eletro-oxidação do etanol em meio alcalino, o respectivo material foi submetido a sucessivas ciclagens de potencial entre 0,2 – 0,6 V na presença de etanol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a 20 mV/s . A Figura 34 ilustra a variação da densidade de corrente em função do número de ciclos ao qual o eletrodo foi submetido na presença de etanol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

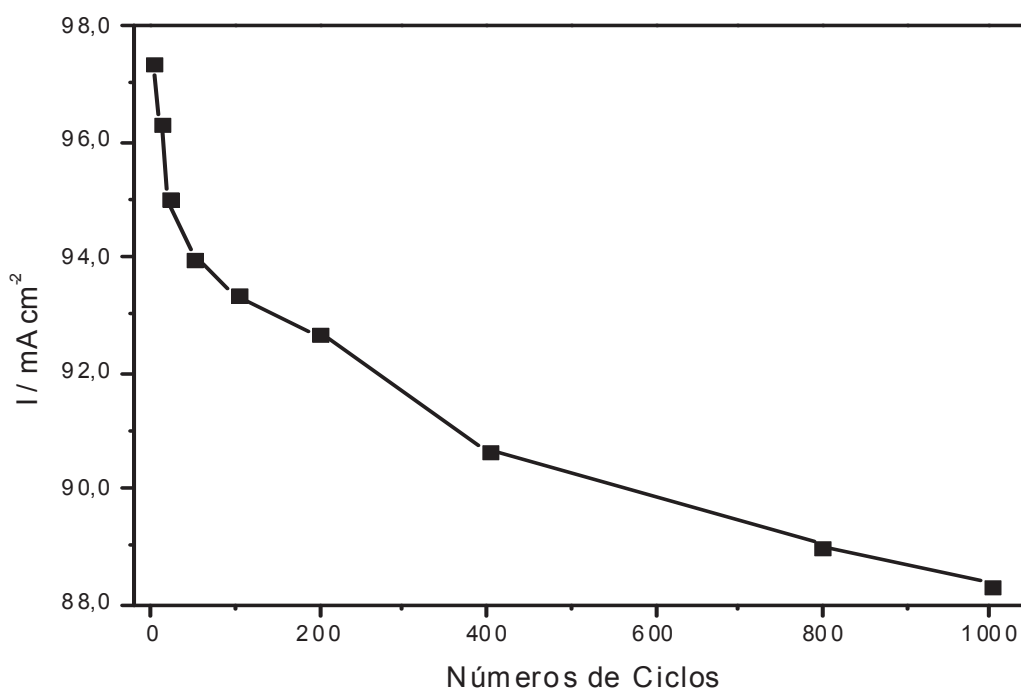


Figura 34: Variação da densidade de corrente do pico anódico após sucessivas varreduras do ECC-BM/ α -Ni(OH) $_2$ na presença de etanol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com potencial fixo de 0,2 – 0,6 V em KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 20 mV/s .

Pode-se observar uma pequena diminuição na densidade de corrente após mil ciclos sucessivos. Há uma redução dos valores da densidade de corrente do

pico anódico de oxidação do etanol de 97,36 mA para 88,37 mA; dessa forma, o eletrodo manteve sua corrente em 90,76%. Após o ciclo de número mil, a quantidade de espécies oxidadas presentes na solução e na superfície do eletrodo deve ser levada em consideração. Sugere-se que essas espécies, principalmente $\text{CH}_3\text{-CHO}$ e $\text{CH}_3\text{-COO}^-$, estejam adsorvidas nos sítios ativos da superfície do catalisador, diminuindo a quantidade destes disponíveis para realizar a catálise da reação de oxidação do etanol.

Outro fato vantajoso do uso desse material deve-se a que catalisadores à base de níquel não sofrem envenenamento, como acontece com a platina, por exemplo, por espécie como CO, o que causaria um bloqueio superficial da platina por essas espécies, diminuindo sua eficácia como catalisador na eletro-oxidação de alcoóis.

4.10 Estudos da saturação do ECC-BM/ α -Ni(OH) $_2$ frente a adições sucessivas dos alcoóis estudados.

O ECC-BM/ α -Ni(OH) $_2$ também foi estudado quanto à saturação como electrocatalisador em células a combustíveis de alcoóis direto. Com relação ao combustível metanol, o estudo da sua saturação pode ser vista na Figura 35. Várias concentrações de metanol, em uma janela de 0 – 1,82 mol.L $^{-1}$, foram estudados. A Figura 35 ilustra a dependência da densidade de corrente anódica da oxidação do metanol em função da sua concentração.

Pode ser observado que a densidade de corrente originada da oxidação do metanol aumenta com o aumento da concentração desse combustível na solução até um valor próximo a 1,40 mol.L $^{-1}$. Após esse valor, observa-se uma queda dos valores de densidade de corrente. Esse valor de concentração representa o valor crítico da concentração, em que a acumulação de produtos da oxidação adsorvidos nos sítios da superfície do eletrodo causam um impedimento da continuação da oxidação do metanol.

Khalil [163] e colaboradores, utilizando eletrodos de níquel impregnados em zeólitas suportados sobre carbono, estudaram a variação da densidade de corrente produzida na oxidação do metanol. Os autores encontraram valores de

saturação desse eletrodo próximos a $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$, valor esse abaixo do encontrado neste trabalho.

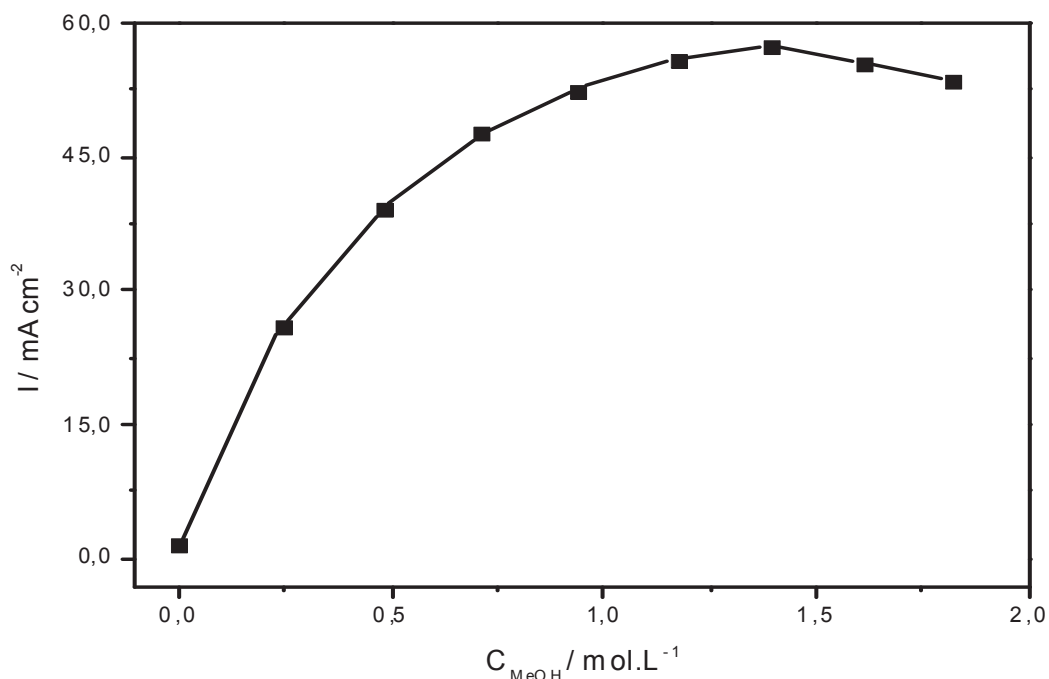


Figura 35: Variação da densidade de corrente anódica pela concentração de metanol na solução obtida por cronoamperometria a 500 mV em KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

El Shafei [86] e colaboradores, estudando a eletro-oxidação do metanol em eletrodo de carbono vítreo modificado com hidróxido de níquel em meio alcalino, obtiveram valores para saturação do eletrodo próximos a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, alcançando valores máximos de corrente de pico anódico para tal concentração.

Abdel Rahim [79] e colaboradores, utilizando níquel eletrodepositado em grafite, realizaram estudos da variação da concentração do metanol em função da densidade de corrente anódica. Segundo os autores, a variação da densidade de corrente da oxidação do metanol aumenta linearmente até uma concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; após esse valor a densidade de corrente produzida praticamente permanece inalterada em função da variação da concentração de metanol na solução.

Razmi [61] e colaboradores, empregando eletrodos de carbono cerâmico modificados com nanopartículas de platina na eletro-oxidação do metanol, obtiveram um aumento da densidade de corrente de pico anódico para valores de

até $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$, de metanol, valor em que a densidade de corrente passou a ser constante. A tabela 9 resume os valores das diferentes concentrações de metanol no ponto de saturação de diferentes eletrodos.

Tabela 9: Valores das concentrações de metanol no ponto de saturação obtidos a partir de diferentes eletrodos em diferentes eletrólitos.

Material	Eletrólito	mol.L^{-1}	Ref
ECC modificados com nanopartículas de platina.	H_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$	0,70	[61]
Ni(OH)_2 eletrodepositado em grafite.	KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	0,5	[79]
Carbono vítreo modificado com Ni(OH)_2	NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	0,5	[86]
Níquel impregnado em zeólitas.	KOH $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$	0,75	[163]
Eletrodo de níquel modificado pelo complexo dimetilglioxima de níquel.	NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	0,40	[182]
ECC modificado com nanopartículas de Ni(OH)_2 .	KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	1,40	Este trabalho

A partir dos trabalhos encontrados na literatura, pode-se concluir que ECC-BM/ $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ pode ser utilizado como catalisador para a oxidação do metanol em concentrações superiores aquelas encontradas na literatura, aumentando dessa forma a corrente produzida e tornando mais eficaz na utilização em células a combustível de metanol direto.

A saturação do ECC/ $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ frente à eletro-oxidação do etanol em meio alcalino pode ser vista na Figura 36. Esta figura ilustra a dependência da densidade de corrente anódica da oxidação do etanol em função da sua concentração, entre $0 - 1,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

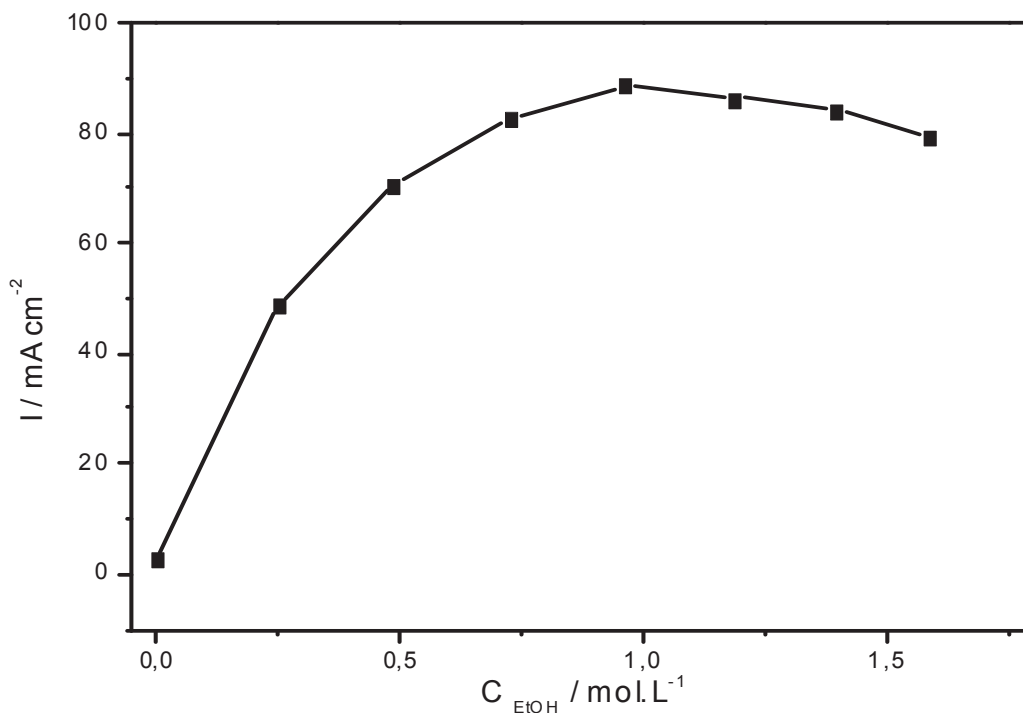


Figura 36: Variação da densidade de corrente anódica pela concentração de Etanol na solução obtido por cronoamperometria a 500 mV em KOH 1,0 mol.L⁻¹.

Pode ser observado que a densidade de corrente aumenta com o aumento da concentração do etanol na solução até um valor de aproximadamente 0,95 mol.L⁻¹. Sugere-se que, para maiores concentrações do analito, resulta um bloqueio da adsorção dos reagentes reduzindo a densidade de corrente de oxidação do álcool sobre a superfície do ECC/ α -Ni(OH)₂. Este estudo se faz necessário para determinar as condições do uso de etanol em células a combustível no Brasil, já que o mesmo é o segundo maior produtor desse combustível renovável e maior exportador do mundo.

Além disso, o metanol tem algumas desvantagens, sendo relativamente tóxico, inflamável com baixo ponto de ebulição (65°C), não é um combustível primário, nem um combustível renovável. Portanto, outros álcoois, em particular os provenientes de recursos de biomassa, começam a ser considerados como combustíveis alternativos. O etanol é um atraente combustível para o veículo elétrico, uma vez que pode ser facilmente produzido em grande quantidade a partir da fermentação de matérias-primas que contenham açúcar de agricultura,

além de que, em alguns países, como o Brasil, o etanol já é distribuído através da rede de postos de gasolina [183]. Estudos da saturação do etilenoglicol e glicerol também foram realizados. A figura 37 ilustra a variação da densidade de corrente na eletro-oxidação do etilenoglicol sobre a superfície do ECC/ α -Ni(OH)₂ em meio alcalino.

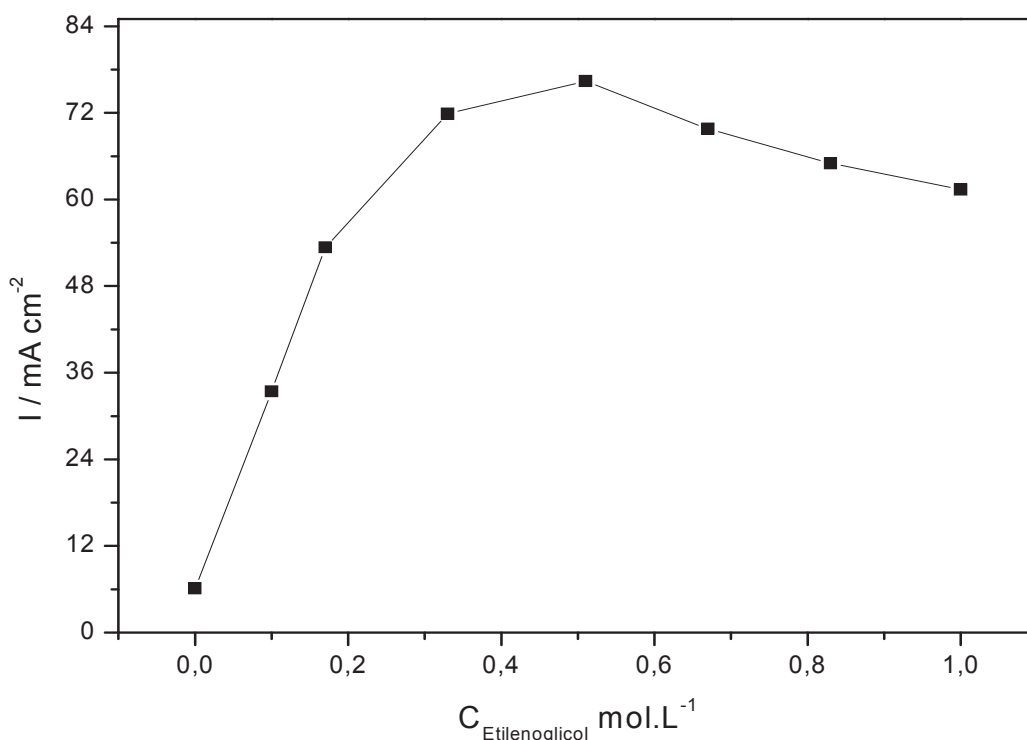


Figura 37: Variação da densidade de corrente anódica pela concentração de Etilenoglicol na solução obtido por cronoamperometria a 500 mV em KOH 1,0 mol.L⁻¹.

Pode ser observado o aumento da densidade de corrente em função do aumento da concentração desse combustível para um valor de até 0,51 mol.L⁻¹, a partir do qual a densidade de corrente começa a diminuir. Esse valor de concentração representa o valor crítico da concentração de etilenoglicol, a partir desse valor, maiores concentrações do analito impedem a oxidação do mesmo.

Para o combustível glicerol, cuja estrutura química é mais complexa, o valor da densidade de corrente máxima obtida em função da concentração do analito aparece em 0,47 mol.L⁻¹, valor esse baixo quando comparado com os demais combustíveis estudados neste trabalho. Após este valor se observa uma

diminuição da corrente produzida pela oxidação deste álcool. Pode ser observado que, para valores acima de $0,47 \text{ mol.L}^{-1}$, ocorre uma diminuição da densidade de corrente produzida. A partir desse valor ocorre a saturação desse catalisador, impedindo, por conseguinte a oxidação de outras moléculas de glicerol.

A Figura 38 ilustra a variação da densidade de corrente de oxidação do glicerol em função da sua concentração no meio.

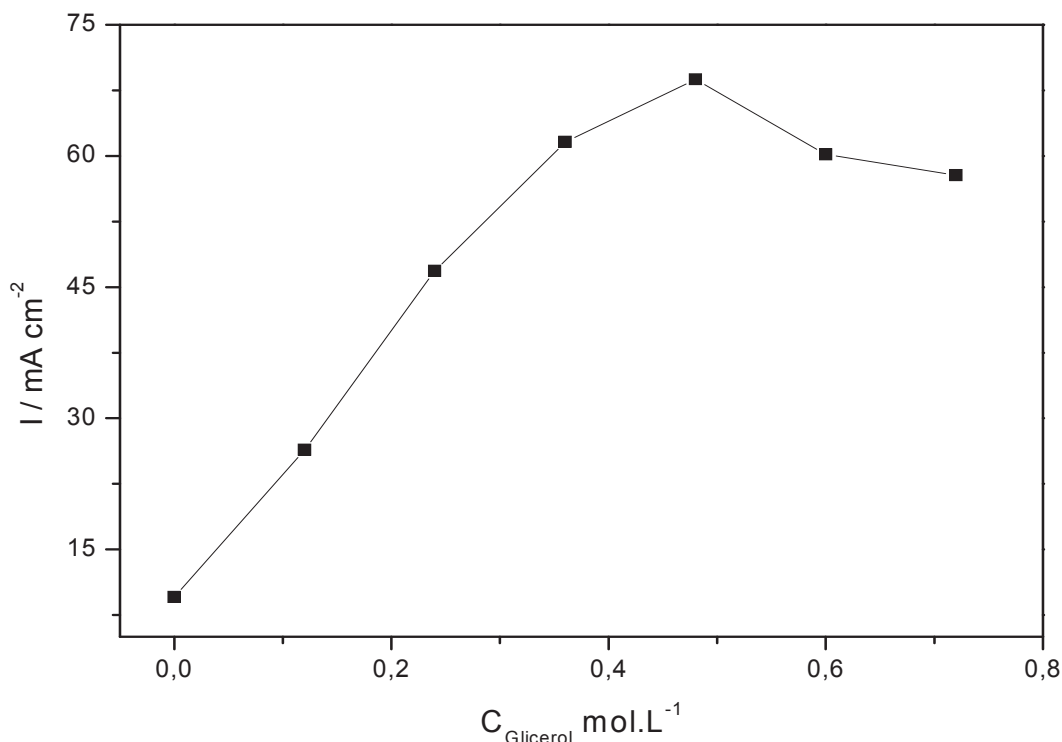


Figura 38: Variação da densidade de corrente anódica pela concentração de Glicerol na solução obtido por cronoamperometria a 500 mV em KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Analisando os valores de saturação para o metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol como sendo $1,40$, $0,95$, $0,51$ e $0,47 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente, pode se concluir que os alcoóis com estruturas químicas mais simples necessitam de concentrações mais elevadas para atingir o ponto de saturação. Sugere-se que metanol e etanol, por possuírem estruturas químicas mais simples e menores, produzem subprodutos de suas oxidações mais simples, ocupando assim menos sítios ativos do eletrodo. Etilenoglicol e glicerol produzem maiores quantidades de subprodutos de suas oxidações, além de esses subprodutos possuírem estruturas químicas mais complexas. Essas estruturas impedem que novas moléculas

desses alcoóis cheguem aos sítios ativos do catalisador, diminuindo assim a corrente produzida.

A figura 39 ilustra a dependência da concentração, no ponto de saturação com o tipo de álcool utilizado. Percebe-se que estruturas mais simples comportam maiores valores de concentração, devido à facilidade da chegada de novas moléculas a serem oxidadas nos sítios ativos do catalisador. Estruturas mais complexas, como o etilenoglicol e glicerol necessitam de concentrações menores para atingirem o ponto de saturação, pois a oxidação de poucas moléculas já é suficiente para impedir que a oxidação desses aconteça na superfície do eletrocatalisador.

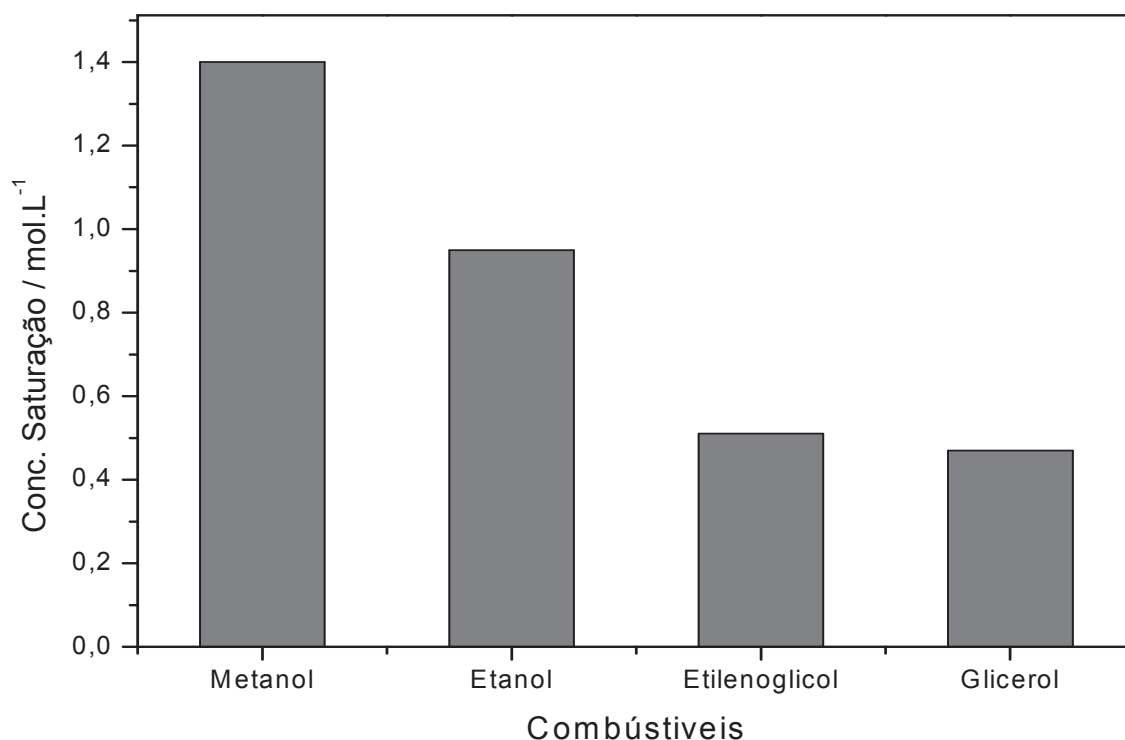


Figura 39: Histograma ilustrando a variação da concentração no ponto de saturação dos diferentes alcoóis estudados sobre a superfície do ECC/ α -Ni(OH)₂.

4. 11 Estudo térmico do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂.

As células a combustível podem ser classificadas quanto a sua temperatura de operação. Células a combustíveis alcalinas operam em temperaturas próximas a 80°C [184]. Outras células a combustível, como por

exemplo, células a combustível de ácido fosfórico operam em temperaturas entre 190 e 220°C. Para as células a combustível de álcool direto, a faixa de temperatura de trabalho se encontra entre 60 e 120°C [52]. Dessa forma se faz necessário um estudo da estabilidade do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ em função temperatura de trabalho gerado no eletrodo. O eletrodo modificado foi calcinado a 200°C durante 2 horas, e então foram realizadas medidas de voltametria cíclica a fim de obter respostas sobre sua estabilidade eletroquímica. A figura 40 ilustra os voltamogramas cíclicos, antes e após o tratamento térmico do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ a 200°C durante duas horas.

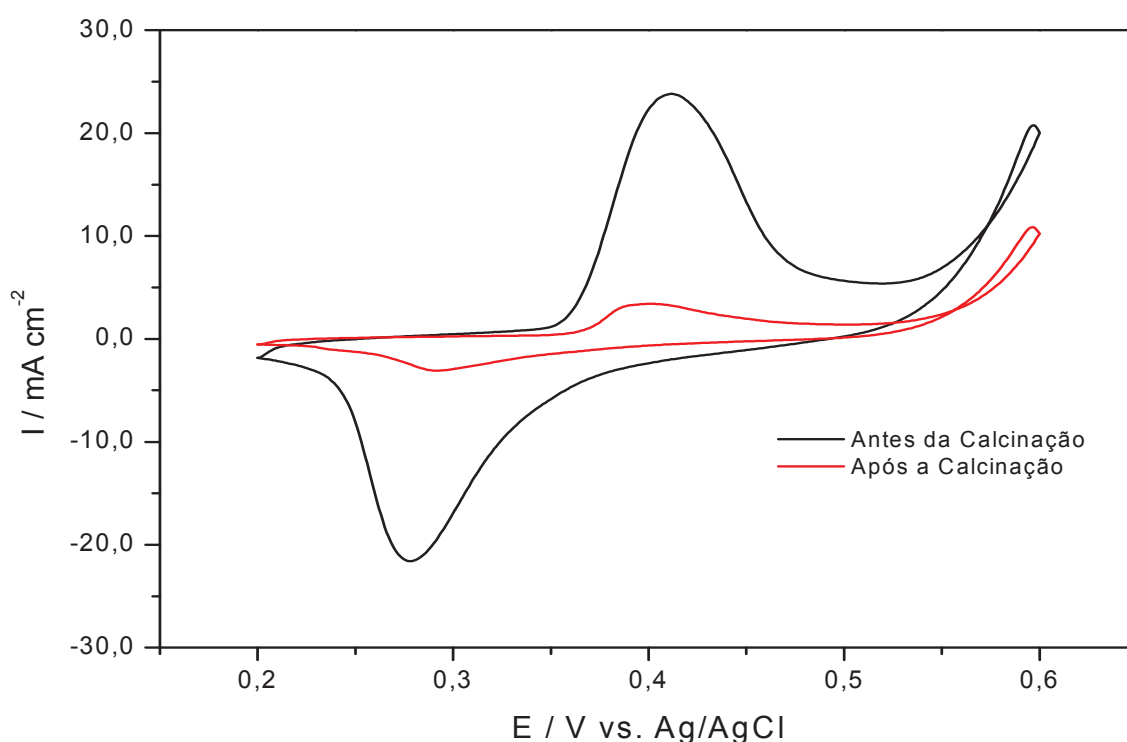


Figura 40: Voltamogramas cíclicos do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ antes e após a calcinação a 200°C, durante 2 horas em KOH 1,0 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV/s.

Pode ser observado pela Figura 40 a diminuição da definição dos picos voltamétricos, próximos a 0,41 e 0,27 V conforme as reações 11 e 12. Sugere-se que, com o aquecimento e conseqüente perda de água, em uma temperatura próxima a 97°C a amostra, agora seca, perdeu-se a mobilidade dos íons OH⁻, diminuindo assim a quantidade desses íons em contato com o níquel, o que inibe

o processo de oxidação/redução desse metal e, conseqüentemente, a perda da definição desses picos. Conforme ilustrado na Figura 40, apesar do aquecimento a 200°C, ainda há, embora em menor quantidade, os picos referentes ao par redox do níquel. Isso nos mostra que o ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ é eficaz na utilização como catalisador para células que utilizam temperatura próximas à realizada nesse processo de calcinação. Observou-se ainda que, após o processo de calcinação, a corrente produzida pela reação de oxidação do níquel, (reação 11) aumenta conforme o número de ciclos aplicados ao ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ (figura não mostrada), conforme acontece com o catalisador sem sofrer tratamento térmico (figura 26). Dessa forma, pode-se sugerir que o material continua eletroativo, mesmo em sistemas onde temperaturas maiores são necessárias para aplicações em células a combustível.

4.12 Caracterização estrutural do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂.

A fim de verificar possíveis mudanças na estrutura dos materiais sintetizados, os mesmos foram submetidos a análises de difração de raios x, conforme ilustrado na figura 41. A análise de difração de raios x realizada antes e após a modificação com nanopartículas de hidróxido de níquel não mostrou nenhuma diferença estrutural do composto, apenas uma diminuição da intensidade do sinal 002 após a adição do modificador. Isso pode ter ocorrido devido à forma de preparação da amostra. O pico 100% do α -Ni(OH)₂, em 10.30° [184], deveria aparecer no difratograma após a sua adição, no entanto esse pico é mascarado pelo pico 001, correspondente a fase amorfa do SiO₂, e ainda pela pequena quantidade do mesmo que foi utilizada como catalisador.

Pode ser observado, ainda, um leve deslocamento do pico 002 para menores valores de 2 θ , o que pode estar relacionado com a intercalação do material nas lamelas do ECC-BM. Após a calcinação do material, observou-se uma diminuição de intensidade na região amorfa, sugere-se que a perda de água adsorvida e possível reação de combustão do éter ocorreram, modificando levemente a estrutura do modificador, diminuindo assim o pico 001 que corresponde à região amorfa da sílica presente no ECC.

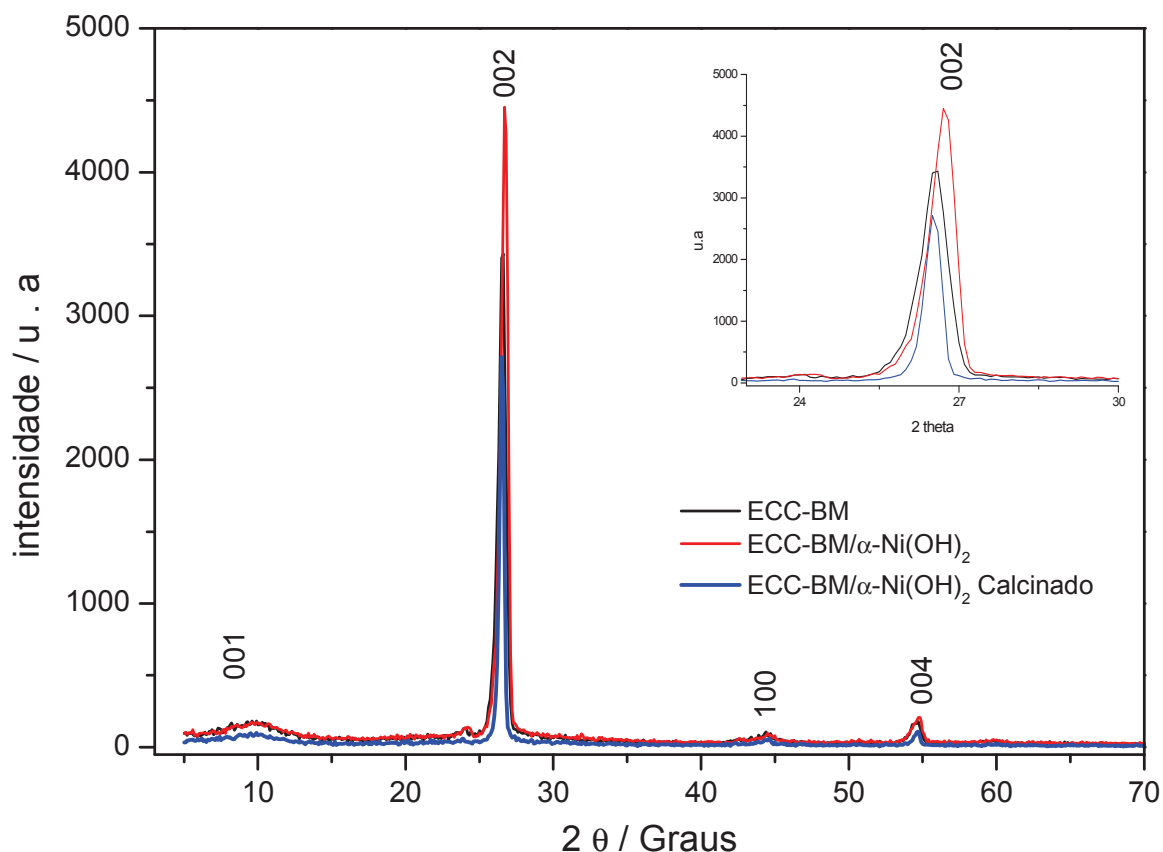


Figura 41: Difratogramas de raios x dos materiais sintetizados à base de carbono cerâmico, modificados ou não, antes e após a calcinação a 200°C por 2 horas.

5. CONCLUSÕES.

A partir da análise do planejamento fatorial, pode-se constatar uma maior sensibilidade e reversibilidade para o ECC preparado com 35 μ L de NaOH, proporção 60/40 m/v (grafite/precursor) e o MTMS como precursor. O tratamento estatístico indicou que, para a obtenção de uma melhor sensibilidade de corrente, os fatores tipo de precursor e quantidade de catalisador estudados devem ser levados em consideração. Para os valores de ΔE , a interação de segunda ordem entre o tipo de catalisador e sua quantidade foram significativas. É importante ressaltar que a utilização de tal metodologia para a otimização dos parâmetros experimentais apresentou-se adequada, uma vez que a realização de um estudo univariado acarretaria resultados equivocados acerca das condições mais propícias para a preparação dos ECC.

As análises de MEV dos ECCs obtidas utilizando-se os diferentes precursores e catalisadores indicaram que provavelmente uma menor compactação obtida pela catálise básica facilita o processo de transferência de elétrons na interfase eletrodo-solução. As análises dos espectros FTIR mostraram que o grau de condensação para os materiais obtidos por catálise básica é inferior ao obtido com catalisador ácido, confirmando assim que esse tipo de rota catalítica produz um material mais poroso.

Os difratogramas mostram-se semelhantes entre si para todos os materiais analisados (AT, AM, AT, BM), sendo observados apenas picos característicos do grafite. Diante dos resultados obtidos, pôde-se constatar que o ECC demonstrou-se um material robusto e estável com potencial para a construção de novos sensores eletroquímicos.

Os testes eletroquímicos confirmaram a eletro-oxidação dos alcoóis estudados em potenciais inferiores a 0,6 V vs. Ag/AgCl, potencial este menor quando comparados com catalisadores à base de metais nobres, gerando altas densidades de corrente, sem perda da atividade catalítica perante o número de ciclagens. Não houve envenenamento do ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ mesmo após sucessivas varreduras na presença de etanol. O ECC-BM/ α -Ni(OH)₂ se mostrou eficaz na eletro-oxidação dos alcoóis em concentrações mais elevadas, quando comparados à literatura. O catalisador produzido se mostrou ativo mesmo após o tratamento térmico, permitindo seu uso em células a combustível de alta temperatura. A variação da concentração do eletrólito também foi estudada, sendo esse um fator relevante na densidade de corrente produzida. A partir dos resultados obtidos o emprego de eletrodos à base de carbono cerâmico modificados com nanopartículas de α -hidróxido de níquel se mostrou um material promissor para o uso como anodos em células a combustível de álcool direto em meio alcalino.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Moses, P.R.; Wier, P.; Murray, R. W.; *Anal.Chem.* 47, 1882, 1975.
- [2] Souza, M.F.B.; *Quím. Nova.* 20, 191, 2002.
- [3] Conceição, C.D.C.; “Construção e Aplicação analítica de eletrodos de pasta de carbono modificada com ftalocianinas de cobalto para determinação de analitos de interesse”. 2004. Tese doutorado. UFSCar-SP.
- [4] Pereira, C.A.; Santos, S. A.; Kubota, T. L. *Quím. Nova.* 25, 1012, 2002.
- [5] Freire, R.S.; Pessoa, C.A.; Kubota, L.T.; *Quim. Nova.* 26, 381, 2003.
- [6] Lowinsohn, D.; Bertotti, M.; *Quim. Nova.* 29, 1318, 2006.
- [7] Walcarius, A. *Electroanalysis.* 10, 1217, 1998.
- [8] Gushikem, Y.; Rosatto, S.; *J. Braz. Chem. Soc* 12, 695, 2001.
- [9] Takeuchi, R.M.; Santos, A.L.; Padilha, P.M.; Stradiotto, N.R.; *Talanta.* 71, 771, 2007.
- [10] Cheng. X.; Li. Q.; Yu. S.; Lin. B.; Wu. K. *Electrochim. Acta.* 81, 106, 2012.
- [11] Sánchez. A.; Morante-Zarzero. S.; Pérez. D.Q.; Sierra. I.; Hierro. I.; *Sensor Actuat. B.* 163, 38, 2012.
- [12] Jaafariasl. M.; Shams. E.; Amini.; M.K *Electrochim. Acta.* 56, 4390, 2011.
- [13] Ya. Y.; Mo.L.; Wang. T.; Fan.: Liao. J.; Chen. Z.; Manoj. K.S.; Fang. F.; Li. C.; Liang. J.; *Colloid Surface B.* 95, 90, 2012.
- [14] Francisco, M.S.P.; Cardoso, W.S.; Gushikem, Y.; *J. Electroanal. Chem.* 574, 291, 2005.
- [15] Pessoa, C.A.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T.; *Electrochim. Acta.* 46, 2499, 2001.
- [16] Canto, J.D.; Luz, R.C.S.; Damos, F.S.; Oliveira, A.B. Kubota, L.T.; *J. Solid State Electrochem.* 11, 631, 2007.
- [17] Sibottier, E.; Sayen, S.; Gaboriaud, F.; Walcarius, A.; *Langmuir.* 22, 8373, 2006.
- [18] Rozniecka, G.; Shul. J.; Sirieix-Plenet. L.; Gaillon. M.; *Electrochem. Commun.* 7, 299, 2005.
- [19] Sheng, K.; Yu.H.; Zheng. J.; *J. Solid State Electrochim.* 12, 1077, 2008.

- [20] Sheng, Q.; Yu, H.; Zheng, J.; *J. Electroanal. Chem.* 606, 39, 2007.
- [21] Rabinovich, L.; Lev, O.; *Electroanalysis*. 13, 265, 2001.
- [22] Habibi, B.; Jahanbakhshi, M.; Pournaghi-Azar, M.H.; *Anal. Biochem.* 411, 167, 2011.
- [23] Rozmi, H.; Mohammad-Rezaei, R.; *Electrochim. Acta.* 56, 7220, 2011.
- [24] Habibi, M.H.; Pournaghi-Azar, M.H.; *Electrochim. Acta.* 55, 5492, 2010.
- [25] Tsionsky, M.; Gun, G.; Giezer, V.; Lev.; *Anal. Chem.* 66, 1747, 1994.
- [26] Sun, D.; Zhu, L.; Zhu, G.; *Anal. Chim. Acta.* 564, 243, 2006.
- [27] Gong, K.; Zhang, M.; Yan, Y.; Su, L.; Mao, L.; Xiong, S.; Chen, Y.; *Anal. Chem.* 76, 6500, 2004.
- [28] Salimi, A.; Hallaj, R.; Ghadermazi, M.; *Talanta.* 65, 888, 2005.
- [29] Salimi, A.; Mamkhezri, H.; Hallaj, R.; *Talanta.* 70, 823, 2006.
- [30] Lev, O.; Wu, Z.; Bharathi, S.; Glezer, V.; Modestov, A.; Gun, J.; Rabinovich, L.; Sampath, S.; *Chem. Mater.* 9, 2354, 1997.
- [31] Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *Quím. Nova.* 18, 171, 1995.
- [32] José, N.M.; Prado, L.A.S.A.; *Quím. Nova.* 28, 281, 2005.
- [33] Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: New York, 1990.
- [34] Gill, I.; Ballesteros, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 120, 8587, 1998.
- [35] Guizard, C. G.; Julbe, A. C.; Agral, A.; *J. Mater. Chem.* 9, 96, 1999.
- [36] Sanchez, C.; Ribot, F.; Lebeau, B.; *J. Mater. Chem.* 9, 35, 1999.
- [37] Silva, C. R.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* 195, 381, 1997.
- [38] Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova.* 20, 191, 1997.
- [39] Brinker, C.J.; *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 31, 1988.
- [40] Bernards, T.N.M.; Oomen, E.W.J.L.; Van Bommel, M.J; Boonstra, A.H.; *J. Non-Cryst. Solids.* 142, 215, 1992.
- [41] Gardênnia, M.; Airoid, C.; *Quím. Nova.* 26, 699, 2003.
- [42] Airoidi, C. F.; Robson, F.; *Quím. Nova.* 27, 84, 2004.
- [43] Tsionsky, M.; Lev, O.; *Anal. Chem.* 67, 2414, 1995.
- [44] Maroneze, C. M.; Arenas, L. T.; Luz, R. C. S.; Benvenuto, B. V.; Landers, R.; Gushikem, Y. *Electroanalysis*, 53, 4167, 2008.
- [45] Tian, F.; Zhu, G. *Anal. Chim. Acta.* 451, 251, 2002.

- [46] Skeika, T.; Zuconelli, C. R.; Fujiwara, S.T.; Pessoa, C. A.; Semina: Tech. 30, 125, 2009.
- [47] Zhu, L.; Tian, C.; Zhai, J.; Yang, R.; Sensors and Actuators B. 125, 254, 2007.
- [48] Pereira, A. C.; Kubota, L. T.; Quím. Nova. 27, 725, 2004.
- [49] Zamora, P. P.; Morais, J. L.; Nagata, N.; Engenharia sanitária e ambiental. 10,106, 2005.
- [50] Umberto. L.; Renew. Sust. Energ. Ver. 30, 164, 2014.
- [51] Aldabó, R.; Célula combustível a hidrogênio: Fonte de energia da nova era. 1º Ed, Editora Artliber, São Paulo. 2004.
- [52] Villullas, H. M.; Ticianelli.; E. A.; González, E R.; Quim. Nova na Escola. 15, 28, 2002.
- [53] Petrii, O. A.; Podlovchenko, B. I.; Frumkin, A. N.; Lal J. H.; Electroanal. Chem. 10, 53, 1965.
- [54] Bagotzki, V.S.; Vassileiv, Y.; Electrochim. Acta. 12, 1323, 1967.
- [55] Breiter, M.; Electrochim. Acta. 12, 121, 1967.
- [56] Bagotzki, V.S.; Vassiliev, Y.B.; KazovaJ, O.A.; Electroanal. Chem. 81, 229, 1977.
- [57] Lamy, C.; Belgsir, E. M.; Léger, J. M.; J. of Applied Electrochem. 31, 799, 2001.
- [58] Lamy, C.; Lima, C. A.; Lerhun, V.; Delime, F.; Coutanceau. C.; Léger, J. M.; J. Power. Sources. 105, 283, 2002.
- [59] Rodrigues, M.R.; Angelo A. C. D.; Dall'Antonia, L. H.; Quim. Nova. 33, 2027, 2010.
- [60] Antolini, E.; J. Power Sources, 170, 1, 2007.
- [61] Razmi, H.; Habibi. E.; Heidari. H.; Electrochim Acta. 53, 8178, 2008.
- [62] Masiero, G.; Lopes. H.; Rev.Bras. Polít. int. 51, 60, 2008.
- [63] Lima, R.B.; Paganin. V.; Iwasita, T.; Vielstich, W.; Electrochim. Acta. 49, 85, 2003.
- [64] Simoes, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C.; Appl. Catal. B. 93, 354, 2010.
- [65] Shen, P.K.; Xu, C.; Electrochem. Commun. 8, 184, 2006.
- [66] Coutanceau, C.; Demarconnay, L.; Léger, J.M.; Lamy, C.; J. Power Sources. 156,14, 2006.

- [67] Costa, R.; *Biodieselbr.* 1, 16, 2008.
- [68] Yildiz, G.; Kadirgan, F.; *J. Electrochem. Soc.* 141, 723, 1994.
- [69] Neto, A.O.; Dias, R.R.; Tusi, M.M.; Linardi, M.; Spinacé, E.; *J. Power Sources.* 87, 166, 2007.
- [70] Tsiakaras, P.E.; *J. Power Sources.* 171, 107, 2007.
- [71] Amin, S.; Abdel H.R.M.; El-Khatib, K.M.; Elsayed, Y.M.; Elzatahry, A.A *Electrochim Acta.* 59, 499, 2012.
- [72] Karim, N.A.; Kamarudin, S.K.; *Applied Energy.* 103, 212, 2013.
- [73] Lamy, C.; Rousseau, S.; Belgsir, E. M.; Coutanceau, C.; Léger, J. M.; *Electrochim. Acta.* 49, 3901, 2004.
- [74] Zhou, W.J.; Song, S. Q.; Li, W.Z.; Zhou, Z.H.; Sun, G.Q.; Xin, Q.; Douvartzides, S.S.; Isakaras, S. S, P.; *J. Power Sources.* 140, 50, 2005.
- [75] Ribeiro, J.; Anjos, D.M.; Kokoh, K.B.; Coutanceau, C.; Léger, J. M.; Olivi, P.; Andrade, A.R.; Tremiliosi, F G.; *Electrochim. Acta.* 52, 699, 2007.
- [76] Wang, Z.; Yin, G.P.; *J. Power Sources,* 170, 242, 2007.
- [77] Li, H.; Sun, G.; Cao, L.; Jiang, L.; Xin, Q.; *Electrochim. Acta.* 52, 6622, 2007.
- [78] Jafarian, M.; Babae, M.; Gobal, F.; Mahjani, M.G.; *J. of Electroanal. Chem.* 652, 12, 2011.
- [79] Rahim, M.A.; Hameed, A.R.; Khalil, M. W.; *J. Power Sources.* 134, 2160, 2004.
- [80] Robertson, P. M.; *J. Electroanal. Chem.* 111, 97, 1980.
- [81] Taraszewska, J.; Rosonek, G.; *J. Electroanal. Chem.* 364, 209, 1994.
- [82] Ciszewski, A.; Milczarek, G.; *J. Electroanal. Chem.*, 413, 137, 1996.
- [83] Revenga-Parra, M.; García, T.; Lorenzo, E.; Pariente, F.; *Sens. Actuators, B.* 130, 730, 2008.
- [84] Motheo, A. J.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; Kokoh, K. B.; Léger, J. M.; Lamy, C.; *J. Appl. Electrochem.* 36,1035, 2006.
- [85] Amjad, M.; Pletcher, D.; Smith, C.; *J. Electrochem. Soc.* 124, 203, 1977.
- [86] El-Shafei, A. A.; *J. Electroanal. Chem.* 471, 89, 1999.
- [87] Person, R.; Vander Noot, V.; *J. Electroanal. Chem* 257, 9, 1988.
- [88] Nishimura, K.; Machida, K.; Enyo, K.; *Electroanal. Chem.* 251, 117, 1988.

- [89] Danaae, I.; Jafarian, M.; Forouzandeah, F.; Gobal, F.; Mahjani, M. G.; *Int. J. Hydrogen Energy*. 33, 4367, 2008.
- [90] Hammed, R. M. A.; El Kathib, K. M.; *Int. J. Hydrogen Energy*. 35, 2517, 2010.
- [91] Amin, S.; Abdel Hameed, R. M.; El-Khatib. K. M.; Elsayed Youssef, M.; Elzatahry, A. A.; *Electrochim Acta*. 59, 499, 2012.
- [92] Karim, N. A.; Kamarudin, S.K.; *Applied Energy*. 103, 212, 2013.
- [93] Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, P. D.; *J. Power Sources* 155, 95, 2006.
- [94] Habibi, B.; Delnavaz, N.; *Int J. of Hydrogen energy*. 36, 9581, 2011.
- [95] Nezhad, G. K.; Pashazadeh, A. S. P.; *Chin. J. Catal.* 33, 1809, 2012.
- [96] Abazari, B. H.M.; Pournaghi-Azar, M.H.; *Colloids Surf. B*. 114, 89, 2014.
- [97] Zhu, L.; Tian, C.; Zhai, J.; Yang, R.; *Sens. Actuators, B*. 125, 1, 254, 2007.
- [98] Alfaya, A.S.; Kubota, L.T.; *Quím. Nova*, 25, 835, 2002.
- [99] Lei, C.; Yang, Y.; Wang, H.; Shen, G.; Yu, R.. *Anal. Chim. Acta*, 513, 379 384, 2004.
- [100] Wang, P.; Yuan, Y.; Jing, X.; Zhu, G. *Talanta*. 53, 863, 2001.
- [101] Leia, C.; Huc, S.; Gaoa, N.; Shena, G.; Yua, R. *Bioelectrochemistry*, 65, 33, 2004.
- [102] X. Lei, Y. Yang, H. Wang, G.-L. Shen, R.-Q. Yu.; *Anal.Chim. Acta*. 513, 379, 2004.
- [103] Yang, X. H.; Hua, L.; Gong, H.Q.; Tan, S.N. *Anal. Chim. Acta*, 478, 67, 2003.
- [104] Shankaran, R.; Uehera, N.; Kato. T.; *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 412, 2002.
- [105] Galloa, J.M.R.; Gattib, G.; Graizzaroc, A.; Marcheseb, L.; Pastore, H.O.; *J. Power Sources*. 196, 8188, 2011.
- [106] Ionela, B.; Iulia, D.; Vasile, D.; Anca, S.; Constantin, M; Ioan, S.; Anton, C. J. *Electroanal. Chem.* 654, 8, 2011.
- [107] Khalil, F.; Farshad, K.; Mir, M.; *J. Chin. Chem. Soc.* 55, 5, 2008.
- [108] Zheng, J.; Sheng, Q.; Shen, L. Y.; *J. of ElectroanalChem.* 611, 155, 2007.
- [109] Thenmozhi, K.; Narayanan, S.; *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 1075, 2006.
- [110] Sheng, Q.; Yu, H.; Zheng, J.; *Electrochim. Acta*. 52, 7300, 2007.
- [111] Salimi, A.; Abdi, K.; *Talanta*. 63, 475, 2007.

- [112] Arguello, J.; Magosso, H.A.; Ramos, R. R.; Cavenari, T.C.; Landers, R.; Pimentel, V. L.; Gushikem, Y.; *Electrochim. Acta.* 54, 1948, 2009.
- [113] Arguello, J.; Leindens, V.L.; Magosso, H.A.; Ramos, R.R.; Gushikem, Y. *Electrochim. Acta.* 54, 560, 2009.
- [114] Salimi, A.; Hallaj, R.; Ghadermazi, M.; *Talanta.* 65, 888, 2005.
- [115] Rocha, M.A.; Winnischofer, H.; Araki, K.; Anaissi, F.J.; Toma, H.E.; *Applied Clay Science.* 11, 3985, 2011.
- [116] Park, S.K.; Kim, K. T.; *Colloids and surfaces.* 199, 7. 2002.
- [117] Venkateswara, A.R.; Bhagat, S.D.; *Solid State Sciences,* 6, 945, 2004.
- [118] Alfaya, A A.S.; Kubota, L.T.; *Quim. Nova,* 25, 835, 2002.
- [119] José, N.M.; Prado, L. A. S. A.; *Quim Nova,* 28, 281, 2005.
- [120] Sampath, S.; Lev, O.; *Electroanalysis,* 8, 1112, 1996.
- [121] Nogala, W.; Celebanska, A.; Szot, K.; Wittstock, G.; Opallo, M. *Electrochim. Acta,* 55, 5719, 2010.
- [122] Abbaspour, A.; Khajehzadeh, A.; Ghaffarinejad, A.; *J. Electroanal. Chem.* 63, 52, 2009.
- [123] Barros, S.B.A.; Rahim, A.; Tanaka, A.A.; Arenas, L.T.; Landers, Gushikem, Y.; *Electrochim. Acta,* 87, 140, 2013.
- [124] Hench, L.L.; Wilson, M. J. R. *J. of Non-Cry Solids.* 121, 234, 1990.
- [125] Hench, L.L.; West, J.K.; *Chem. Rev.* 90, 33, 1990.
- [126] Buckley, A. M.; Greenblatt, M.; *J. Chem. Educ.* 71, 599, 1994.
- [127] Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S.; *Statistics for Experiments,* Ed Wiley, New York, 1978.
- [128] Neto, B.B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E.; *Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria,* Editora da UNICAMP, 2001.
- [129] Liu, B. J.V.; Wie, D.; Leatzow, B.; Weyrauch, T.; *Anal. Chim. Acta,* 408, 21, 2000.
- [130] Ganbavle, V. V.; Bangi, U. K.H.; Latthe, S. S.; Mahadik, S. A.; Venkateswara, A. *Surf. Coat. Technol.* 205, 5338, 2011.
- [131] Razmi, H.; Habibi, E.; *Anal. Biochem.* 392, 126, 2009.
- [132] Habibi, E.; Razmi, H.; *Int. J. of Hydrogen Energy* 37, 16800, 2012.
- [133] Perry, C. C.; Li, X.; Waters, D.N.; *Spectrochim Acta.* 47A, 1487, 1991.

- [134] Lenza, R. F. S.; Vasconcelos, W. L.; Quím. Nova. 25, 893, 2002.
- [135] Zhu, H.; Ma, Y.; Fan, Y.; Shen, J.; Thin. Solid. Films. 397, 95, 2001.
- [136] Nassar, E. J.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; Quím. Nova. 25, 27, 2002.
- [137] Abbaspour, A.; Ghaffarinejad, A.; Anal Chem. 81, 3660, 2009.
- [138] Zhang, X.; Wu, Y.; He, S.; Yang, D.; Surf. Coat. Technol, 201 6051, 2007.
- [139] Manocha, L. M.; Manocha, S. M. Carbon. 33, 435, 1998.
- [140] Kalpaklib, Y. K.; Yilmaza. E.; Ceram. Int. 35, 2029, 2009.
- [141] Bhagata, S. D.; Ohb, C.; Kima, Y.; Ahnc, Y. S.; Yeoc, J.; Microporous Mesoporous Mater. 100, 350, 2007.
- [142] Mcallister, M. J.; Li, J. L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R., Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A. Chem. Mater. 19, 4396, 2007.
- [143] Angelovici, M. M.; Bryan, R.G.; Northam, B.G.; Roberts, S.A.; Mater. Lett. 36, 254, 1998
- [144] International Centre Of Diffraction Data. PDF 03-065-6112. 2009.
- [145] Boonamnuayvitaya, V.; Tayamanon, C.; Sae-ung, S.; Tanthapanichakoon. W. Chem. Eng. Sci. 61,1686 , 2006.
- [146] Braunchweiga, D.; Hibbittsb, M.; Neurockb, A.; Wieckowskia, B.; Catal. Today. 202, 197, 2013.
- [147] Christensen. A. P.; Hammet, A.; J. Electroanal Chem. 260. 347,1989.
- [148] Li, Y. S.; Zhao, T. S.; Liang, Z. X.; J. Power Sources, 190, 223, 2009.
- [149] Fleischmann, K.; Korinek, D.; Pletcher, J.; Electroanal. Chem. 24, 878, 1994.
- [150] Corrigan, D. A.; Bendert, R. M.; J. Electrochem. Society. 136, 1369, 1989.
- [151] Barnard, R.; Randell, C.F.; Tye, F. L.; J. Appl. Electrochem. 10,109, 1980.
- [152] Fu, X. Z.; Wang. X, Xu, Q. C.; Li, J.; Xu, J.Q.; Lin, J.D.; Liao, D.W.; Electrochim. Acta. 52, 2109, 2007.
- [153] Faure. C.; Delmas. C.; Fouassier. M.; J. Power Sources 35, 279, 1991.
- [154] Hu Z.A.; Xie Y.L.; Wang Y.X., Wu H.Y., Yang Y.Y.; Zhang Z.Y.; Electrochim. Acta. 54. 2737, 2009.
- [155] Fleischmann, M.; Korinek, K.; Pletcher, D.; J. Electroanal. Chem. 31, 39, 1971.
- [156] Vertes, G.; Horany, G.; J. Electroanal. Chem. 52 ,47, 1974.

- [157] Rostonek, G.; Taraszewska, J.; J. Electroanal. Chem. 325, 285, 1992.
- [158] Losada, J.; Peso, I.; Beyer, L.; J. Electroanal. Chem. 447, 147, 1998.
- [159] Cizewski, A.; Electroanalysis. 7, 1132, 1995.
- [160] Danaee, I.; Jafarian, M. F.; Forouzandeh, F.; Mahjani, M. G.; Int. J. Hyd. Energy. 33, 4367, 2008.
- [161] Weng, Y. C.; Rick, J. F.; Chou, T. C.; Biosens. Bioelectron. 20, 41, 2004.
- [162] Tayal, J.; Rawat, B.; Basu, S.; Int J.of Hydrogen Energy 36, 14884, 2011.
- [163] Khalil M. W.; Rahim M.A.; Zimmer, A.; Hassan, H.B.; Hammed R. M.A.; J. Power Sources. 144, 35, 2005.
- [164] Otomo. J.; J of Electroanal. Chem. 615, 84, 2008.
- [165] Tremiliosi, F.; Simões, F.C.; Anjos, D. M.; Vigier, F.; Léger, J.M.; Hahn, F.; Coutanceau, C. ; González, E. R.; Andrade, A. R.; Olivi, P.; Kokoh, K. B.; J. Power Sources. 167,1, 2007.
- [166] Geraldes, A.N.; Silva, D.F.; Pino, E.S.; Silva, J.C.M.; Souza, R.F.B.; Hammerc, P.; Spinacé, E.V.; Neto, A.O.; Linardi, M.; Santos, M.C.; Electrochim. Acta. 111, 455, 2013.
- [167] Kardingan. F.; Beden. F.; Lamy. C.,; J. Electroanal. Chem. 136, 119, 1982.
- [168] Chang, C.S.; Ho, Y.; Weaver, J. M.; J. American Chem. Societi 113, 9506, 1991.
- [169] Cherstiouk, O. V.; Savinova, E. R.; Kozhanova, L. A.; Parmon, V. N.; React. Kinet. Catal. Lett. 69, 331, 2000.
- [170] Ureta, Z.M.S.; Yanez. C.; Paez, M.; Reyes, G.J.; Electroanal. Chem. 405, 159, 1996.
- [171] Lima, R.B.; Estudo da eletro-oxidação do etilenoglicol e de seus produtos de oxidação parcial em eletrodos de Pt e PtRu. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [172] Vigier, F.; Rousseau, S.; Coutanceau, C.; Léger, J. M.; Lamy, C.; Top. Catal. 40, 111, 2006.
- [173] Ramin M. A. T.; Sulaiman A.G.; Electrochim. Acta. 70, 153, 2012.
- [174] Oliveiraa, V. L.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W. G.; Tremiliosi, F. K. B.; Kokoh, K. B.; J. of Electroanal. Chem. 703, 56, 2013.

- [175] Kwon, Y.; Birdja, Y.; Spanos, I.; Rodriguez, P, Koper, M.T.M.; ACS Catal. 2, 759, 2012.
- [176] Gomes, J.; Tremiliosi, F.G.; Electrocatalysis. 2, 96, 2011.
- [177] Oliveiraa, V.L.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T.W.; Tremiliosi, F.G.; Kokoh, K.B.; J. of Electroanal. Chem. 703, 56, 2013.
- [178] Pierre, G.; Catal. Today. 37, 405, 1997.
- [179] Scott, K.; Yu, E.; Vlachogiannopoulos, G.; Shivare, M.; Duteanu, N.; J. Power Sources. 175, 452, 2008.
- [180] Park, J.S.; Park, S.H.; Yim, S.D.; Yoon, Y.G.; Lee, W.Y.; Kim, C.S.; J. Power Sources. 178, 620, 2008.
- [181] An, L.; Zeng, L.; Zhao, T.S.; Int. J. of Hydrogen Energy. 38, 10602, 2013.
- [182] Golikanda, A.N.; Shahrokhianb, S.; Asgarib, M.; Maragheha, M. G.; Irannejada, L.; Khanchia, A.; J.I.; J Power Sources. 144, 21, 2005.
- [183] Lima, C.A.; LeRhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Léger, J.M.; J. Power Sources. 105, 283, 2002.
- [184] Córdoba de Torresi, S. I.; Provazi, K.; Malta, M.; Torresi, R. M. J. of Electrochem. Society. 148, 1179, 2001.