



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E
MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES
DE NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
DE GLICEROL DIRETO**

LÍZIA ALANA XAVIER BULIN

Florianópolis
Julho/2022

Lízia Alana Xavier Bulin

Preparo e caracterização de eletrocatalisadores de níquel para aplicação em células a combustível de glicerol direto

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)



Documento assinado digitalmente

Daniela Zambelli Mezalira

Data: 01/08/2022 22:31:42-0300

CPF: 817.648.550-00

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof^a Dra. Daniela Zambelli Mezalira

Florianópolis
Julho/2022

Agradecimentos

Gostaria de agradecer imensamente à minha família, principalmente aos meus pais, José e Ivonete, à minha irmã Cibele e à minha avó Nilda, por todo o carinho e por sempre estarem ao meu lado.

Aos meus amigos, por toda parceria, risadas, almoços no RU e pelos inúmeros Semidiretos que pegamos juntos. Júlia, Stéfani, Morgana, Luiza, Luan, Gabriel, Paulo e Vini, podem ter certeza de que a amizade de vocês fez toda a diferença nestes anos de faculdade. Agradeço também à Lu, Matheus, Schai e ao nosso grupo desde os tempos da escola. Dizem que a vida só é boa quando temos amigos, e por causa de todos vocês eu sei que isso é verdade.

À professora Daniela, pelas oportunidades, confiança, conversas e conselhos. Obrigada por, além de ser minha orientadora, ser minha amiga. Muito obrigada também ao pessoal do LaSiNC e a todos que me ajudaram com este trabalho, vocês são referências que sempre irei levar comigo.

Por fim, agradeço à UFSC pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro, e aos docentes do curso de química por todo o conhecimento compartilhado.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	11
2.1 As células a combustível.....	11
2.2 O glicerol.....	14
2.3 Nanotubos de carbono e suas aplicações.....	16
2.4 O níquel como eletrocalisador.....	18
2.5 Voltametria cíclica.....	21
3 OBJETIVOS	22
3.1 Objetivos gerais	22
3.2 Objetivos específicos.....	22
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1 Reagentes e equipamentos	23
4.2 Dopagem dos nanotubos de carbono funcionalizados com níquel	23
4.3 Caracterizações do material sintetizado	24
4.4 Voltametria cíclica e estudos dos parâmetros aplicados	26
4.5 Tratamento de resíduos e cuidados no laboratório	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1 Análises de difração de raios X (XRD).....	30
5.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	31
5.3 Análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	33
5.4 Análises de microscopia (SEM e TEM)	35
5.5 Estudo do preparo dos filmes para deposição no ITO.....	38
5.6 Estudo da concentração de glicerol nas medidas de voltametria cíclica	40
5.7 Estudo da velocidade de varredura e número de ciclos.....	44
5.8 Medidas com o eletrodo de carbono vítreo.....	46
6 CONCLUSÃO	50
7 REFERÊNCIAS.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática geral de uma célula que usa glicerol como combustível.....	11
Figura 2. Produtos mais prováveis da oxidação parcial do glicerol.....	15
Figura 3. Esquema geral da funcionalização dos CNTs com grupos funcionais e dopagem com partículas metálicas.....	17
Figura 4. Representação esquemáticas das estruturas α e β - Ni(OH) ₂	20
Figura 5. Representação do diagrama de Bode.....	20
Figura 6. Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos.....	21
Figura 7. Esquema da metodologia utilizada durante a síntese do Ni/N-CNT.....	24
Figura 8. Imagem fotográfica dos stubs preparados para a análise de microscopia eletrônica de varredura. À esquerda, o material Ni/O-CNT, à direita, Ni/N-CNT.....	26
Figura 9. Imagem fotográfica do eletrodo de carbono vítreo com diâmetro de 4 mm (à esquerda) e do eletrodo de ITO (à direita) contendo o filme do material catalítico, após secagem na estufa.....	27
Figura 10. Difratoograma do suporte N-CNT (a) e do material sintetizado Ni/N-CNT (b).....	30
Figura 11. Termograma de perda de massa das amostras conforme o aumento da temperatura: nanotubos de carbono comerciais (linha preta), nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio (linha azul), nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio e dopados com níquel (linha vermelha).....	32
Figura 12. Análise termogravimétrica diferencial (DTG) das curvas de perda de massa dos nanotubos de carbono comerciais (a), nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio (b), nanotubos de carbono (c) funcionalizados com nitrogênio e dopados com níquel.....	33
Figura 13. Espectro no infravermelho da amostra de N-CNT (linha azul) e Ni/N-CNT (linha vermelha).....	34
Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material Ni/N-CNT em diferentes magnificações: (a) 5.000X; (b) 20.000X; (c) 50.000X; (d) 100.000X.....	35
Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material Ni/O-CNT em diferentes magnificações: (a) 5.000X; (b) 20.000X; (c) 50.000X; (d) 100.000X.....	36
Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material Ni/N-CNT em diferentes magnificações.....	37

Figura 17. Análise por espectrofotometria de raios X por dispersão de energia (EDS) do Ni/N-CNT	37
Figura 18. Imagem fotográfica dos filmes preparados de acordo com a Tabela 1....	39
Figura 19. Imagens fotográficas (a) Filmes sem tratamento térmico após medidas voltamétricas (b) Filmes submetidos ao tratamento térmico após as medidas voltamétricas.....	39
Figura 20. Imagens fotográficas (a) do filme após a limpeza prévia, (b) do filme após a reação com o glicerol, (c) do eletrólito suporte após as medidas eletroquímicas.....	40
Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos durante a limpeza eletroquímica do eletrodo de ITO modificado com Ni/N-CNT (esquerda) e durante a reação de eletro-oxidação do glicerol (direita). Condições eletroquímicas: eletrólito suporte para limpeza: KOH 1,0 mol L ⁻¹ ; eletrólito suporte para reação: KOH 1,0 mol L ⁻¹ e glicerol 1,0mol L ⁻¹	41
Figura 22. Voltamograma da reação de oxidação do glicerol 0,1 mol L ⁻¹ , em meio alcalino (KOH 1,0 mol L ⁻¹), utilizando o catalisador Ni/N-CNT.....	42
Figura 23. Voltamogramas da reação de oxidação do glicerol variando a concentração do álcool em 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol L ⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L ⁻¹), utilizando o catalisador Ni/N-CNT.....	43
Figura 24. Voltamogramas do estudo da variação no número de ciclos na reação de oxidação do glicerol 0,2 mol L ⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L ⁻¹), utilizando o catalisador Ni/N-CNT.....	45
Figura 25. Voltamogramas do estudo da velocidade de varredura durante a reação de oxidação do glicerol 0,2 mol L ⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L ⁻¹), utilizando o catalisador Ni/N-CNT.....	46
Figura 26. Imagem fotográfica do sistema de células eletroquímicas utilizando o eletrodo de trabalho de ITO, à esquerda, e GCE, à direita.....	47
Figura 27. Voltamogramas cíclicos obtidos durante a limpeza eletroquímica do eletrodo de CGE modificado com Ni/N-CNT (esquerda) e durante a reação de eletro oxidação do glicerol (direita). Condições eletroquímicas: eletrólito suporte para limpeza: KOH 1,0 mol L ⁻¹ ; eletrólito suporte para reação: KOH 1,0 mol L ⁻¹ e glicerol 0,2 mol L ⁻¹	48

LISTA DE ABREVIATURAS

FCs - células a combustível (*Fuel Cells*)

DGFCs - células a combustível de glicerol direto (*Direct Glycerol Fuel Cells*)

PEMFC - célula a combustível de membrana de troca de prótons (*Proton exchange Membrane Fuel Cell*)

AEMFC - célula a combustível de membrana de troca aniônica (*Anion Exchange Membrane Fuel Cell*)

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CNTs - nanotubos de carbono (do inglês, *carbon nanotubes*)

SWCNTs - nanotubos de carbono de parede simples (*Single Walled Carbon Nanotubes*)

MWCNTs - nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Multiple Walled Carbon Nanotubes*)

GOR - reação de oxidação do glicerol (*Glycerol Oxidation Reaction*)

N-CNT - nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio (do inglês, *nitrogen functionalized carbon nanotubes*)

Ni/N-CNT - níquel suportado em nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio (do inglês, *nickel supported on nitrogen functionalized carbon nanotubes*)

Ni/O-CNT - níquel suportado em nanotubos de carbono funcionalizados com oxigênio (do inglês, *nickel supported on oxygen functionalized carbon nanotubes*)

FEG-SEM - Microscopia eletrônica de varredura com fonte por emissão de campo (do inglês, *Field Emission Gun - Scanning Electron Microscopy*)

TEM - Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission Electronic Microscopy*)

FTIR - Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

CV- voltametria cíclica (do inglês, *Cyclic Voltammetry*)

TGA - análise termogravimétrica (do inglês, *Thermogravimetric Analysis*)

XDR - difração de raios X (do inglês, *X Ray Diffraction*)

EDS - espectroscopia de energia dispersiva (do inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy*)

RE - eletrodo de referência (do inglês, *reference electrode*)

WE - eletrodo de trabalho (do inglês, *work electrode*)

CE - contra eletrodo (do inglês, *counter electrode*)

ITO - substrato de vidro recoberto com óxido de índio e estanho (do inglês, *indium tin oxide*)

GCE - eletrodo de carbono vítreo (do inglês, *Glassy Carbon Electrode*)

LDRX -Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X

POLIMAT – Laboratório de Materiais Poliméricos

CVD - deposição química a vapor (do inglês, *Chemistry Vapor Deposition*)

DTG - termogravimetria derivada (do inglês, *derivative thermogravimetry*)

EG – etilenoglicol

RESUMO

Para que a aplicação das células a combustível utilizando glicerol seja viável, é necessário superar uma das suas barreiras principais, que é o uso de um catalisador com preço acessível. Esse material, além de possuir atividade catalítica frente a reações de oxidação de álcoois a temperatura ambiente, deve ser estável em meio alcalino. O níquel é um metal não nobre que apresenta tais propriedades desejadas, onde o uso dos nanotubos de carbono (CNTs) como suporte catalítico busca a melhora da performance do catalisador através do aumento da sua área superficial, permitindo uma maior acessibilidade dos reagentes aos seus sítios ativos, aumentando também a condutividade elétrica do catalisador e diminuindo a quantidade de metal necessária. Nesse trabalho foi realizada a síntese e caracterização de um catalisador à base de espécies de níquel suportadas em CNTs funcionalizado com nitrogênio e feitos estudos eletroquímicos em medidas de meia célula da oxidação do glicerol, utilizando como eletrólito o hidróxido de potássio. O material Ni/N-CNT foi preparado através do método poliol e caracterizado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) e de transmissão (TEM), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TGA) e voltametria cíclica (CV). A partir dessas análises, foi possível verificar que a deposição do níquel nos CNTs foi feita com sucesso, indicando a presença de partículas de níquel com diâmetro de 200 nm. O estudo eletroquímico foi realizado utilizando voltametria cíclica utilizando como eletrodo de trabalho o substrato de vidro recoberto com ITO e o carbono vítreo (GCE). O estudo da concentração do glicerol, indicou que a solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ e glicerol 0,2 mol L⁻¹ exibiu um maior desempenho eletroquímico. Embora as correntes anódicas resultantes foram semelhantes para os eletrodos de ITO e GCE, a quantidade de catalisador depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo foi menor. Além disso, a resposta eletroquímica no GCE apresentou-se em potenciais menores e o filme depositado apresentou uma melhor aderência e estabilidade.

Palavras-chave: Eletrocatalisador, níquel, nanotubos de carbono, oxidação do glicerol

1 INTRODUÇÃO

Com a futura escassez dos combustíveis fósseis e o crescente aumento da emissão de gases poluentes na atmosfera advindos da produção de energia, a busca por fontes energéticas renováveis e com baixo impacto ambiental vem aumentando nos últimos anos. Sendo assim, o desenvolvimento das células a combustível (FCs) ganha cada vez mais destaque e é alvo de muitas pesquisas, uma vez que é um dispositivo capaz de produzir energia elétrica a partir de energia química, através da reação de oxidação e redução dos seus reagentes.¹

Dentre os diversos combustíveis possíveis na aplicação desses dispositivos, o glicerol é um álcool promissor, principalmente, por ser subproduto reacional da produção de biodiesel, o que o torna um composto de baixo valor agregado. Além disso, o glicerol é uma molécula pouco volátil e pouco inflamável, com uma baixa toxicidade, e com uma considerável densidade energética teórica de 6,26 kWh L⁻¹.² Apesar de suas propriedades otimistas, a aplicação deste composto nas FCs encontra dificuldades, uma vez que sua reação de oxidação em temperatura ambiente acaba sendo incompleta, pois se trata de uma molécula complexa e a quebra de ligação C-C exige muita energia ou necessita de um catalisador eficiente.³

De acordo com trabalhos na literatura, a platina e o paládio são uns dos catalisadores mais utilizados nas reações de oxidação do glicerol, pois apresentam uma alta atividade catalítica para esta molécula.^{4,5} Contudo, o preço destes materiais é muito elevado, limitando o uso destas espécies e levando a procura de um catalisador de valor mais acessível, com boa estabilidade e um bom desempenho eletroquímico. Dos metais não nobres, o níquel vem se mostrando uma alternativa para esta finalidade, sendo cada vez mais crescentes seus estudos envolvendo sua aplicação nas células a combustível de glicerol direto.⁵ O níquel tem uma grande disponibilidade de mercado, sendo um dos 30 metais mais abundantes da crosta terrestre, e são extraídos através de minerais sulfetados e lateríticos, com reservas contendo cerca de 70 milhões de toneladas desse metal.⁶

Uma das espécies de níquel mais importantes em termos de catálise, é o hidróxido de níquel, que pode assumir diferentes estruturas, chamadas de α e β -Ni(OH)₂, as quais apresentam diferentes propriedades e interações. Segundo o mecanismo proposto por Fleischmann, quando o hidróxido de níquel entra em contato com o meio alcalino, ele oxida, formando o oxihidróxido de níquel, onde o níquel

assume carga 3+. O oxihidróxido de níquel, por sua vez, reage com o glicerol atuando como agente oxidante, onde então há a regeneração da espécie de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e ocorre a produção das espécies derivadas da oxidação do glicerol.⁵

Visando melhorar o desempenho do níquel como eletrocatalisador, o emprego de um suporte catalítico, como os nanotubos de carbono, atuam aumentando a área superficial, a condutividade elétrica e diminuindo a quantidade necessária de catalisador. Uma rota sintética que permite a produção em larga escala dos CNTs é o método de deposição química a vapor (CVD, sigla do inglês *chemistry vapor deposition*), onde seu preço depende da sua pureza. A presença de defeitos na estrutura dos CNTs e ligações incompletas na sua superfície permitem a inserção de heteroátomos ou grupos funcionais na sua estrutura, o que é chamado de funcionalização, aumentando a reatividade dos CNTs.⁷

Procurando um catalisador mais barato e eficiente para o uso nas células a combustível de glicerol direto, o presente trabalho objetivou a síntese, caracterização e estudo das propriedades eletroquímicas do catalisador de níquel suportado em nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio frente a reações de oxidação do glicerol. As medidas foram realizadas em meia célula, em meio alcalino, utilizando a voltametria cíclica, técnica que permite avaliar os processos de oxidação e redução de espécies. O material sintetizado foi caracterizado utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (XDR) e análise termogravimétrica (TGA).

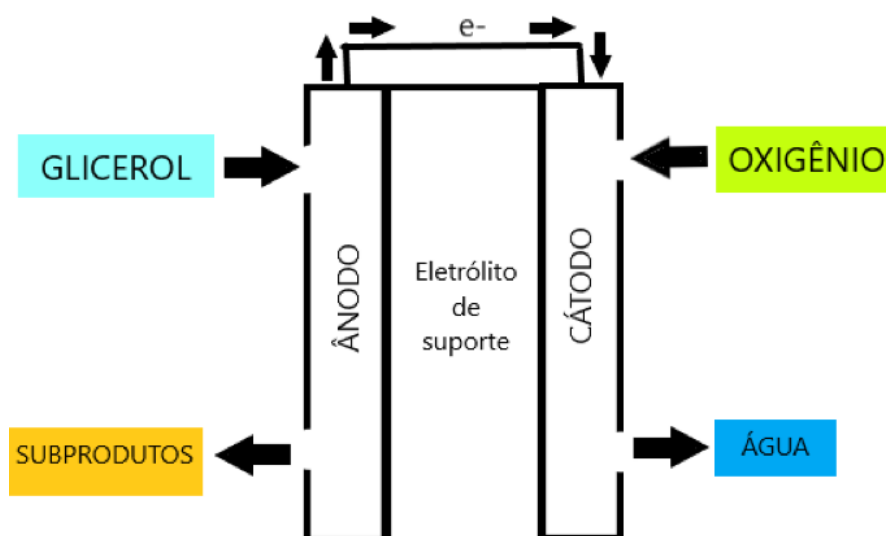
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 As células a combustível

Uma célula eletroquímica é um dispositivo em que um fluxo de elétrons em um circuito é produzido por reações químicas espontâneas ou que utiliza uma corrente eletrolítica para que reações não-espontâneas ocorram. Quando estas células são constituídas de reações químicas espontâneas, elas são chamadas de células galvânicas.¹

As células a combustível (FCs, sigla do inglês *Fuel Cells*) são células galvânicas capazes de converter energia química em energia elétrica, podendo trazer benefícios tanto para a sociedade quanto para o meio ambiente, uma vez que praticamente não emite substâncias tóxicas e trata-se de uma forma de energia limpa e renovável. Seu funcionamento é semelhante ao de baterias, mas com a diferença de que seus reagentes ficam armazenados na parte externa.¹ Essas células são constituídas por dois eletrodos, ditos condutores metálicos, e um eletrólito suporte que faz parte do processo de transporte de íons dentro do sistema, ou seja, um condutor iônico.⁸ Na Figura 1 é apresentado um esquema geral deste dispositivo. No cátodo, acontece a reação de redução do oxigênio proveniente da própria atmosfera, enquanto no ânodo ocorre a reação de oxidação do combustível a ser utilizado.

Figura 1. Representação esquemática geral de uma célula que usa glicerol como combustível.



Fonte: produzida pelo autor

As FCs são caracterizadas de acordo com as condições impostas para seu funcionamento, como o tipo de combustível utilizado, o eletrólito suporte aplicado e a temperatura de operação da célula. As células que operam acima de 600 °C são ditas de “alta temperatura”, enquanto aquelas que operam abaixo de 250 °C são as de “baixa temperatura”, e exigem o uso de catalisadores para suas reações.¹ Ambas células podem ter aplicação em sistemas estacionários.⁹ Quando uma FC é constituída de um eletrólito que permite um fluxo de íons H^+ do ânodo para o cátodo, ela é chamada de célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC, sigla do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Este eletrólito é composto geralmente por um polímero sólido e sua temperatura de operação varia entre 70 e 90 °C. Os elétrons saem do ânodo e vão para o cátodo por meio de um circuito externo, enquanto os prótons movem-se através da membrana para chegar também ao cátodo, onde então ocorre a reação de redução da espécie de interesse (no caso, o oxigênio). Este tipo de membrana utiliza metais nobres como catalisadores, sendo a platina o principal deles. O uso da platina e da membrana de polímero sólido encarece estes tipos de dispositivos. O catalisador de platina é facilmente envenenado pelas espécies de monóxido de carbono que podem ser formadas nas reações, onde esse envenenamento é causado quando o reagente que é adsorvido, permanece adsorvido e acaba bloqueando os sítios ativos da espécie, diminuindo a sua eficiência catalítica, onde esses fatores acabam sendo desvantagens das PEMFCs.^{1,8}

Um outro tipo de célula a combustível é a de membrana de troca aniônica (AEMFCs, sigla do inglês *Anion Exchange Membrane Fuel Cell*). Nesses dispositivos se utilizam soluções alcalinas como eletrólitos, sendo as soluções de KOH e NaOH as mais utilizadas, onde quando possuem uma concentração de 0,01 mol L⁻¹ apresentam uma condutividade de aproximadamente 258,9 e 234,5 S cm² mol⁻¹, respectivamente, à temperatura ambiente.¹⁰ Essas células podem operar em temperaturas de 23 a 70 °C, e tem como principal vantagem a sua maior eficiência, com uma cinética de reação mais rápida no cátodo comparado a célula que utiliza meio ácido, onde a molécula de água é gerada no ânodo e usada como reagente no cátodo.¹¹ Esse tipo de célula possibilita o uso de metais não nobres como catalisadores. Contudo, podem apresentar problemas devido a formação de espécies de carbonato a partir do CO₂ da atmosfera, diminuindo a condutividade iônica da solução e reduzindo a eficiência do dispositivo.¹²

A maior parte dos estudos com FCs utiliza o hidrogênio como combustível, onde para as PEMFCs, seguem as seguintes reações de oxidação no seu ânodo (Equação 1) e de redução no seu cátodo (Equação 2):



Para as AEMFCs, os íons OH^- são transportados do cátodo para o ânodo, onde as equações de oxidação (Equação 3) e de redução (Equação 4) procedem:



Em ambos tipos de membrana, ocorre a produção de água, vapor e energia, e não há formação de substâncias poluentes, sendo essa a principal vantagem da utilização do hidrogênio como combustível. A aplicação das FCs que utilizam hidrogênio vem sendo cada vez mais pesquisadas e estão tendo uma grande importância para geração de energia em sistemas portáteis e estacionários. Porém, sua aplicação ainda apresenta barreiras devido a suas características de alta reatividade e inflamabilidade, o que dificulta o seu transporte e armazenamento. Além disso, os custos para a conversão de hidrogênio em energia pelas FCs é muito elevado, o que também exigiria uma infraestrutura eficiente para a distribuição desse combustível, o que demandaria em um altíssimo investimento.^{1,13,14}

O metanol também tem sido alvo de muitas pesquisas para sua aplicação como combustível em sistemas portáteis e estacionários, uma vez que se trata de uma molécula simples e apresenta uma densidade energética teórica de 4,8 kWh L⁻¹.² Contudo, a dificuldade nos processos de obtenção, alta toxicidade, volatilidade e liberação de monóxido de carbono como subprodutos da sua oxidação são fatores que dificultam seu uso.¹⁵ Assim, o etanol se torna mais promissor do que o metanol como combustível para as FCs. Esse álcool possui uma densidade energética teórica de 6,3 kWh L⁻¹, e além de ser produzido a partir de biomassa, é consideravelmente de fácil obtenção e armazenamento. Porém, embora apresente benefícios, tem como principais desvantagens a sua volatilidade e baixa eficiência de conversão energética, tendo como subprodutos acetaldeído e ácido acético.^{16,17}

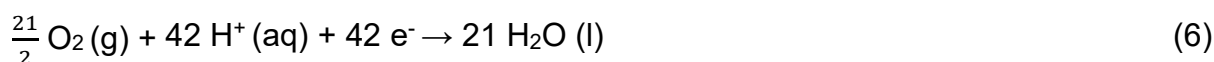
Buscando por um combustível que tenha origem renovável, com baixa volatilidade, inflamabilidade, toxicidade e de fácil armazenamento, o glicerol torna-se um bom candidato para aplicação nas FCs. Além disso, o glicerol vem se tornando uma questão problemática para o meio ambiente, devido sua produção em proporções gigantescas e demanda insuficiente. Uma nova utilidade para esse composto acrescentaria em seu valor e evitaria que fosse descartado como mais um resíduo. Os dispositivos que utilizam o glicerol como combustíveis são chamados de Células a Combustível de Glicerol Direto, (DGFCs, sigla do inglês *Direct Glycerol Fuel Cells*), e vêm sendo cada vez mais estudados e desenvolvidos.^{18,19}

2.2 O glicerol

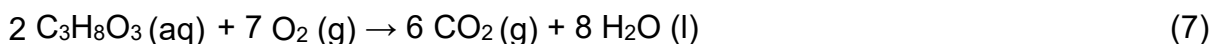
O glicerol é um triálcool com nome IUPAC 1,2,3-propanotriol, e conhecido comercialmente como glicerina. É o principal subproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras, a qual é usada para a obtenção do biodiesel, um combustível renovável que vem ganhando força no mercado nos últimos anos.²⁰ De acordo com dados disponibilizados no site do Governo Federal Brasileiro pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2020, foram gerados 6,4 milhões de m³ de biodiesel e 580,1 mil m³ de glicerol bruto, cerca de 9,1% da quantia total de biodiesel obtido. Em um comparativo com os anos de 2011 até 2020, esses valores de produção estão cada vez mais crescentes.²¹

Com a geração de glicerol superando a sua demanda, isso acaba se tornando um problema tanto econômico quanto ambiental, além de limitar a sustentabilidade do processo de obtenção do biodiesel. Os principais usos do glicerol estão relacionados com as áreas de cosméticos, farmacêutica e de produtos alimentícios. As características mais importantes do glicerol que permitem sua ampla utilização são sua baixa volatilidade, ponto de ebulição elevado, miscibilidade em água e solventes orgânicos, compatibilidade com vários materiais, alta viscosidade e baixa toxicidade.²²

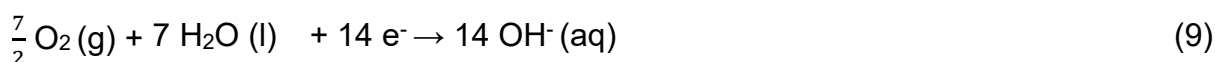
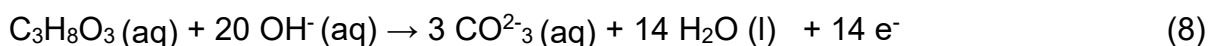
Segundo os autores Zakaria et. al², as seguintes reações acontecem no ânodo (Equação 5) e cátodo (Equação 6) de uma DGFC:



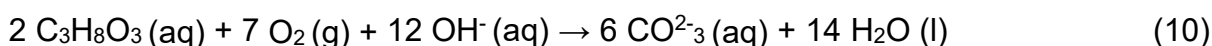
Onde a reação global balanceada resulta em:



De acordo com Antolini ¹¹, as reações de oxidação completa do glicerol em meio alcalino até íons carbonato pode ser representada pelas Equações a seguir:



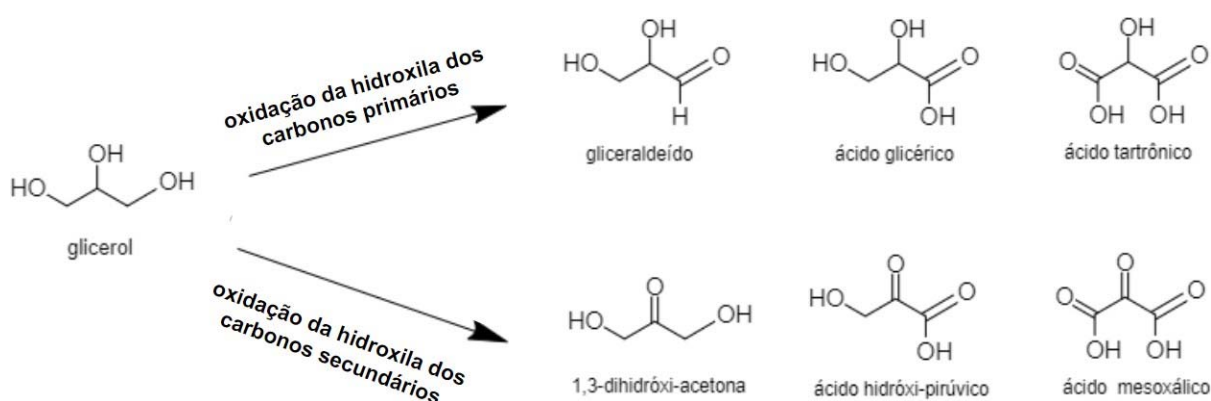
Resultando em uma reação global igual a:



Apesar da oxidação completa do glicerol ser bastante vantajosa, uma vez que gera 14 elétrons e água, é um processo bastante dificultoso em temperatura ambiente, já que a clivagem das ligações C-C demandam uma grande quantidade de energia de 347 kJ mol⁻¹.^{3,23} A oxidação parcial do glicerol pode gerar compostos como o da Figura 2, os quais podem ter um valor de mercado ainda superior que o glicerol, também possuindo uma ampla aplicação na indústria farmacêutica e de cosméticos.

24,25

Figura 2. Produtos mais prováveis da oxidação parcial do glicerol



Fonte: produzido pelo autor

As DGFCs ainda não foram totalmente inseridas no mercado, e ainda estão em fases de testes, dessa forma ainda não se tem uma estimativa de preços destes sistemas. Porém, a viabilidade da sua aplicação está associada ao seu custo, sendo o catalisador um dos principais fatores que elevam o preço desses dispositivos.

Os autores Yahya *et. al*¹⁵ estudaram o desempenho e durabilidade de DGFCs utilizando catalisadores de paládio, ouro e paládio-ouro suportados em nanofibras de carbono nas reações de eletrooxidação do glicerol (GOR, sigla do inglês *glycerol oxydation reaction*) em meio alcalino. Os resultados obtidos por esses pesquisadores mostraram que o material contendo Pd-Au foi o que apresentou maior desempenho eletrocatalítico. Esse resultado foi atribuído ao menor tamanho das partículas que foram formadas durante a síntese do composto, e a adição do segundo metal (Au) ajudou na remoção das espécies de CO adsorvidas, atrasando o envenenamento dos sítios ativos. Apesar de se tratar de catalisadores constituídos de metais nobres, os autores relataram que tiveram dificuldades para alcançar a oxidação completa do glicerol.

De forma a aumentar o desempenho do catalisador em frente a GOR, e obter uma conversão energética mais eficiente, os nanotubos de carbono são nanomateriais que vêm sendo muito empregados como suporte catalítico.

2.3 Nanotubos de carbono e suas aplicações

Os nanotubos de carbono (CNTs, sigla do inglês *carbon nanotubes*) são nanomateriais que foram descobertos na década de 90²⁶, e que apresentam características vantajosas para vários tipos de aplicações em diversas áreas, como na síntese de compósitos, na nanomedicina, na construção de sensores e na área de catálise, como suporte de catalisadores.^{7,27} Esses materiais são arranjos hexagonais de carbono com hibridização sp^2 no formato cilíndrico, podendo ser constituídos de uma única parede (SWCNTs, do inglês *Single Walled Carbon Nanotubes*) e de múltiplas paredes (MWCNTs, do inglês *Multiple Walled Carbon Nanotubes*).²⁷

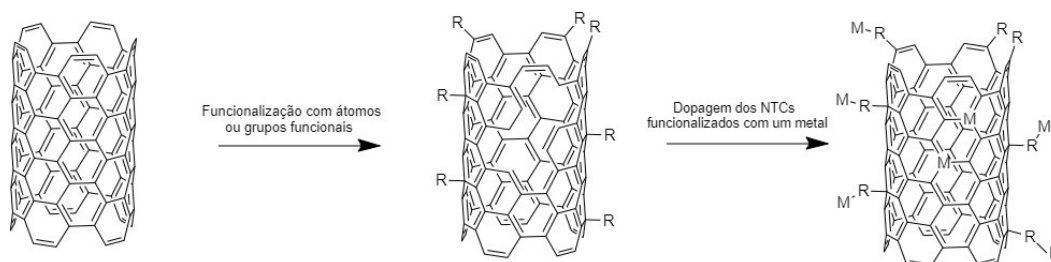
Os CNTs podem ser condutores ou semicondutores, dependendo da organização dos carbonos na sua estrutura, ou seja, da disposição das folhas de grafeno, que podem originar três tipos de CNTs chamados de zig-zag, chiral e armchair.²⁸ Além disso, têm excelentes propriedades de condutividade térmica e elétrica, assim como elevada área superficial e rápida transferência de elétrons, sendo estes últimos dois fatores o motivo dos nanotubos estarem sendo tão explorados para aplicações eletrocatalíticas. Uma desvantagem dos CNTs é que devido a eles serem pouco reativos, em muitos solventes, incluindo a água (são hidrofóbicos), sua dispersão é difícil, podendo ocorrer a geração de agregados no meio, o que faz o material perder as características que apresentam em tamanho

nanométrico.^{26,28}

A presença de imperfeições ou impurezas ao longo da estrutura dos nanotubos modifica suas propriedades, podendo solucionar, em partes, o problema da dispersão. O processo de funcionalização é uma das maneiras de inserir átomos ou grupos funcionais nos CNTs. Essa inserção se dá nos locais do material com ausência de átomos de carbono ou ligações incompletas, geralmente em imperfeições, nas laterais ou extremidades da estrutura dos nanotubos.^{27,28} Existem inúmeros procedimentos experimentais para a funcionalização dos CNTs, onde a inserção de heteroátomos como oxigênio (O-CNTs) e nitrogênio (N-CNTs) acabam alterando a reatividade química da superfície dos CNTs.²⁸

Uma outra aplicação dos CNTs funcionalizados é o seu uso como suporte Catalítico, onde a funcionalização permite a deposição de partículas metálicas sobre os CNTs,^{29,30} conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Esquema geral da funcionalização dos CNTs com grupos funcionais e dopagem com partículas metálicas



Fonte: produzido pelo autor

Dentre as metodologias para obtenção desses materiais, os autores Gödde et al.³¹ descrevem em seu trabalho que os CNTs são primeiramente purificados com ácido nítrico 1,5 mol L⁻¹ durante 72 h, a temperatura ambiente. Após, a funcionalização com oxigênio ocorre pela exposição do material ao ácido nítrico (65%) em vapor, a 200 °C, durante 12 h. Posteriormente o material O-CNT é inserido em um reator de quartzo e submetido a um tratamento com amônia a 400 °C, por 6 h.

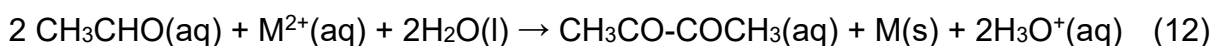
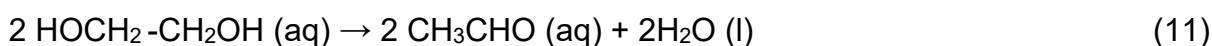
Uma outra metodologia foi descrita por Sun et. al.³², em que CNTs e NH₄NO₃ foram dispersos em etanol, onde a solução foi agitada por 30 minutos e depois foi submetida a um aquecimento de 50 °C para a evaporação do solvente, ainda sob agitação constante. Após, os autores prepararam três materiais através das temperaturas de calcinação de 300, 350 e 400 °C, por 1 hora.

Os pesquisadores Rajkumat et. al.³³, avaliaram o desempenho eletroquímico

de materiais de CNT e N-CNT como sensores eletroquímicos. O estudo realizado indicou uma maior resposta eletroquímica para o material funcionalizado para os analitos em questão. Esse resultado foi relacionado à maior quantidade de defeitos na estrutura do N-CNT. Esses defeitos proporcionam um aumento no número de sítios ativos, havendo uma maior interação com outras espécies, quando comparado aos CNTs não funcionalizados.

Um material com dimensões nanométricas pode apresentar diferentes propriedades estruturais e catalíticas quando comparado às suas características em escala macroscópica.^{34,35} Uma metodologia relativamente simples que vem sendo bastante explorada para a síntese de partículas em tamanho nanométrico, é o método poliol. Nesse procedimento é utilizado um poliálcool que age como solvente, com um ponto de ebulição que permite trabalhar em altas temperaturas para sua ação como agente redutor dos íons metálicos presentes, e como agente passivante, evitando a aglomeração das nanopartículas.³⁶ Através desse método, é possível obter partículas metálicas como Co, Ni, Fe, assim como bimetálicas. Além disso, também pode ser aplicada para sintetizar espécies de óxidos e hidróxidos metálicos.^{37,38}

As equações a seguir mostram a reação geral do método poliol, da redução de um metal pelo etilenoglicol, onde M representa um cátion metálico^{39,40}:



2.4 O níquel como eletrocatalisador

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumida por ela. Essa substância é capaz de favorecer um mecanismo reacional entre reagentes e produtos, com uma menor energia de ativação do que o mecanismo sem o uso de um catalisador. A catálise heterogênea é assim classificada pois o catalisador está em uma fase diferente dos reagentes. Comumente os catalisadores são sólidos usados em reações de fase líquida ou gasosa, onde o reagente se adsorve na superfície do catalisador. Quando essa adsorção é muito forte, acaba ocorrendo o envenenamento do catalisador, uma vez que o reagente adsorvido permanece adsorvido bloqueando os sítios ativos da espécie e diminui sua eficiência catalítica.⁴¹

Visando a substituição da aplicação de metais nobres como platina e paládio, que não são comercialmente viáveis como catalisadores heterogêneos para determinados sistemas, como as DGFCs, o níquel vem sendo alvo de muitas pesquisas para seu uso na catálise.⁵ Em uma breve comparação de preços, 1 g de PdCl_2 usado como precursor para o preparo de catalisadores de platina custa cerca de R\$ 1.000,00 enquanto que 1 g de acetato de níquel hidratado usado como precursor para o preparo de catalisadores de níquel de custa aproximadamente R\$ 1,90.⁴²

O níquel é um metal não nobre que apresenta como principais características sua alta estabilidade, e durabilidade em meio alcalino, capacidade anti envenenamento, baixo custo e está sendo cada vez mais utilizado em sistemas eletroquímicos, como baterias, sensores, supercapacitores e em células a combustível.⁴³ Estas características, somado ao fato do níquel apresentar atividade catalítica frente a reações de oxidação de álcoois em meio alcalino, o tornam um bom candidato a catalisador para as DGFCs.

Uma vez que o níquel metálico entra em contato com um meio alcalino, ele forma a espécie hidróxido de níquel (Equação 13).



O hidróxido de níquel, por sua vez, pode participar de reações de oxidação de álcoois, segundo proposto pelo mecanismo de Fleischmann ⁴⁴:



De acordo com o mecanismo representado nas Equações 14 e 15, o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oxida e forma a espécie oxihidróxido de níquel (NiOOH) a qual, segundo com a literatura ⁴⁵, é a espécie eletroquimicamente ativa na reação de oxidação de álcoois. Quando o NiOOH reage com o álcool em questão, ele atua como agente oxidante, retornando para sua forma $\text{Ni}(\text{OH})_2$, reduzindo de Ni^{3+} a Ni^{2+} e ocorrendo a geração de espécies oxidadas.

De acordo com Vidotti, et. al ⁴⁶, o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tem uma organização estrutural hexagonal do tipo brucita, apresentando um formato de empacotamento em lamelas. O $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pode ter duas estruturas polimorfas, as espécies α e β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que uma

vez oxidadas, formam as espécies γ -NiOOH e β -NiOOH, respectivamente. A fase α é mais desordenada, com uma maior distância entre suas lamelas, com moléculas de água e ânions entre elas, enquanto a fase β tem um empacotamento mais ordenado, conforme pode-se observar no esquema da Figura 4.

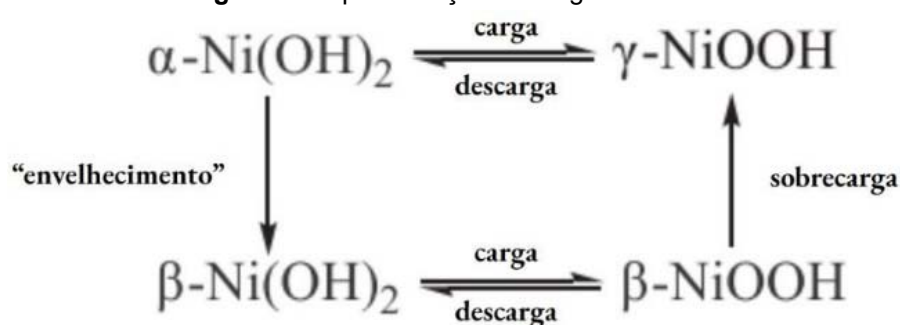
Figura 4. Representação esquemáticas das estruturas α e β - Ni(OH)₂



Fonte: Modificado de Vidotti et al, 2010 ⁴⁶

O diagrama de Bode (Figura 5) esquematiza as transformações que ocorrem entre estas espécies.

Figura 5. Representação do diagrama de Bode



Fonte: (Modificado de Houache *et. al.*, 2018)⁵

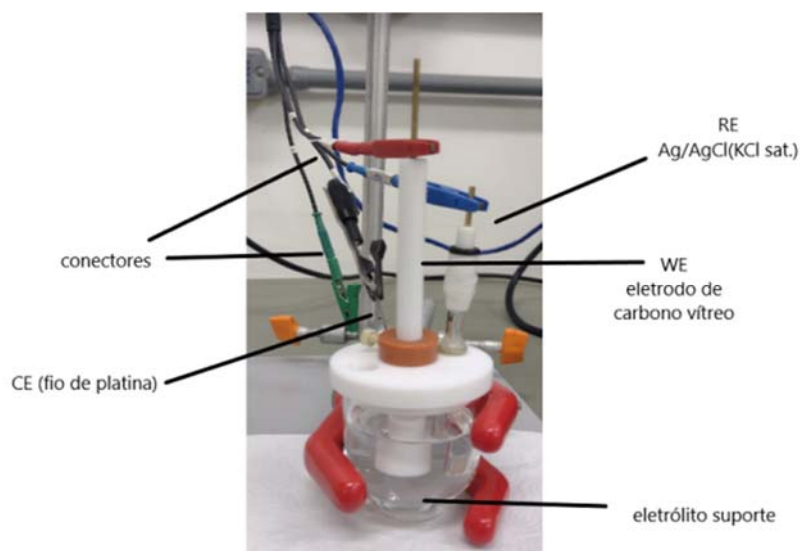
Apesar da fase α ter propriedades eletroquímicas mais favoráveis, com uma maior capacidade de carga e troca iônica, a mesma não apresenta estabilidade a longo prazo, e é convertida de forma irreversível para a fase β -Ni(OH)₂. Sendo assim, a fase β é a mais estável e predominante nas reações. ^{5,47}

Portanto, o uso destas espécies de níquel como catalisadores e modificadores da superfície de eletrodos vêm sendo amplamente empregada, com o intuito de aprimorar a resposta eletroquímica do eletrodo em questão, sendo o comportamento do Ni(OH)₂ frente às reações de oxidação do glicerol motivo de muitas investigações, uma vez que trata-se de um processo complexo.

2.5 Voltametria cíclica

Atuando como um método que avalia processos de oxidação e redução de espécies, a voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroanalítica que estuda os processos que acontecem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho utilizado e a solução próxima a essa superfície. Para isso, efetua a leitura de corrente gerada pela reação em análise, a qual é medida através de uma varredura de potencial controlado em uma direção, e depois, na direção inversa do potencial. O sistema da CV é constituído por uma fonte de energia, um potenciostato, e de uma célula eletroquímica, representada na Figura 6, composta de três eletrodos imersos em uma solução eletrolítica: eletrodo de trabalho (WE, sigla do inglês *work electrode*), onde ocorre a reação de oxidação ou redução do analito; eletrodo de referência (RE, sigla do inglês *reference electrode*) cujo potencial é conhecido e deve ser constante; e um contra-eletrodo (CE, sigla do inglês *counter electrode*), o qual geralmente é um fio ou uma placa de platina, e é usado para completar o circuito elétrico da célula. A corrente gerada durante o processo redox é medida através do fluxo de elétrons entre o WE e CE.⁴⁸

Figura 6. Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos



Fonte: produzido pelo autor

A principal aplicação da CV é gerar informações sobre processos eletroquímicos em diferentes condições, detectar intermediários da reação, acompanhar e analisar as reações e os produtos gerados nos eletrodos.⁴⁹ É um método bastante utilizado por diversos autores para estudar as reações envolvidas nas diferentes FCs.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar eletrocatalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono funcionalizados em reações de eletrooxidação do glicerol.

3.2 Objetivo específico

- Determinar as propriedades do material sintetizado utilizando diferentes técnicas de caracterização disponíveis: TGA, FEG-SEM, TEM, FTIR, EDS, XDR e CV;
- Estudar o preparo e deposição das dispersões a serem depositadas sobre os eletrodos de trabalho usados nas medidas eletroquímicas;
- Avaliar a reação de eletrooxidação do glicerol empregando eletrodos de trabalho modificados com Ni/N-CNT preparados sobre carbono vítreo e sobre substratos de vidro recobertos com ITO.
- Estudar parâmetros como concentração de glicerol e a velocidade de varredura frente a reação de oxidação do glicerol em meio básico;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e equipamentos

Os reagentes utilizados neste trabalho foram etilenoglicol (Vetec), acetato de níquel (Aldrich), hidróxido de potássio 85% (Fmaia), NafionTM 117 e glicerol 99,9 % (NEON). Os equipamentos usados foram chapa de aquecimento (IKA C-MAG HS 7), ultrassom de banho (Ultronique), centrífuga (CentriBio) e a estufa (FANEM).

Os nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio (N-CNT) utilizado como suporte na síntese dos catalisadores foi preparado pelo aluno de mestrado Renan Floriani Bertoldi. O método empregado pelo estudante seguiu o trabalho de Sun *et. al*³² onde foram misturados nanotubos de carbono funcionalizados com oxigênio (O-CNT) e NH_4NO_3 numa proporção mássica de 1:1. A mistura foi macerada e dispersa em etanol, seguido de 1 h de agitação magnética, à temperatura ambiente. Após, a dispersão foi aquecida, sob agitação, até evaporar o solvente. O sólido seco foi então calcinado, a 350 °C, em atmosfera inerte (N_2), por 1 h. O material foi lavado com etanol e H_2O destilada.

Ainda, para fins de comparação, o material Ni/O-CNT também foi usado neste trabalho, o qual foi sintetizado pelo aluno Jean Carlos Bassani, o qual foi utilizado no seu trabalho de conclusão de curso⁵⁰ e no artigo de Winiarski *et.al*.⁵¹. Apesar da possibilidade desse material apresentar propriedades diferentes do Ni/N-CNT, devido a maior quantidade de Ni/O-CNT disponível, os testes e medidas para encontrar as melhores condições de preparação do filme a ser depositado sobre o WE foram feitos utilizando este material. Uma vez encontradas, estas mesmas condições foram aplicadas para o material de Ni/N-CNT. Todos os CNTs utilizados neste trabalho foram adquiridos do Laboratório de Nanomateriais da UFMG (ROT26270813), sendo o método CVD utilizado como rota sintética, onde os fabricantes obtiveram CNTs com diâmetro externo de aproximadamente 10-30 nm, contendo 5% de impurezas provenientes dos catalisadores usados.

4.2. Dopagem dos nanotubos de carbono funcionalizados com níquel

Para a dopagem dos nanotubos de carbono com níquel, seguiu-se uma metodologia adaptada da qual foi empregada por Winiarski *et. al*⁵¹ e Neiva *et. al*⁵², onde foi utilizado o método poliol.

Conforme apresentado no esquema da Figura 7, 10 mg de N-CNT foram dispersos em 20 mL de etilenoglicol (EG) através do uso de ultrassom de banho,

por 1 h. Para evitar que o material tivesse alterações indesejadas devido a possíveis elevações na temperatura da dispersão causadas pelo aquecimento do equipamento, trocou-se a água do banho após 30 minutos de sonicação. De modo a obtermos um material de Ni/N-CNT com uma proporção de 10% (m/m) de níquel em relação aos CNTs, após a dispersão, adicionou-se 4,8 mg de acetato de níquel (previamente seco em estufa a vácuo, a 150 °C, durante 5 horas), onde a mistura foi aquecida a 180 °C, em banho de silicone, durante 2 horas, sob constante agitação. Decorrido este tempo, cessou-se o aquecimento, e esperou-se até a mistura atingir a temperatura ambiente. Uma vez nessa temperatura, efetuou-se o procedimento de lavagem utilizando acetona pura (Quimidrol) e água ultrapura, sendo o material centrifugado a cada troca de solvente. Após a lavagem, o material foi seco em estufa, a uma temperatura de 70 °C, permanecendo até o dia seguinte e posteriormente armazenado para seguir para as análises de caracterização.

Figura 7. Esquema da metodologia utilizada durante a síntese do Ni/N-CNT



Fonte: produzido pelo autor

4.3. Caracterizações do material sintetizado

Realizou-se a caracterização do material sintetizado para melhor conhecer as propriedades do catalisador de Ni/N-CNT preparado. As seguintes técnicas foram empregadas: análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (XDR), microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectrometria de energia dispersiva (EDS).

A fim de estimar a quantidade de níquel presente na amostra e avaliar a presença de compostos que possam ter sido formados durante a síntese, o acompanhamento da degradação térmica dos materiais foi feito através da técnica de TGA. O equipamento utilizado para essa determinação foi um analisador térmico da Shimadzu TGA-50, do Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos, localizado no Departamento de Química da UFSC. Os materiais foram analisados em atmosfera de ar sintético, com um fluxo de gás de 50 mL min^{-1} , em um cadinho de platina, com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada no Grupo de Estudo em Materiais Poliméricos (POLIMAT), do Departamento de Química da UFSC. Como foram utilizadas amostras sólidas, as mesmas foram preparadas com pastilhas de KBr. Essa técnica permite detectar o movimento vibracional dos grupos funcionais presentes na superfície dos CNTs.⁵³

A difração de raios X permite analisar a estrutura cristalina ou amorfa do material sintetizado. A técnica foi realizada no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LDRX), localizado no Departamento de Física da UFSC.

As análises de microscopia foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. A microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG) foi realizada no equipamento JEOL JSM - 6390 LV MEV enquanto a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada utilizando um equipamento JEM-1011 TEM, de 100 kV. Também foram feitas análises de raios X pela espectrometria de energia dispersiva (EDS). Estas técnicas são fundamentais para estudar a morfologia dos nanotubos de carbono, assim como detectar os elementos químicos presentes nos materiais.⁵⁴

O preparo das amostras para a análise de FEG-SEM foi feito pela deposição de dispersões contendo materiais de Ni/O-CNT e Ni/N-CNT em isopropanol sob substratos de silício fixados sobre os stubs com uma fita de cobre. A imagem fotográfica dos stubs prontos encontra-se na Figura 8, onde podemos perceber uma deposição mais espalhada e homogênea para o material de Ni/O-CNT. Para melhorar a condutividade das amostras, realizou-se o seu recobrimento com ouro.

Figura 8. Imagem fotográfica dos stubs preparados para a análise de microscopia eletrônica de varredura. À esquerda, o material Ni/O-CNT, à direita, Ni/N-CNT.



Fonte: produzido pelo autor

Já as amostras que foram levadas para a análise de TEM, foi disperso uma pequena quantidade de Ni/N-CNT em isopropanol, sendo duas gotas dessa dispersão depositadas sobre um grid de cobre recoberto por um fino filme de carbono, o qual foi armazenado a temperatura ambiente até sua completa secagem.

A dispersões que foram realizadas tanto para a preparação das amostras das análises de FEG-SEM e TEM, permaneceram por 5 minutos em ultrassom de banho.

4.4. Voltametria cíclica e estudo dos parâmetros aplicados

Os estudos do desempenho eletrocatalítico dos materiais frente à reação de oxidação do glicerol em meio básico foram realizados utilizando a técnica de CV, utilizando um potenciostato PalmSens 4 controlado pelo software PSTrace 5. Avaliou-se o uso de dois diferentes eletrodos de trabalho modificados com o material catalítico: o de carbono vítreo (GCE) com diâmetro de 4 mm, e substratos de vidro recobertos com ITO de área 0,5 cm x 1,0 cm. O RE utilizado foi o eletrodo de prata/cloreto de prata contendo uma solução saturada de KCl (Ag/AgCl KCl sat.) e como CE uma placa ou fio de platina.

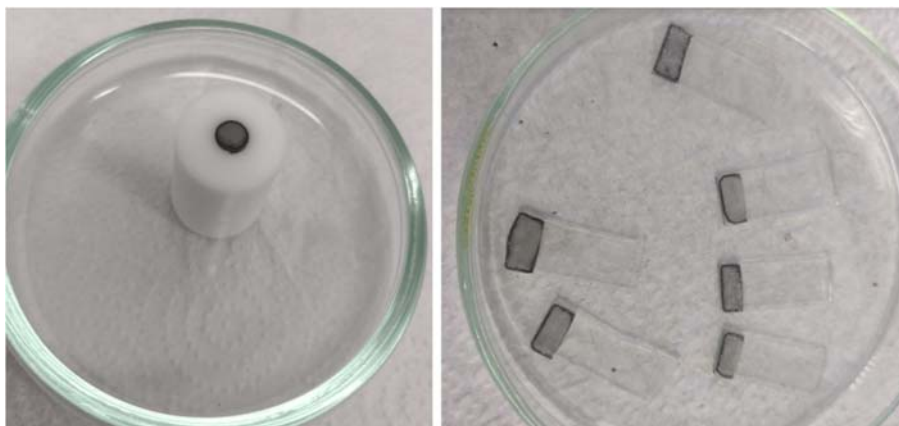
A dispersão a ser depositada nos Wes foi preparada com 1,0 mg do catalisador em 1,49 mL de água ultrapura, 0,5 mL de isopropanol e 10 µL do polímero Nafion, o qual ajuda na formação do filme. Essa dispersão foi realizada em ultrassom de banho, durante 30 minutos.

Como são feitos muitos testes com materiais nanométricos sobre o GCE no laboratório, sua etapa de lavagem é fundamental. Dessa forma, o GCE foi previamente polido com suspensões de alumina (1 e 0,3 µm) e colocado no banho de ultrassom em um tubo falcon com 10 mL de água destilada e 10 mL de etanol, a fim

de remover os resíduos da alumina e as impurezas provenientes de outras análises que pudessem ter permanecido aderidos ao seu material. Após a limpeza e secagem do eletrodo, depositou-se 5 μL da dispersão preparada sobre a superfície do eletrodo, o qual foi seco em estufa, a 60 °C, por 30 minutos. A imagem fotográfica do GCE utilizado está apresentada na Figura 9.

Os eletrodos de substrato de vidro recoberto com ITO foram previamente lavados com detergente, água destilada e isopropanol, utilizando ultrassom de banho, e secos na estufa, a 60 °C.⁵⁵ Os substratos foram então delimitadas pelo uso de parafilme disponibilizando uma área de 0,5 cm x 1,0 cm. Após alguns testes de volume de depositados sobre a o ITO, escolheu-se o volume de 55 μL da dispersão contendo o catalisador sobre o substrato, com auxílio de uma micropipeta, de forma a cobrir a área de 0,5 cm² e de maneira mais uniforme possível. Após, os substratos foram inseridas na estufa e submetidas a um teste de tratamento térmico: inicialmente a 60 °C durante 30 minutos, e posteriormente aquecidas por mais 30 minutos, a 130 °C. A Figura 9 mostra a imagem fotográfica dos eletrodos de trabalho de GCE e ITO, respectivamente.

Figura 9. Imagem fotográfica do eletrodo de carbono vítreo (à esquerda) e do eletrodo de ITO (à direita) contendo o filme do material catalítico, após secagem na estufa



Fonte: produzido pelo autor

Antes de cada medida, realizou-se a limpeza eletroquímica da superfície dos eletrodos para remoção de qualquer espécie que estivesse adsorvida no material catalítico e que pudesse vir a interferir nas análises posteriores. Para a limpeza, foi usado como eletrólito suporte uma solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de 0,0 a 0,7 V e 10 ciclos voltamétricos. A solução de KOH é uma das mais

empregadas nestes tipos de testes voltamétricos com glicerol e níquel pela literatura, assim como em AEMFCs^{4,5,44,56}, onde apresenta como vantagem principal o seu maior valor de condutividade entre os hidróxidos. As medidas de eletrooxidação do glicerol foram estudadas em diferentes concentrações do álcool solubilizado na solução do eletrólito. Para esse estudo variou-se a faixa de potencial aplicada de 0,0 a 1,0 V e realizou-se 25 ciclos voltamétricos. Essa faixa de potencial foi utilizada para detectar os processos redox do hidróxido de níquel.

A fim de remover o oxigênio dissolvido no eletrólito suporte, todas as soluções utilizadas foram purgadas com N₂ ou Ar por 20 min antes de cada análise. O volume da célula eletroquímica utilizado foi de 35 mL.

Também foram avaliadas diferentes velocidades de varredura: 25, 50, 75 e 100 mV s⁻¹, a fim de encontrar a sua influência sobre as medidas de eletrooxidação. Além disso, a estabilidade do filme sobre o substrato também foi avaliada.

4.5. Tratamento dos resíduos e cuidados no laboratório

Todos os procedimentos experimentais foram realizados com luvas, jaleco de algodão, sapatos fechados, óculos de proteção e manuseio de reagentes na capela, quando necessário, para evitar possíveis acidentes. Em decorrência da pandemia da Covid-19, todos os presentes no laboratório usaram máscara de proteção facial para prevenir a propagação do vírus.

Dentre os reagentes utilizados, o etilenoglicol, assim como o hidróxido de potássio, quando em contato com a pele pode causar irritação, e em caso de acidentes, deve-se imediatamente retirar a roupa contaminada e lavar abundantemente com água a região afetada. O manuseio com o hidróxido de potássio foi feito na capela e exigiu mais atenção, uma vez que se trata de uma base forte e mesmo em baixas concentrações, pode ter um efeito destrutivo na pele. Então para o preparo das soluções com diferentes concentrações de KOH, foi preciso adicionar a água lentamente a vidraria, em banho de gelo, uma vez que a reação é bastante exotérmica. Esta substância também pode reagir com metais gerando gás hidrogênio, o qual é bastante inflamável.

Os resíduos gerados no processo de lavagem da síntese foram descartados como resíduos orgânicos não clorados, devido a presença de etilenoglicol. Já para os testes realizados na voltametria, as soluções utilizadas foram descartadas nos resíduos aquosos. Apesar da presença do glicerol na solução com KOH, o mesmo

está em quantidades bem inferiores quando comparado à base.

O descarte destes resíduos foi feito em bombonas apropriadas, que são coletadas por uma empresa contratada pela universidade, a qual proporciona o fim adequado aos resíduos.

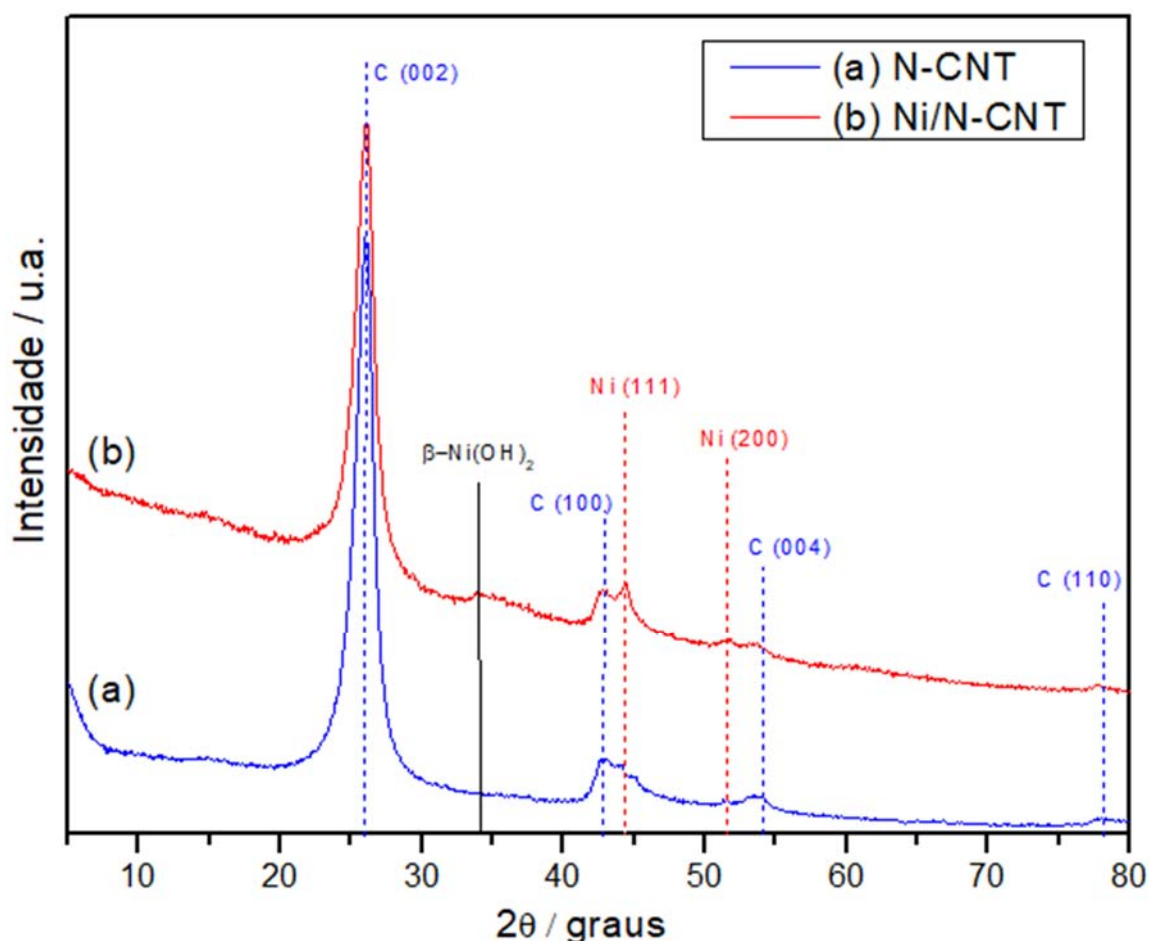
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O catalisador sintetizado de Ni/N-CNT foi submetido a algumas das técnicas de caracterização, que são relatadas na literatura para este tipo de material, fornecendo informações fundamentais acerca das propriedades do catalisador obtido. Estas técnicas também permitem avaliar como que se procedeu a deposição das partículas de níquel sobre os CNTs e verificar quais foram as espécies de níquel formadas.

5.1. Análises de difração de raios X (XRD)

O difratograma obtido para o material sintetizado Ni/N-CNT é mostrado na Figura 10. Para fins comparativos também foi realizada a medida de XRD para o suporte do catalisador, o N-CNT.

Figura 10. Difratograma do suporte N-CNT (a) e do material sintetizado Ni/N-CNT (b).



Fonte: produzido pelo autor

O gráfico em linha azul (a) é referente ao nanotubo de carbono funcionalizado com nitrogênio. Neste difratograma pode-se observar um pico bastante intenso em 2θ igual a 26° e outros picos de menor intensidade em 42° , 53°

e 78° os quais, conforme consta na literatura, são referentes ao carbono proveniente dos CNTs.⁵⁷⁻⁵⁹ No gráfico de linha vermelha (b) é possível visualizar picos não presentes no difratograma do N-CNT. Segundo dados encontrados na literatura, os picos em 2θ igual a 44° e 51° podem ser atribuídos ao Ni metálico.^{60,61}

A formação de Ni(OH)_2 não pode ser confirmada pela análise de difração de raios X. Tanto os picos referentes a estrutura $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ quanto $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ não estão visíveis nos difratogramas obtidos. Destes, apenas um sinal, pouco pronunciado, em cerca de 34° está presente. Segundo dados na literatura esse pico pode ser referente a estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Porém a ausência de outros picos referente ao Ni(OH)_2 pode ser referente a baixa quantidade formada desse composto, ficando abaixo da resolução do equipamento.^{62,63}

5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 11 apresenta os resultados de perda de massa para os nanotubos de carbono comercial (linha preta), nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio (linha azul) e o material Ni/N-CNT sintetizado neste trabalho (linha vermelha).

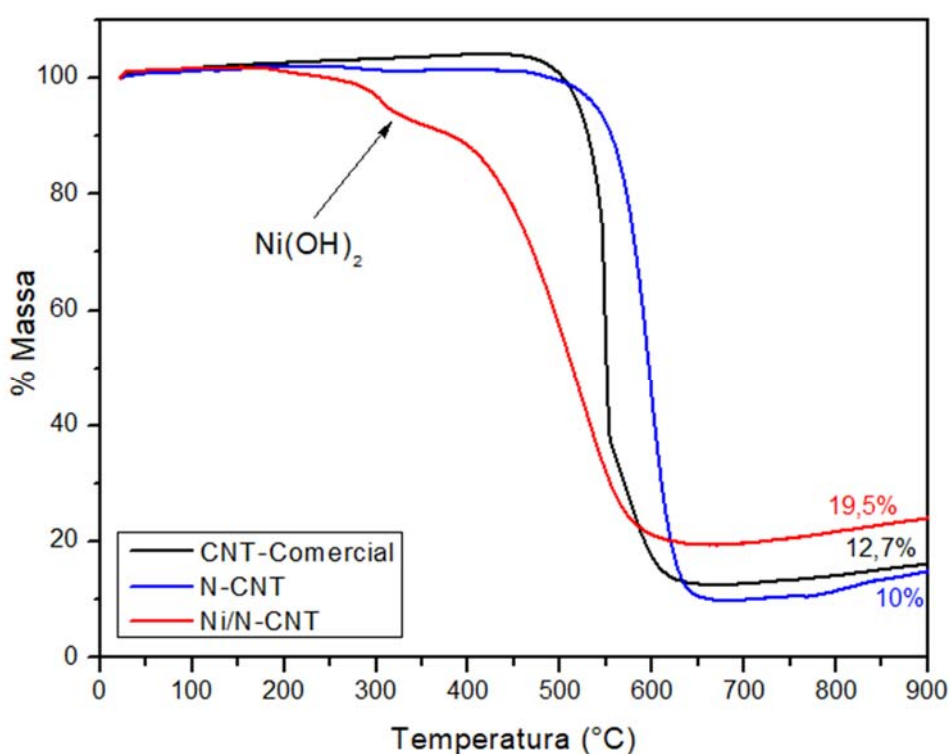
Na amostra dos nanotubos de carbono comercial, a perda da massa proveniente da combustão do carbono ocorreu no intervalo de 450-650 °C e permanecendo um resíduo de 12,7% do material sem ser decomposto. Isso já era esperado visto que segundo informações fornecidas pelo fabricante dos CNTs, os mesmos foram produzidos a partir do método de deposição química a vapor (CVD), onde os catalisadores utilizados constituem impurezas de Co, Fe e Al_2O_3 no material final.

Para o suporte de N-CNT, a diminuição da massa aconteceu na região de 530-650 °C, sobrando 10% da massa da amostra ao final da análise. O menor valor de massa residual pode ser justificado pois os nanotubos contendo nitrogênio passaram por um processo de oxidação prévio a sua funcionalização. Nesse procedimento, uma solução de ácido é utilizada, o que pode ter causado a eliminação de algumas partículas metálicas proveniente das impurezas presentes no material comercial. Ainda, o aumento da temperatura de degradação dos nanotubos de carbono pode estar relacionada por essa diminuição de impurezas e um consequente aumento da estabilidade térmica do material.

O material sintetizado apresentou uma perda de massa de cerca 8,0% no

intervalo de 250-350 °C que segundo a literatura ^{62,64,65}, é proveniente da decomposição do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para NiO . Isso indica que, embora não tenha sido possível visualizar os picos pela técnica de XRD, o hidróxido de níquel foi formado durante a síntese desse trabalho. Na região entre 360-650 °C tem-se a combustão dos nanotubos de carbono, ocasionando em uma diminuição de 75,8% da massa do material. Ao final da análise, sobraram aproximadamente 19,5% da amostra.

Figura 11. Termograma de perda de massa das amostras conforme o aumento da temperatura: nanotubos de carbono comerciais (linha preta), nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio (linha azul), nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio e dopados com níquel (linha vermelha).



Fonte: produzido pelo autor

Subtraindo a massa restante do material Ni/N-CNT sintetizado (19,5%) da massa residual do suporte N-CNT utilizado (10,0%), resta uma massa de 9,5%. Esse valor nos indica que a síntese da dopagem com níquel foi bem sucedida, uma vez que a proporção mássica teórica de Ni era de 10% em relação ao CNT.

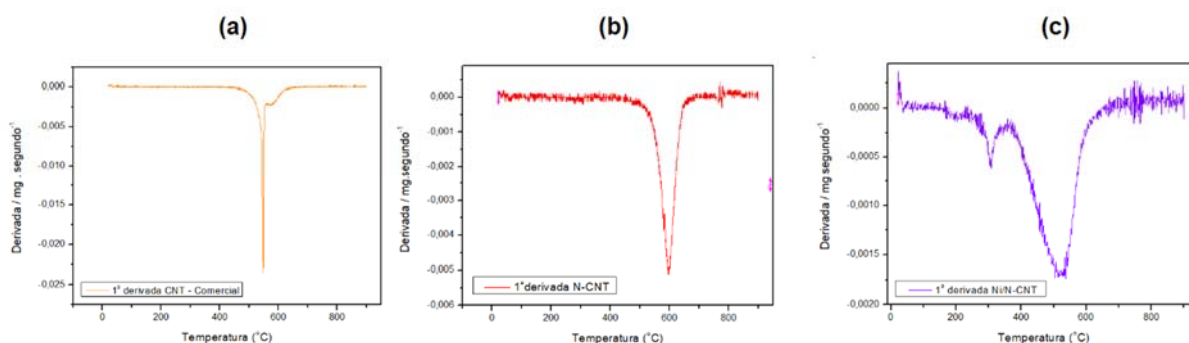
Deve-se levar em conta que neste trabalho foram consideradas as massas finais em uma temperatura em cerca de 700 °C, região que obteve-se uma estabilidade nas massas. Isso foi realizado pois o equipamento utilizado para análise estava apresentando alguns problemas onde, acima de 800 °C, os valores de porcentagem de massa tiveram um aumento considerável. Inclusive, o aumento de

massa observado acima de 100% também está relacionado ao defeito do equipamento.

Pode-se observar também que a combustão dos CNTs iniciou em temperaturas menores para o material de Ni/N-CNT do que para os na ausência de níquel. Essa diferença acontece pelo fato de que quanto maior o número de defeitos no material e “impurezas”, menor a temperatura necessária para a degradação do material, uma vez que suas ligações se rompem mais facilmente e demandam menos energia para essa quebra.⁶⁶

Para melhor visualizar as temperaturas de decomposição dos materiais estudados, realizou-se as derivadas (DTG) das curvas de TGA e estas estão apresentadas na Figura 12. Nesses gráficos é possível visualizar as temperaturas de decomposição em cada etapa de perda de massa.

Figura 12. Análise termogravimétrica diferencial (DTG) das curvas de perda de massa dos nanotubos de carbono comerciais (a), nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio (b), nanotubos de carbono (c) funcionalizados com nitrogênio e dopados com níquel



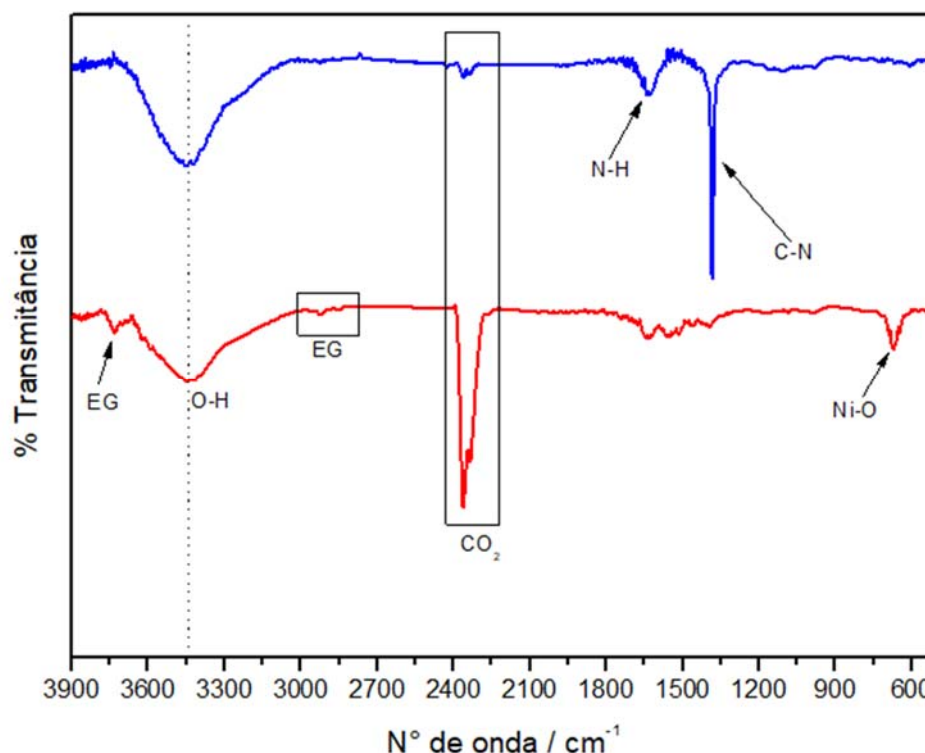
Fonte: produzido pelo autor

Para os materiais dos nanotubos de carbono comercial e funcionalizados, pode-se ver uma única faixa de temperatura de decomposição, proveniente do material carbonáceo. Já para o Ni/N-CNT observam-se dois picos: o primeiro, em 305 °C, referente a transformação de espécie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para NiO , e em 520 °C, referente à queima do carbono.

5.3 Análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho do material Ni/N-CNT sintetizado e do suporte N-CNT foram obtidos na região de 400-4000 cm^{-1} e os resultados estão apresentados na Figura 13.

Figura 13. Espectro no infravermelho da amostra de N-CNT (linha azul) e Ni/N-CNT (linha vermelha)



Fonte: produzido pelo autor

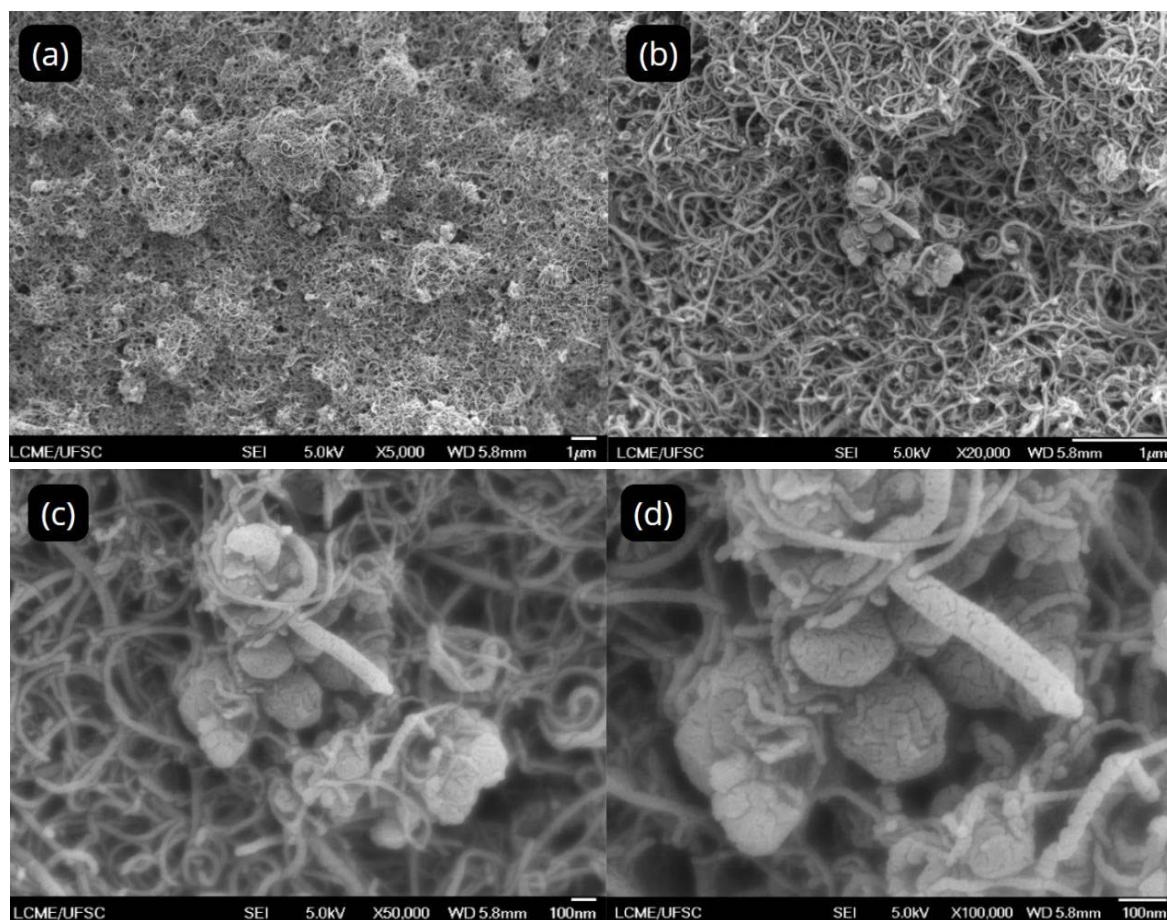
Em ambos os espectros é possível visualizar uma banda alargada na região de 3400 cm^{-1} típica de estiramentos de grupos hidroxílicos podendo estar associado a moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais bem como grupamentos -OH provenientes do processo de oxidação prévio antes da funcionalização dos nanotubos de carbono com nitrogênio.^{67,68,69} A banda em 3700 cm^{-1} é característica de ligações intramoleculares de -OH livres de álcoois⁶⁹, podendo indicar que o etilenoglicol (EG) utilizado na síntese dos materiais permaneceu na amostra. As bandas em 2850 e 2920 cm^{-1} também são características desse poliálcool. Para o material N-CNT, visualiza-se uma banda mais intensa em 1380 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento de ligação C-N de amina aromática e uma banda mais fraca em 1640 cm^{-1} referente ao desdobramento N-H de amina, provenientes do processo de funcionalização. Para o material sintetizado com o níquel, a banda em 670 cm^{-1} é devido ao estiramento Ni-O do níquel oxidado.⁷⁰ Por fim, as bandas em 2360 cm^{-1} podem ser provenientes da vibração de alongamento assimétrico da molécula de CO_2 .^{63, 69}

5.4 Análises de microscopia (SEM e TEM)

As micrografias obtidas pelas medidas do microscópio eletrônico de varredura para a amostra sintetizada de Ni/N-CNT estão apresentadas na Figura 14. Nessas imagens é possível visualizar os nanotubos de carbono, com seu formato cilíndrico e aspecto de fios enrolados.

Conforme a magnificação das imagens vai aumentando, pode-se notar alguns aglomerados com formatos esféricos possivelmente devido às partículas de níquel depositadas sobre a superfície dos nanotubos,^{71,72} onde de acordo com a escala, estima-se que as espécies de níquel formadas possuam cerca de 200 nm. Esse valor nos indica que o método poliol empregado na síntese foi eficiente na obtenção de partículas na escala nanométrica. A partir das análises efetuadas, nota-se que a deposição das espécies de níquel não foi homogênea.

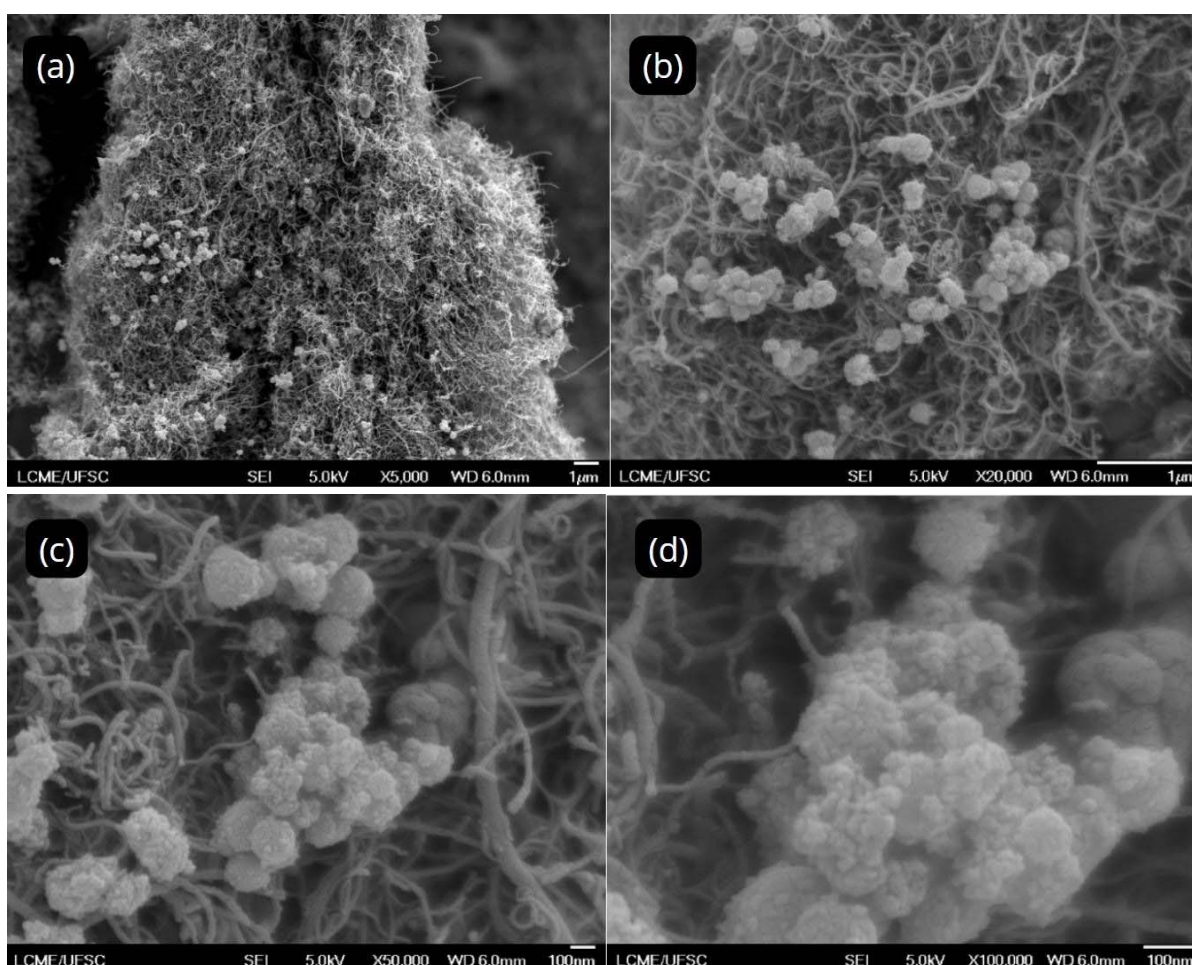
Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material Ni/N-CNT em diferentes magnificações: (a) 5.000X; (b) 20.000X; (c) 50.000X; (d) 100.000X.



Fonte: produzido pelo autor

Fazendo uma observação acerca das imagens do material de Ni/O-CNT (Figura 15), nas áreas analisadas percebeu-se uma maior quantidade de aglomerados de níquel dispersos sobre o suporte. Embora a análise de microscopia não possa ser utilizada para quantificar a presença das partículas metálicas, pode-se associar esse aumento devido à diferença de funcionalização entre os suportes. Para os materiais que utilizaram o suporte O-CNT, a disponibilidade de oxigênio na superfície dos mesmos pode ter favorecido uma melhor dopagem dos nanotubos com o níquel.

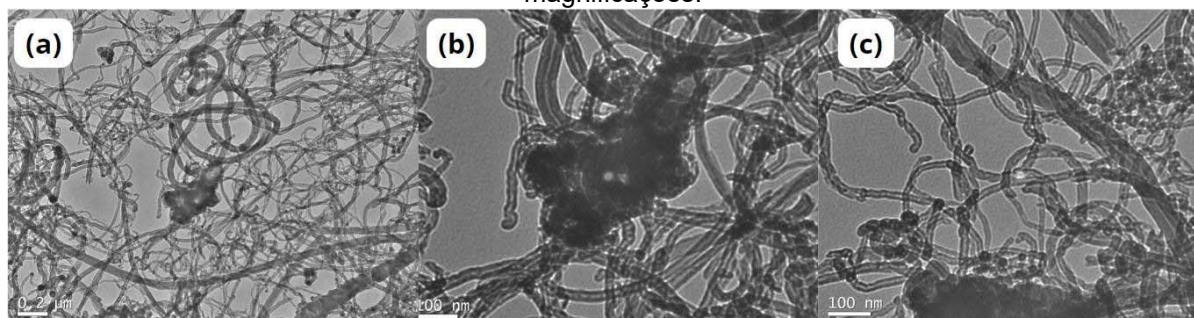
Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material Ni/O-CNT em diferentes magnificações: (a) 5.000X; (b) 20.000X; (c) 50.000X; (d) 100.000X



Fonte: produzido pelo autor

As imagens da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do material de Ni/N-CNT estão apresentadas na Figura 16:

Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material Ni/N-CNT em diferentes magnificações.

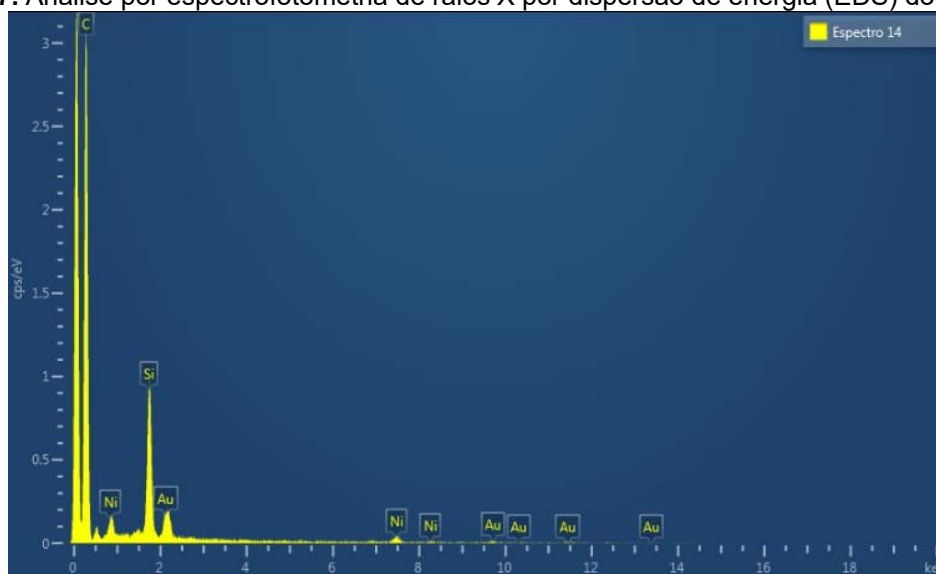


Fonte: produzido pelo autor

No FEG-SEM, o feixe de elétrons faz apenas a varredura da superfície da amostra, enquanto no TEM o feixe de elétrons atravessa o material em análise, onde a combinação das duas análises traz uma informação mais completa acerca da morfologia da amostra. Os nanotubos também são observados na Figura 16, com um diâmetro de cerca de 30 nm, onde as áreas mais escuras e com formatos esféricos podem ser atribuídos às espécies de níquel distribuídas sobre o suporte catalítico. O ponto branco presente no centro das imagens 16 (b) e 16 (c) foi causado por um defeito na câmera do equipamento.

A combinação da microscopia eletrônica de varredura com um analisador de raios X, leva a uma análise de espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Além do estudo acerca da morfologia da superfície da amostra, o EDS permite detectar e mapear os elementos que compõem a mesma.⁷³ A Figura 17 apresenta o resultado da análise de EDS para a amostra de Ni/N-CNT.

Figura 17. Análise por espectrofotometria de raios X por dispersão de energia (EDS) do Ni/N-CNT.



Fonte: produzido pelo autor

O pico acentuado de carbono provém dos CNTs, enquanto a presença de ouro é explicada pelo recobrimento da amostra. Já o silício tem sua presença justificada pelo material analisado ter sido depositado sobre um substrato de silício. O aparecimento dos picos de níquel confirma a presença desse metal na estrutura dos nanotubos de carbono.

5.5 Estudo do preparo dos filmes para deposição no ITO

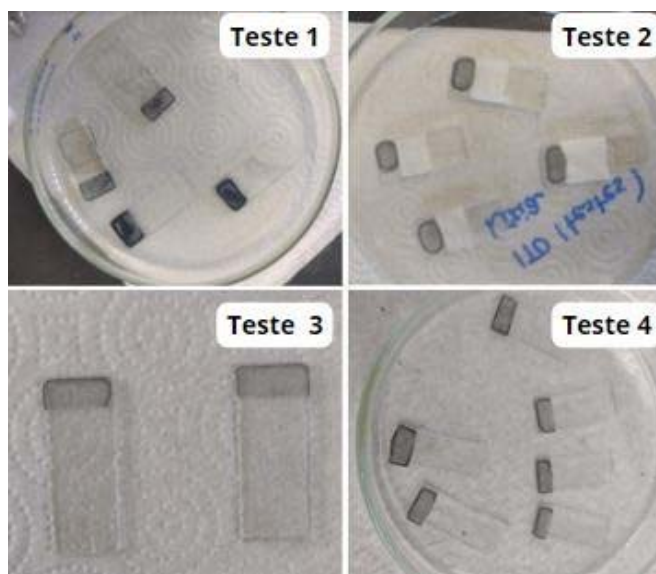
A fim de analisar os melhores parâmetros para preparação da dispersão do material catalítico (ink) a ser depositado sobre o eletrodo de trabalho (ITO), foram realizados diferentes testes de dispersão do Ni/O-CNT. Em todos os testes foi utilizado 1,0 mg de catalisador e a proporção de água, isopropanol e de solução de Nafion foram modificadas conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Proporção dos solventes utilizados no preparo da dispersão do Ni/O-CNT utilizada nos eletrodos de trabalho

Testes	Água (µL)	Isopropanol (µL)	Solução de Nafion (µL)	Volume final (mL)
1	990	-	10	1,0
2	1980	-	20	2,0
3	990	990	20	2,0
4	1490	500	10	2,0

Neste estudo foi levado em conta a homogeneidade do filme formado sobre o substrato de vidro recoberto com ITO. As imagens fotográficas dos filmes podem ser visualizadas na Figura 18. Como pode ser observado, o filme do teste 1 ficou pouco uniforme e o material ficou aglomerado e o filme do teste 2 não recobriu a área desejada do substrato. Dessa forma, apenas as dispersões realizadas com as proporções dos testes 3 e 4 mostraram uma deposição mais uniforme e o maior recobrimento da área de 0,5 cm². Levando em consideração a homogeneidade do filme sobre o substrato, sua estabilidade e resposta eletroquímica em potenciais mais negativos, o teste 4 foi o que mostrou um melhor desempenho.

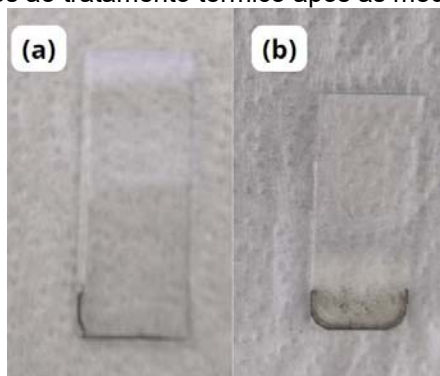
Figura 18. Imagem fotográfica dos filmes preparados de acordo com a Tabela 1



Fonte: produzido pelo autor

A estabilidade dos filmes formados foi avaliada durante as medidas voltamétricas. Para isso, foi observado o lixiviamento do filme durante a ciclagem eletroquímica. Avaliaram-se os filmes sem tratamento térmico onde foram preparados pela deposição das dispersões sobre os substratos seguidos de secagem na estufa a 50 °C por 30 minutos e os filmes com um posterior tratamento térmico a 130 °C, por 30 minutos. A imagem comparativa dos substratos pode ser visualizada na Figura 19.

Figura 19. Imagens fotográficas (a) Filmes sem tratamento térmico após medidas voltamétricas (b) Filmes submetidos ao tratamento térmico após as medidas voltamétricas



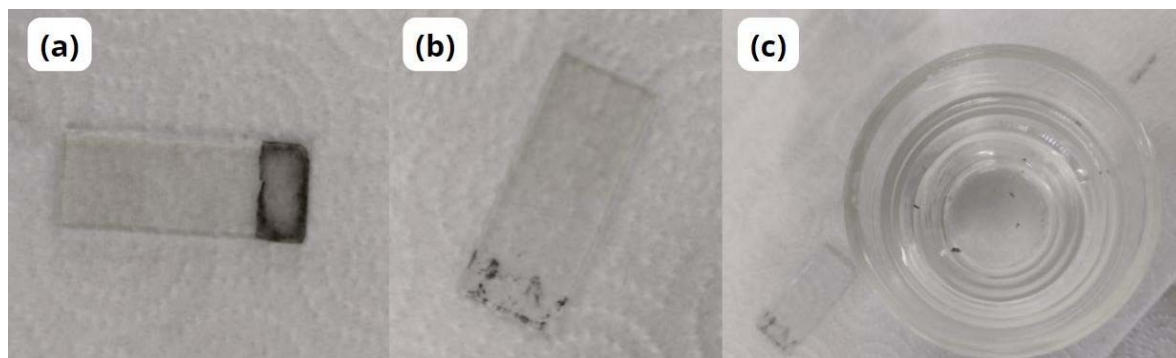
Fonte: produzido pelo autor

Sendo assim, os estudos seguintes seguiram o preparo do eletrodo de trabalho com o ink preparado com os parâmetros do teste 4. Assim, as análises com o material sintetizado de Ni/N-CNT, teve seu ink preparado nas seguintes condições: 1,0 mg do catalisador, 1,49 mL de água, 0,5 mL de isopropanol e 10 µL de solução de Nafion™. Optou-se por utilizar a proporção que continha uma menor quantidade de Nafion

devido os polímeros constituintes do NafionTM interferirem na eficiência da reação de interesse, através do bloqueio dos sítios ativos do catalisador.

Apesar do tratamento térmico, alguns substratos continuaram apresentando o lixiviamento do filme em solução durante a limpeza e a reação com glicerol, conforme podemos ver na Figura 20. A persistência desse lixiviamento nas medidas mostra que é necessário a realização de mais estudos para obtenção de filmes mais estáveis, objetivando medidas mais reprodutíveis. Esses estudos podem variar mais parâmetros como a concentração da dispersão depositada sobre o substrato, variação da proporção do volume de água e isopropanol, assim como a realização do tratamento térmico em diferentes temperaturas e tempos.

Figura 20. Imagens fotográficas (a) do filme após a limpeza prévia, (b) do filme após a reação com o glicerol, (c) do eletrólito suporte após as medidas eletroquímicas.



Fonte: produzido pelo autor

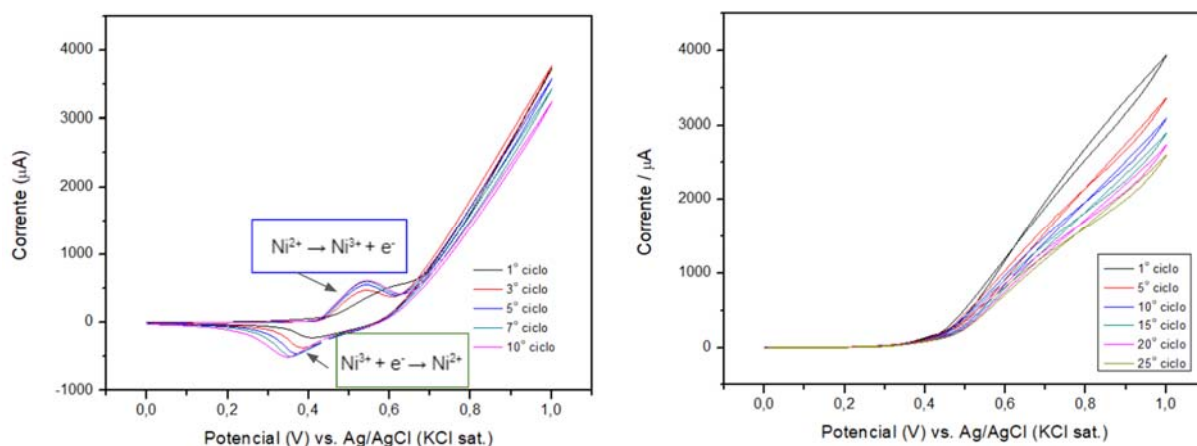
5.6 Estudo da concentração de glicerol nas medidas de voltametria cíclica

Os voltamogramas obtidos durante as medidas voltamétricas de limpeza eletroquímica dos eletrodos de ITO e das reações de eletrooxidação do glicerol estão apresentados na Figura 21. No gráfico da esquerda, obtido durante a limpeza do eletrodo, foi possível visualizar o pico de oxidação do níquel (pico de corrente anódica) em 0,5 V, indicando a formação da espécie NiOOH, gerando o par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Nesse mesmo gráfico, o pico de redução do níquel (pico de corrente catódica), em 0,35 V aponta a transformação da espécie NiOOH para $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ou seja, o par $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$.^{44,74,75}

As medidas eletroquímicas de limpeza foram efetuadas para a remoção de espécies que pudessem estar adsorvidas no catalisador. A partir das medidas efetuadas, os substratos em que não foram submetidos a limpeza eletroquímica apresentaram menores valores de corrente nas medidas de eletrooxidação do glicerol.

No voltamograma a direita da Figura 21, na reação com o álcool, o pico de oxidação do glicerol não ficou evidente.

Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos durante a limpeza eletroquímica do eletrodo de ITO modificado com Ni/N-CNT (esquerda) e durante a reação de eletrooxidação do glicerol (direita). Condições eletroquímicas: eletrólito suporte para limpeza: KOH 1,0 mol L⁻¹; eletrólito suporte para reação: KOH 1,0 mol L⁻¹ e glicerol 1,0 mol L⁻¹.

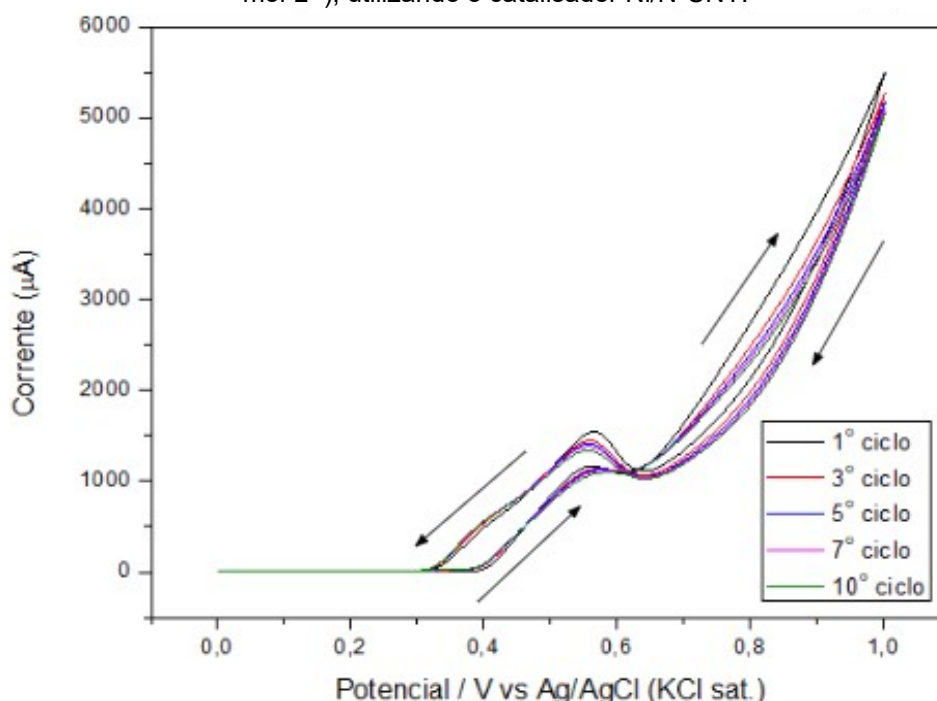


Fonte: produzido pelo autor

Na literatura, diversas relações de concentrações entre o eletrólito suporte (KOH) e o glicerol são usadas. Nesses experimentos preliminares foram seguidas as concentrações utilizadas pelos autores Moraes *et al.*⁷⁶, porém Wang *et al.*⁷⁷ mostraram em seu trabalho que em concentrações de glicerol maiores que 0,3 mol L⁻¹ a resposta frente a reação de eletrooxidação do álcool começa a cair, indicando que a concentração de eletrólito é insuficiente para que a oxidação proceda de forma eficiente.

Assim, escolheu-se por realizar as medidas de CV com uma solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ e glicerol 0,1 mol L⁻¹. O perfil do voltamograma obtido encontra-se na Figura 22. Pode-se observar que esse voltamograma se mostrou bem diferente quando comparado ao da Figura 21. Como foi visto na equação (8,13 e 14), a geração de produtos oxidados do glicerol em meio alcalino utiliza íons hidroxila como reagentes, assim como para a formação de NiOOH, havendo a necessidade da concentração do KOH ser superior à do glicerol. Um outro fator a ser levado em consideração é o efeito da corrente de migração, que é diminuído quando é usada uma concentração maior de eletrólito suporte comparado ao analito.

Figura 22. Voltamograma da reação de oxidação do glicerol 0,1 mol L⁻¹, em meio alcalino (KOH 1,0 mol L⁻¹), utilizando o catalisador Ni/N-CNT.



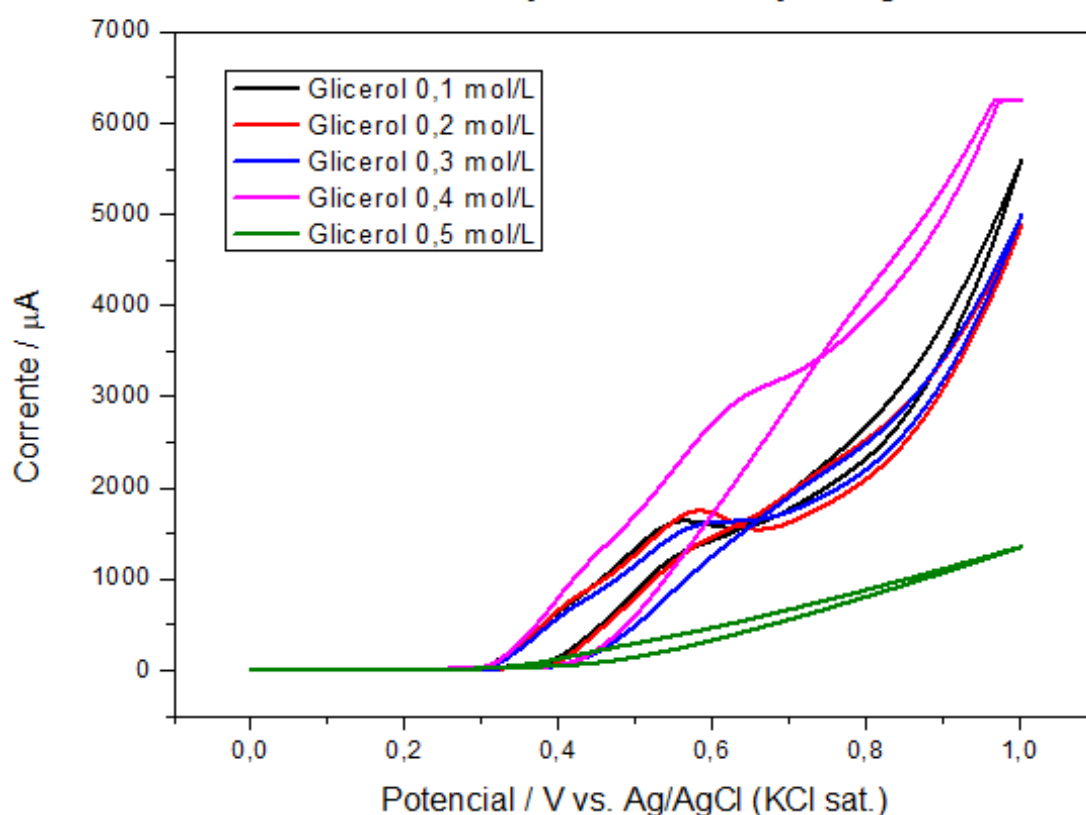
Fonte: produzido pelo autor

Na Figura 22, temos o voltamograma de uma medida teste realizada, com uma solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ e de glicerol 0,1 mol L⁻¹, onde o sentido da corrente foi indicado pelas setas. O processo de oxidação iniciou-se em 0,40 V, na varredura direta, com a presença de uma curva em 0,57 V. Após, atingiu a corrente máxima em 1,0 V e iniciou-se a varredura de potencial reverso, com um pico de oxidação também em 0,55 V, apontando para a oxidação de algum subproduto da oxidação incompleta do glicerol que pode ter sido formado, conforme a Equação 15.

Em seus estudos, Wang *et al.*⁷⁷ realizaram a preparação de um catalisador de nanofolhas de carbono funcionalizadas com nitrogênio e dopadas com níquel para aplicação em reações de eletrooxidação do glicerol. Os autores determinaram que quantidade essencial adequada de glicerol é de cerca de 0,3 mol L⁻¹, para reagir com 1,0 mol L⁻¹ do eletrólito suporte alcalino. Nos seus resultados, estes autores não obtiveram um pico de oxidação definido. Seguindo então esta análise, realizou-se então um estudo onde a concentração de KOH foi mantida em 1,0 mol L⁻¹ e alterou-se a concentração de glicerol em 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol L⁻¹, de forma a verificar a influência dessas concentrações na eletrooxidação do glicerol. Os voltamogramas obtidos pela variação da concentração de glicerol nestas medidas estão apresentados na Figura 23.

Figura 23. Voltamogramas da reação de oxidação do glicerol variando a concentração do álcool em 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol L⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L⁻¹), utilizando o catalisador Ni/N-CNT.

Estudo da variação de concentração de glicerol



Fonte: produzido pelo autor

Pode-se perceber que o perfil das curvas nas concentrações de glicerol de 0,1 a 0,3 mol L⁻¹ foram semelhantes, o que não foi o caso das soluções de 0,4 e 0,5 mol L⁻¹ de glicerol, corroborando com o exposto pelos autores Wang *et al.*⁷⁷ de que o uso de uma concentração de glicerol acima de 0,3 mol L⁻¹ não é ideal para obter uma eletrooxidação eficiente, pois apresenta uma quantidade insuficiente de eletrólito.

Apesar da corrente gerada na solução de concentração 0,4 mol L⁻¹ de glicerol ser superior às demais, o seu pico anódico apresentou um deslocamento para potenciais mais positivos e uma menor definição, quando comparado às outras concentrações. Já a solução de concentração 0,5 mol L⁻¹ mostrou um perfil semelhante a eletrooxidação do glicerol na Figura 21, com ausência de um pico de oxidação e com uma corrente bem inferior das demais concentrações. Um motivo para tal comportamento é que a partir do aumento da concentração de glicerol, tem-se mais moléculas presentes na solução, podendo haver um maior bloqueio dos sítios ativos do catalisador, assim como a quantidade de íons hidroxila fica insuficiente para que a reação de oxidação proceda.

A concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhida como o melhor parâmetro, uma vez que apresentou um início de oxidação em potencial mais baixo, com um pico de oxidação mais definido e de maior corrente quando comparado aos demais. Sendo assim, essa concentração foi utilizada nas medidas do estudo da variação da velocidade de varredura, assim como para os testes com o GCE.

Como sabe-se, a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ transforma-se irreversivelmente na fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, conforme já mencionado pelo Diagrama de Bode (Figura 5):



O $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, por sua vez, em meio alcalino e na presença de álcoois sofre as seguintes reações: ^{11,33}

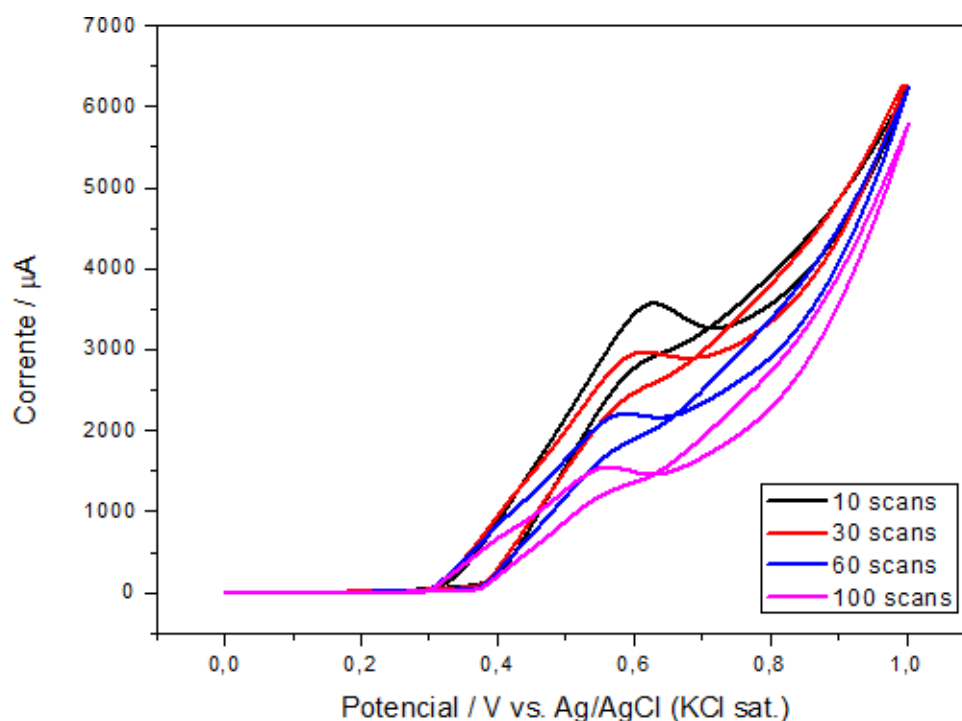


Em nenhuma das medidas de reação do glicerol com o eletrodo de ITO houve o aparecimento do pico catódico. A ausência desse pico de redução é explicado por certos autores, onde as moléculas de álcool podem penetrar o filme de Ni(OH)_2 , juntamente com os íons hidroxila, ficando presos na sua estrutura e participando das reações representadas pelas Equações 17 e 18.⁷⁵ Uma outra razão apresentada pelo trabalho de Wang *et. al.*⁷⁷ foi a de que conforme ocorre a reação de oxidação do glicerol, o $\beta\text{-NiOOH}$ torna-se quimicamente inerte pela adsorção de subprodutos a sua estrutura, não havendo a recuperação da espécie $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, onde a resposta de corrente foi apenas para a eletrooxidação do glicerol. Contudo, conforme é realizado a varredura reversa, pode estar havendo a regeneração do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, mas não havendo a geração ou detecção da corrente catódica.

5.7 Estudo da velocidade de varredura e número de ciclos

A fim de avaliar a estabilidade do catalisador de Ni/N-CNT frente a eletrooxidação do glicerol, 100 ciclos foram realizados durante a reação contendo glicerol na concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Os voltamogramas podem ser visualizados na Figura 24. Podemos perceber que a corrente do pico de oxidação no 10º ciclo foi de aproximadamente 3,5 mA e diminuiu para cerca de 1,5 mA no 100º ciclo. Apesar de haver variação na corrente dos picos, o potencial do início da oxidação permaneceu o mesmo para todos os ciclos, perto de 0,37 V.

Figura 24. Voltamogramas do estudo da variação no número de ciclos na reação de oxidação do glicerol $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em meio alcalino ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando o catalisador Ni/N-CNT.



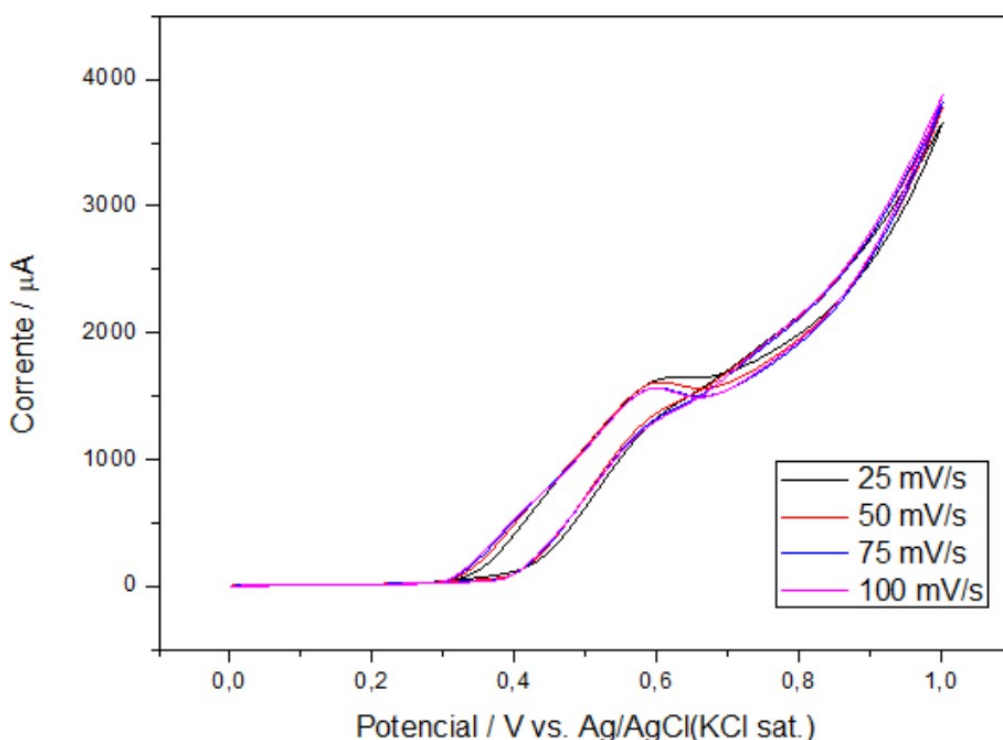
Fonte: produzido pelo autor

Este decaimento pode estar relacionado ao lixiviamento do filme na solução conforme o seguimento da reação, uma vez que no 100º ciclo já quase não havia mais filme sobre o substrato de vidro recoberto com ITO. Além disso, à medida que a reação procedeu, possivelmente, no final das medidas, os sítios ativos do catalisador pudessem estar bloqueados pois a oxidação incompleta do glicerol geram subprodutos que podem ficaram adsorvidos na superfície do mesmo.

A Figura 25 mostra o comportamento da variação da velocidade de varredura durante as reações de eletrooxidação do glicerol. Nesse estudo foram realizados ciclos voltamétricos para cada velocidade. O perfil apresentado indica que a GOR com o material de Ni/N-CNT sob diferentes velocidades de varredura apresenta um mesmo comportamento voltamétrico. Apesar do perfil ter se apresentado muito semelhante para cada parâmetro, há um pequeno deslocamento para maiores potenciais conforme a velocidade diminui. Wang *et. al*⁷⁷ também fez um estudo da variação da velocidade de varredura, contudo, obteve que a resposta de corrente aumentou linearmente com as velocidades analisadas, o que não foi notado neste trabalho.

O comportamento apresentado pela Figura 25 indica que as espécies ficam adsorvidas no substrato, não sendo um processo de transferência de elétrons reversível.⁴⁸ Mais estudos podem ser feitos com a mudança deste parâmetro, já que foram aplicados apenas 3 ciclos voltamétricos para cada velocidade, ou seja, pode haver uma alteração no comportamento das medidas que passem por um maior número de ciclos.

Figura 25. Voltamogramas do estudo da velocidade de varredura durante a reação de oxidação do glicerol $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em meio alcalino ($\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando o catalisador Ni/N-CNT.

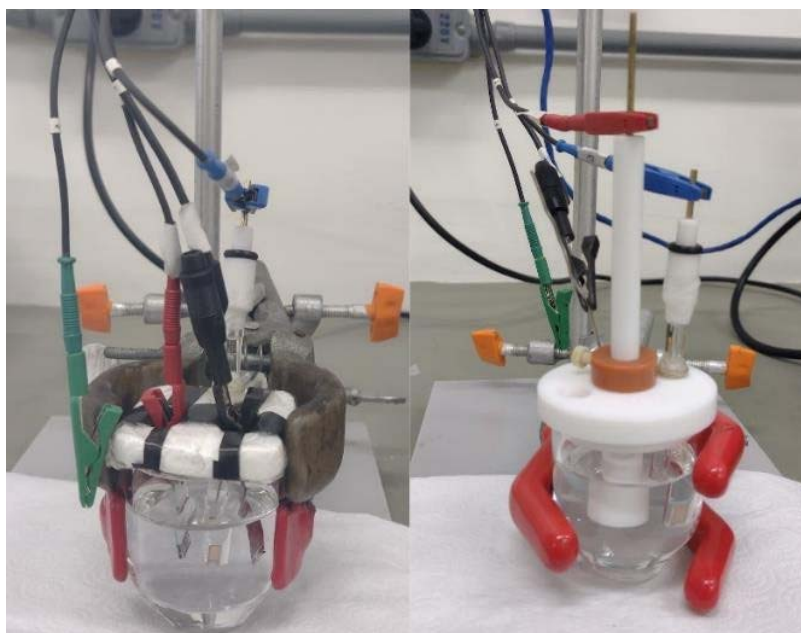


Fonte: produzido pelo autor

5.8 Medidas com o eletrodo de carbono vítreo

Para fins de comparação do tipo de eletrodo de trabalho utilizados, escolheu-se utilizar o parâmetro que se ajustou até o momento e avaliou-se a reação de eletrooxidação do glicerol, empregando um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com o catalisador Ni/N-CNT. Devido a área geométrica do eletrodo GCE ser menor que a do eletrodo de ITO, o contra eletrodo usado nesse sistema foi um fio de platina, ao invés de uma placa de platina. As imagens fotográficas dos dois sistemas eletroquímicos são apresentados na Figura 26.

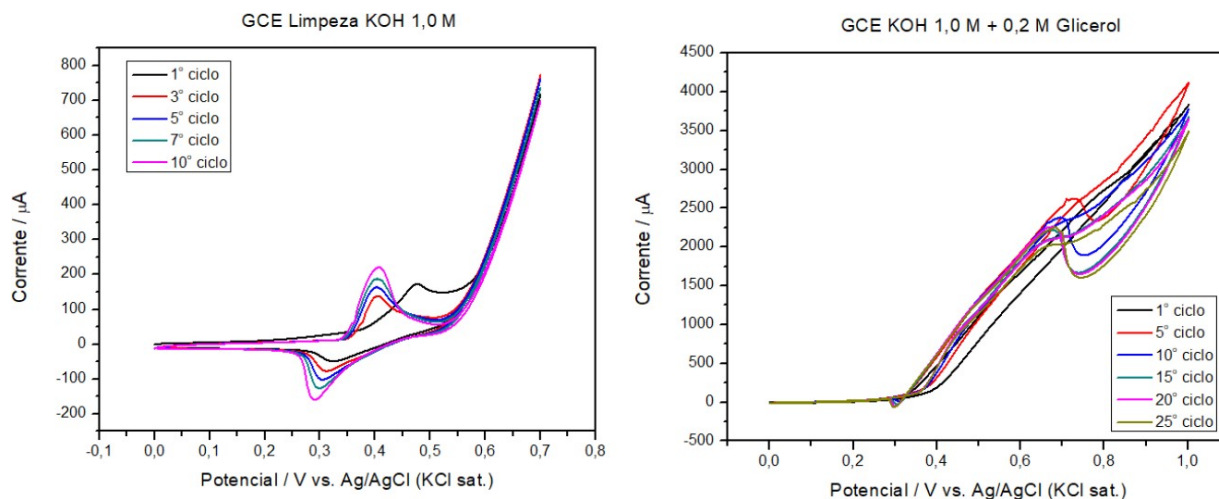
Figura 26. Imagem fotográfica do sistema de células eletroquímicas utilizando o eletrodo de trabalho de ITO, à esquerda, e GCE, à direita.



Fonte: produzido pelo autor

Na Figura 27 são apresentados os voltamogramas obtidos durante a limpeza, à esquerda, e no estudo da reação de eletrooxidação do glicerol, à direita, utilizando o eletrodo de GCE. Pode-se verificar um pico anódico e catódico mais definido do que aqueles apresentados nos voltamogramas de limpeza com o eletrodo de ITO. A corrente gerada de 0,2 mA foi inferior à algumas medidas do ITO. Deve-se levar em consideração também de que foram depositados apenas 5 μL do filme de Ni/N-CNT no GCE, frente aos 55 μL do filme sobre o substrato com ITO. Ou seja, apesar de haver uma menor quantidade de catalisador, o GCE exibiu um melhor desempenho eletroquímico do que o ITO frente a GOR. Além disso, foi observado que a oxidação iniciou em um potencial mais baixo (0,34 V) do que quando utilizado o eletrodo de ITO, sendo os picos anódico e catódico próximos a 0,40 V e 0,30 V, respectivamente.

Figura 27. Voltamogramas cíclicos obtidos durante a limpeza eletroquímica do eletrodo de GCE modificado com Ni/N-CNT (esquerda) e durante a reação de eletrooxidação do glicerol (direita). Condições eletroquímicas: eletrólito suporte para limpeza: KOH 1,0 mol L⁻¹; eletrólito suporte para reação: KOH 1,0 mol L⁻¹ e glicerol 0,2 mol L⁻¹.



Fonte: produzido pelo autor

Para as medidas da reação com glicerol utilizando o GCE, o início do processo de oxidação se deu em cerca de 0,35 V e o pico anódico apareceu entre 0,60 e 0,70 V. Conforme o aumento no número de ciclos, houve um deslocamento deste pico para potenciais mais baixos, assim como houve diminuição da corrente.

Uma outra diferença em relação ao eletrodo de ITO, é que o GCE apresentou um pico de redução em cerca de 0,30 V bem pouco intenso. De acordo com o mecanismo proposto por Fleischmann, o aparecimento deste pico pode ser atribuído à regeneração da espécie $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que não foi detectado quando a reação foi estudada utilizando o eletrodo de ITO.

Na Tabela 2 a seguir, temos um resumo das informações acerca dos valores de potencial e corrente para as medidas de eletrooxidação do glicerol com o uso do eletrodo de trabalho GCE (Figura 27) e do ITO (Figura 23), levando em consideração o último ciclo e a concentração de 0,2 mol L⁻¹.

Tabela 2. Valores das medidas eletroquímicas dos voltamogramas obtidos pela reação de oxidação do glicerol na presença do eletrodo de trabalho GCE e do ITO.

WE	Potencial de início da reação de oxidação (V)	Potencial no pico anódico (V)	Corrente gerada no pico anódico (mA)	Potencial no pico catódico (V)	Corrente gerada no pico catódico (mA)
CE	0,36	0,65	~2,0	0,3	~0,1
ITO	0,40	0,55	~1,5	-	-

Avaliando estes dados, nota-se que o GCE apresentou um melhor desempenho eletroquímico do que o ITO, uma vez que obteve resposta em potenciais mais baixos e mostrou uma boa geração de corrente.

No trabalho de Lin *et. al*⁷⁴, onde os autores utilizaram nanopartículas de níquel sobre um substrato com ITO para a eletrooxidação do glicerol. Nas suas medidas eletroquímicas, os autores obtiveram o início do processo de oxidação do glicerol em 0,45 V, onde no pico anódico a corrente atingida foi de aproximadamente 1,2 mA, em um potencial de 0,70 V. Sendo assim, os resultados do substrato com ITO com a deposição do catalisador de Ni/N-CNT foram melhores do que o dos autores. Já para o trabalho de Wang *et.al*⁷⁷ que utilizaram o GCE como WE, obtiveram o início do processo de oxidação em cerca de 0,35 V, onde não apresentaram um pico de oxidação definido, sendo que a corrente atingiu seu valor máximo de 2,5 mA em 0,8 V. Os autores Sivasakthi e Sangaranarayanan⁴⁴ que também utilizaram partículas de níquel, não obtiveram um pico de oxidação para o glicerol definido, sendo o início da reação de oxidação no potencial de 0,40 V, atingindo uma corrente máxima de 4,5 mA quando o potencial era de 0,55 V. Dessa forma, pode-se dizer que os voltamogramas obtidos com o GCE modificado com o Ni/N-CNT mostraram um melhor desempenho eletroquímico do que os artigos comentados.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho sintetizou um catalisador de níquel suportado em nanotubos de carbono funcionalizados com nitrogênio. A partir dos estudos de caracterização efetuados, foi confirmada a síntese de um material contendo nanopartículas de níquel metálicas e hidróxido de níquel dispersas sobre o suporte de nanotubos de carbono. As análises de XDR e FTIR mostraram a presença de níquel metálico, porém as espécies de Ni(OH)_2 , podem ser confirmadas pela análise de TGA. As análises de microscopia permitiram uma visualização da morfologia do material, onde foi possível observar aglomerados de nanopartículas esféricas de níquel com aproximadamente 200 nm de diâmetro sobre a estrutura dos nanotubos, que por sua vez, apresentaram um diâmetro externo de 30 nm.

O estudo da estabilidade dos filmes sobre ITO mostrou que o tratamento térmico aprimorou sua deposição e aderência sobre o substrato quando comparados àqueles não tratados nessas condições de temperatura.

A voltametria cíclica, por sua vez, trouxe informações acerca dos processos redox envolvidos nas partículas metálicas de níquel no catalisador e na reação de oxidação do glicerol. Pode-se concluir que o uso de uma concentração superior a $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol em um eletrólito suporte de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ compromete o desempenho da reação de eletrooxidação do glicerol, uma vez que o pico de oxidação deixa de estar presente nessas condições.

Os estudos realizados utilizando um maior número de ciclos durante a GOR mostrou que a corrente sofreu uma queda significativa, devido ao lixiviamento do filme na solução, e também indicando o bloqueio dos sítios ativos do catalisador a medida que o número de ciclos aumentava. Já a variação da velocidade de varredura apontou que o perfil voltamétrico da GOR não sofre alterações significativas, apontando para um processo de adsorção de espécies ao substrato.

Ainda, as medidas efetuadas utilizando um eletrodo de trabalho de GCE apontaram que esse eletrodo apresentou um maior desempenho eletroquímico comparado com a utilização do eletrodo de trabalho de ITO. Embora o eletrodo de GCE tenha uma área geométrica menor do que a utilizada pelo ITO e consequentemente uma menor quantidade de catalisador sobre sua superfície, este ainda assim, obteve resposta em menores valores de potencial e atingiu correntes semelhantes às do ITO.

7 REFERÊNCIAS

- 1 OLABI, Abdul Ghani.; WILBERFORCE, Tabbi; ABDELKAREEM, Mohammad Ali. Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. *Energy*, vol. 214, p. 118955, 2021. DOI 10.1016/j.energy.2020.118955.
- 2 ZAKARIA, Khalid; MCKAY, Matthew; THIMMAPPA, Ravikumar; HASAN, Maksudul; MAMLOUK, Mohamed; SCOTT, Keith. Direct Glycerol Fuel Cells: Comparison with Direct Methanol and Ethanol Fuel Cells. *ChemElectroChem*, vol. 6, n. 9, p. 2578–2585, 2 May 2019. DOI 10.1002/celec.201900502.
- 3 CÂNDIDO, Alexsandro da Silva; EGUILUZE, Katlin Ivon Barrios; BANDA, Giancarlo 5 Richard Salazar. Desenvolvimento de catalisadores para oxidação de glicerol. 6 Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT - SERGIPE, vol. 7 1, n. 2, p. 45–60, 25 Feb. 2013. Disponível em: 8 <https://periodicos.set.edu.br/cadernoexatas/article/view/422/266> Acesso: 25 jun. 9 2022
- 4 ANTOLINI, Ermete. Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Media and Alkaline Direct 2 Glycerol Fuel Cells. *Catalysts*, vol. 9, n. 12, p. 980, 2019. DOI 10.3390/catal9120980.
- 5 HOUACHE, Mohamed S. E.; COSSAR, Emily; NTAIS, Spyridon; BARANOVA, Elena A. Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, vol. 375, p. 310–319, 2018. DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.08.089.
- 6 MESHRAM, Pratima; ABHILASH; PANDEY, Banshi Dhar. Advanced Review on Extraction of Nickel from Primary and Secondary Sources. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, vol. 40, n. 3, p. 157–193, 2019. DOI 10.1080/08827508.2018.1514300.
- 7 ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, vol. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. DOI 10.1590/S0100-40422013001000009.
- 8 ABDELKAREEM, Mohammad Ali; ELSAID, Khaled; WILBERFORCE, Tabbi; KAMIL, Mohammed; SAYED, Enas Taha; OLABI, A. Environmental aspects of fuel cells: A review. *Science of The Total Environment*, vol. 752, p. 141803, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.141803.
- 9 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. *Química Nova na Escola*, v. 15, p. 28–34, 2002. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc15/v15a06.pdf> Acesso em: 30 jul. 2022.
- 10 VOGEL, Arthur Israel. *Química Analítica Qualitativa*. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981

11 HREN, Maša; BOŽIČ, Mojca; FAKIN, Darinka; KLEINSCHKEK, Karin Stana; GORGIEVA, Selestina. Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels. **Sustainable Energy & Fuels**, vol. 5, no. 3, p. 604–637, 2021. DOI 10.1039/D0SE01373K.

12 KREWER, Ulrike; WEINZIERL, Christine; ZIV, Noga; DEKEL, Dario R. Impact of carbonation processes in anion exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, vol. 263, p. 433–446, 2018. DOI 10.1016/j.electacta.2017.12.093. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468617326531>. Accessed on: 30 Jul. 2022.

13 FELSEGHI, Raluca-Andreea; CARCADEA, Elena; RABOACA, Maria Simona; TRUFIN, Cătălin Nicolae; FILOTE, Constantin. Hydrogen Fuel Cell Technology for the Sustainable Future of Stationary Applications. **Energies**, vol. 12, no. 23, p. 4593, 2019. DOI 10.3390/en12234593.

14 ARAÚJO, Maria Fernanda Borges; OLIVEIRA, Saulo José Ramos de; BARROS, Gabriel Silva Meneses; MARQUES, Arthur Silvestre Rodrigues; ALVES, Diego Faro. HIDROGÊNIO: COMBUSTÍVEL DO FUTURO? **Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT - SERGIPE**, vol. 7, no. 1, p. 60–69, 2021.

15 YAHYA, N.; KAMARUDIN, S.K.; KARIM, N.A.; MASDAR, M.S.; LOH, K.S.; LIM, K.L. Durability and performance of direct glycerol fuel cell with palladium-aurum/vapor grown carbon nanofiber support. *Energy Conversion and Management*, vol. 188, p. 120–130, 2019. DOI 10.1016/j.enconman.2019.02.087.

16 ZHENG, Yun; WAN, Xiaojuan; CHENG, Xin; CHENG, Kun; DAI, Zhengfei; LIU, Zhihong. Advanced Catalytic Materials for Ethanol Oxidation in Direct Ethanol Fuel Cells. *Catalysts*, vol. 10, no. 2, p. 166, Feb. 2020. DOI 10.3390/catal10020166.

17 AZAM, Amin.; LEE, S.H.; MASDAR, M.S.; ZAINOODIN, A.M.; KAMARUDIN, S.K. Parametric study on direct ethanol fuel cell (DEFC) performance and fuel crossover. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 44, no. 16, p. 8566–8574, 2019. DOI 10.1016/j.ijhydene.2018.08.121.

18 SANGKHEAW, Ponkarnan; THERDTHIANWONG, Supaporn; THERDTHIANWONG, Apichai; WONGYAO, Nutthapon; YONGPRAPAT, Sarayut. Enhancement of anode performance for alkaline-acid direct glycerol fuel cells. *Renewable Energy*, vol. 161, p. 395–407, 2020. DOI 10.1016/j.renene.2020.07.069.

19 ELSAID, Khaled; ABDEL FATAH, Shereen; ABDEL ELABSIR, Ahmed Maher; HASSIBA, Raid J.; GHOURI, Zafar Khan; VECHOT, Luc. Direct alcohol fuel cells: Assessment of the fuel's safety and health aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 59, p. 30658–30668, 2021. DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.12.009.

20 TORREZAN, Guilherme Silva; POLAQUINI, Carlos Roberto; LIMA, Marcelo Freitas; REGASINI, Luis Octavio. Use of glycerol, waste glycerol from biodiesel production and other protic solvents in bioactive α,β -unsaturated ketones synthesis.

Sustainable Chemistry and Pharmacy, vol. 16, p. 100250, 2020. DOI 10.1016/j.scp.2020.100250.

21 Anuário Estatístico. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistic>. Acesso em 20 jun. 2022.

22 MONTEIRO, Marcos Roberto; KUGELMEIER, Cristie Luis; PINHEIRO, Rafael Sanaiotte; BATALHA, Mario Otávio; DA SILVA CÉSAR, Aldara. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 88, p. 109–122, 2018. DOI 10.1016/j.rser.2018.02.019.

23 CHANG, Raymond; THOMAN, John W. Jr. **PHYSICAL CHEMISTRY for the Chemical Sciences**. : University Science Books, p. 112. 2014.

24 HOUACHE, Mohamed S. E.; HUGHES, Kara; BARANOVA, Elena A. Study on catalyst selection for electrochemical valorization of glycerol. **Sustainable Energy & Fuels**, vol. 3, no. 8, p. 1892–1915, 2019. DOI 10.1039/C9SE00108E.

25 TALEBIAN-KIAKALAIEH, Amin; AMIN, Nor Aishah Saidina; RAJAEI, Kourosh; TARIGHI, Sara. Oxidation of bio-renewable glycerol to value-added chemicals through catalytic and electro-chemical processes. Applied Energy, vol. 230, p. 1347–1379, 2018. DOI 10.1016/j.apenergy.2018.09.006.

26 GUPTA, Nikita; GUPTA, Shipra Mital; SHARMA, S. K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. Carbon Letters, vol. 29, no. 5, p. 419–447, 2019. DOI 10.1007/s42823-019-00068-2.

27 RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, Dhananjaya. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. Materials Science and Engineering: B, vol. 268, p. 115095, 2021. DOI 10.1016/j.mseb.2021.115095.

28 CORAZZA, Marcela; SANTOS, Paula; SEGATELLI, Mariana; PEREIRA, Arnaldo; TARLEY, César. Avaliação de nanotubos de carbono funcionalizados visando o desenvolvimento de métodos de pré-concentração de íons metálicos e determinação por técnicas espectrométricas e eletroanalíticas. Química Nova, 2020. DOI 10.21577/0100-4042.20170583.

29 DUBEY, Rama; DUTTA, Dhiraj; SARKAR, Arpan; CHATTOPADHYAY, Pronobesh. Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. Nanoscale Advances, vol. 3, no. 20, p. 5722–5744, 2021. DOI 10.1039/D1NA00293G.

30 ESTEVES, Laura M.; OLIVEIRA, Hugo A.; PASSOS, Fabio B. Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 65, p. 1–12, 2018. DOI 10.1016/j.jiec.2018.04.012.

31 GÖDDE, Julian; MERKO, Mariia; XIA, Wei; MUHLER, Martin. Nickel nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanotubes are a highly active, selective and stable CO₂ methanation catalyst. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 54, p. 323–331, 2021. DOI 10.1016/j.jechem.2020.06.007.

32 SUN, Hongqi; KWAN, ChungKeat; SUVOROVA, Alexandra; ANG, Ha Ming; TADÉ, Moses O.; WANG, Shaobin. Catalytic oxidation of organic pollutants on pristine and surface nitrogen-modified carbon nanotubes with sulfate radicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 154–155, p. 134–141, 2014. DOI 10.1016/j.apcatb.2014.02.012.

33 RAJKUMAR, Chellakannu; THIRUMALRAJ, Balamurugan; CHEN, Shen-Ming; VEERAKUMAR, Pitchaimani; LIN, King-Chuen. Voltammetric determination of catechol and hydroquinone using nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes modified with nickel nanoparticles. *Microchimica Acta*, vol. 185, no. 8, p. 395, 2018. DOI 10.1007/s00604-018-2926-z.

34 HINOTSU, T.; JEYADEVAN, B.; CHINNASAMY, C. N.; SHINODA, K.; TOHJI, K. Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process. *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 11, p. 7477–7479, 2004. DOI 10.1063/1.1688534.

35 COUTO, Giselle G.; KLEIN, João J.; SCHREINER, Wido H.; MOSCA, Dante H.; DE OLIVEIRA, Adilson J.A.; ZARBIN, Aldo J.G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 311, no. 2, p. 461–468, 2007. DOI 10.1016/j.jcis.2007.03.045.

36 OH, Ah Hyun; PARK, Hye-Yeong; JUNG, Yeon-Gil; CHOI, Sung-Churl; AN, Gye Seok. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles of various size via the polyol method. *Ceramics International*, vol. 46, no. 8, p. 10723–10728, 2020. DOI 10.1016/j.ceramint.2020.01.080.

37 AMMAR, Souad; FIÉVET, Fernand. Polyol Synthesis: A Versatile Wet-Chemistry Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles. *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6, p. 1217, 2020. DOI 10.3390/nano10061217.

38 CARROLL, Kyler J.; REVELES, J. Ulises; SHULTZ, Michael D.; KHANNA, Shiv N.; CARPENTER, Everett E. Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol Method: An Experimental and Theoretical Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 6, p. 2656–2664, 2011. DOI 10.1021/jp1104196.

39 SUN, Yugang; YIN, Yadong; MAYERS, Brian T.; HERRICKS, Thurston; XIA, Younan. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, vol. 14, no. 11, p. 4736–4745, 2002. DOI 10.1021/cm020587b.

40 NEIVA, Eduardo Guilherme Cividini. **NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS DE GRAFENO COM NÍQUEL OU HIDRÓXIDO DE NÍQUEL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS E APLICAÇÃO EM BATERIAS, SENSORES E DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS**. 2016. 185 f. Tese

(Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016

41 SCHLÖGL, Robert. Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 54, no. 11, p. 3465–3520, 2015. DOI 10.1002/anie.201410738.

42 Merck | Brazil. <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>. Acesso em 04 de jul. 2022.

43 FERREIRA, Eduardo B.; JERKIEWICZ, Gregory. On the Electrochemical Reduction of β -Ni(OH)₂ to Metallic Nickel. *Electrocatalysis*, vol. 12, no. 2, p. 199–209, 2021. DOI 10.1007/s12678-021-00643-0.

44 SIVASAKTHI, P.; SANGARANARAYANAN, M. V. Pulse electrodeposited nickel with structure directing agents as an electrocatalyst for oxidation of glycerol. *New Journal of Chemistry*, vol. 43, no. 21, p. 8352–8362, 2019. DOI 10.1039/C9NJ01351B.

45 OLIVEIRA, V. L.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; OLIVI, P.; KOKOH, K. B.; TREMILIOSI-FILHO, G. Kinetic Investigations of Glycerol Oxidation Reaction on Ni/C. *Electrocatalysis*, vol. 6, no. 5, p. 447–454, 2015. DOI 10.1007/s12678-015-0261-2.

46 VIDOTTI, Marcio; TORRESI, Roberto; TORRESI, Susana I. Córdoba de. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. *Química Nova*, vol. 33, no. 10, p. 2176–2186, 2010. DOI 10.1590/S0100-40422010001000030.

47 ASH, Baladev; NALAJALA, Venkata; POPURI, Ashok; SUBBAIAH, Tondepu; MINAKSHI, Manickam. Perspectives on Nickel Hydroxide Electrodes Suitable for Rechargeable Batteries: Electrolytic vs. Chemical Synthesis Routes. *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, p. 1878, 2020. DOI 10.3390/nano10091878.

48 ELGRISHI, Noémie; ROUNTREE, Kelley J.; MCCARTHY, Brian D.; ROUNTREE, Eric S.; EISENHART, Thomas T.; DEMPSEY, Jillian L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, vol. 95, no. 2, p. 197–206, 2018. DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00361.

49 SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*, 8a. São Paulo: Cengage Learning, 2006

50 BASSANI, Jean Carlos. Síntese e caracterização de hidróxido de níquel suportado em nanotubos de carbono funcionalizados com oxigênio para aplicação na eletroxidação do glicerol. 2022. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Química - Bacharelado, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022. Disponível em: https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/232831/TCC%20II%20-%20Jean%20Bassani_Assinado.pdf?sequence=1. Acesso em: 10 jun. 2022.

51 WINIARSKI, João Paulo; RAMPANELLI, Ricardo; BASSANI, Jean Carlos; MEZALIRA, Daniela Zambelli; JOST, Cristiane Luisa. Multi-walled carbon

nanotubes/nickel hydroxide composite applied as electrochemical sensor for folic acid (vitamin B9) in food samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, vol. 92, p. 103511, 2020. DOI 10.1016/j.jfca.2020.103511.

52 NEIVA, Eduardo G. C.; OLIVEIRA, Marcela M.; BERGAMINI, Márcio F.; MARCOLINO, Luiz H.; ZARBIN, Aldo J. G. One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, vol. 6, no. 1, p. 33806, 2016. DOI 10.1038/srep33806.

53 MOHAMED, Abd El-Moez A.; MOHAMED, Mohamed A. Carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and applications. *Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications*. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 21–32. DOI 10.1016/B978-0-12-819786-8.00002-5.

54 KWIECIŃSKA, Barbara; PUSZ, Sławomira; VALENTINE, Brett J. Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter. *International Journal of Coal Geology*, vol. 211, p. 103203, 2019. DOI 10.1016/j.coal.2019.05.010.

55 SEHGAL, Preeti; NARULA, Anudeep Kumar. Enhanced performance of porphyrin sensitized solar cell based on graphene quantum dots decorated photoanodes. **Optical Materials**, vol. 79, p. 435–445, 2018. DOI 10.1016/j.optmat.2018.04.005.

56 MERLE, Géraldine; WESSLING, Matthias; NIJMEIJER, Kitty. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*, vol. 377, no. 1–2, p. 1–35, 2011. DOI 10.1016/j.memsci.2011.04.043.

57 DA DALT, S.; ALVES, A.K.; BERGMANN, C.P. Photocatalytic degradation of methyl orange dye in water solutions in the presence of MWCNT/TiO₂ composites. *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 5, p. 1845–1850, 2013. DOI 10.1016/j.materresbull.2013.01.022.

58 MENG, Yuan; SU, Fenghua; CHEN, Yangzhi. Nickel/Multi-walled Carbon Nanotube Nanocomposite Synthesized in Supercritical Fluid as Efficient Lubricant Additive for Mineral Oil. *Tribology Letters*, vol. 66, no. 4, p. 134, 2018. DOI 10.1007/s11249-018-1088-9.

59 ATCHUDAN, Raji; PANDURANGAN, Arumugam; JOO, Jin. Effects of Nanofillers on the Thermo-Mechanical Properties and Chemical Resistivity of Epoxy Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 15, no. 6, p. 4255–4267, 2015. DOI 10.1166/jnn.2015.9706.

60 HOUACHE, Mohamed S. E.; HUGHES, Kara; AHMED, Abdulgadir; SAFARI, Reza; LIU, Hanshuo; BOTTON, Gianluigi A.; BARANOVA, Elena A. Electrochemical Valorization of Glycerol on Ni-Rich Bimetallic NiPd Nanoparticles: Insight into Product Selectivity Using in Situ Polarization Modulation Infrared-Reflection Absorption Spectroscopy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, no. 17, p. 14425–14434, 2019. DOI 10.1021/acssuschemeng.9b01070.

- 61 GHAITH, Mohamed E.; EL-NAGAR, Gumaa A.; ABD EL-MOGHNY, Muhammad G.; ALALAWY, Hafsa H.; EL-SHAKRE, Mohamed E.; EL-DEAB, Mohamed S. Electrocatalysis by design: Enhanced electro-oxidation of glycerol at NiOx nanoparticle modified 3D porous carbon felts. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 16, p. 9658–9668, 2020. DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.01.213.
- 62 ZHANG, Jun-Wei; LV, Xian-Wei; REN, Tie-Zhen; WANG, Zheng; BANDOSZ, Teresa J.; YUAN, Zhong-Yong. Engineering heterostructured Ni@Ni(OH)₂ core-shell nanomaterials for synergistically enhanced water electrolysis. *Green Energy & Environment*, p. S2468025720302442, 2020. DOI 10.1016/j.gee.2020.12.009
- 63 HALL, David S.; LOCKWOOD, David J.; POIRIER, Shawn; BOCK, Christina; MACDOUGALL, Barry R. Raman and Infrared Spectroscopy of α and β Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel. *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 25, p. 6771–6784, 2012. DOI 10.1021/jp303546r.
- 64 LI, Yanwei; HUANG, Renshu; JI, Jingcheng; YAO, Jinhuan; JIANG, Jiqiong; ZOU, Zhengguang. Facile preparation of α -Ni(OH)₂/graphene nanosheet composite as a cathode material for alkaline secondary batteries. *Ionics*, vol. 25, no. 10, p. 4787–4794, 2019. DOI 10.1007/s11581-019-03053-x.
- 65 MAO, Hui; CAO, Zhenqian; GUO, Xi; LIU, Meihong; SUN, Dayin; SUN, Zhijia; GE, Hao; ZHANG, Yu; SONG, Xi-Ming. Enhanced electrocatalytic performance for the oxidation of methanol by hierarchical NiS/Ni(OH)₂@polypyrrole/graphene oxide nanosheets. *Applied Surface Science*, vol. 471, p. 355–367, 2019. DOI 10.1016/j.apsusc.2018.11.188.
- 66 BANNOV, Alexander G.; POPOV, Maxim V.; KURMASHOV, Pavel B. Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 142, no. 1, p. 349–370, 2020. DOI 10.1007/s10973-020-09647-2.
- 67 AL-HAJRY, A.; UMAR, Ahmad; VASEEM, M.; AL-ASSIRI, M.S.; EL-TANTAWY, F.; BOUOUDINA, M.; AL-HENITI, S.; HAHN, Y.-B. Low-temperature growth and properties of flower-shaped - Ni(OH)₂ and NiO structures composed of thin nanosheets networks. *Superlattices and Microstructures*, vol. 44, no. 2, p. 216–222, 2008. DOI 10.1016/j.spmi.2008.04.008
- 68 YANG, Jirui; SHEN, Feng; QIU, Mo; QI, Xinhua. Catalytic dehydrochlorination of lindane by nitrogen-containing multiwalled carbon nanotubes (N-MWCNTs). *Science of The Total Environment*, vol. 621, p. 1445–1452, 2018. DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.10.084.
- 69 SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- 70 KUMAR, Anurag; KUMAR, Pawan; JOSHI, Chetan; MANCHANDA, Manvi; BOUKHERROUB, Rabah; JAIN, Suman L. Nickel Decorated on Phosphorous-Doped

Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Reduction of Nitrobenzenes. *Nanomaterials*, vol. 6, no. 4, p. 59, 2016. DOI 10.3390/nano6040059.

71 LEE, Choong-Jae; MIN, Kyung Deuk; HWANG, Byung-Uk; KIM, Jae-Ha; JUNG, Seung-Boo. The effect of pH on synthesizing Ni-decorated MWCNTs and its application for Sn-58Bi solder. *Current Applied Physics*, vol. 19, no. 11, p. 1182– 1186, 2019. DOI 10.1016/j.cap.2019.07.015.

72 ASKARI, Mohammad Bagher; SALARIZADEH, Parisa; SEIFI, Majid; ROZATI, Seyed Mohammad. Ni/NiO coated on multi-walled carbon nanotubes as a promising electrode for methanol electro-oxidation reaction in direct methanol fuel cell. *SolidState Sciences*, vol. 97, p. 106012, 2019. DOI10.1016/j.solidstatesciences.2019.106012.

73 VIEIRA, Maria Eduarda Martins; SILVA, Mariana Leite Simões e; OLIVEIRA, Luiz Fernando Cappa de; PERRONE, Ítalo Tuler; STEPHANI, Rodrigo. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos. *Research, Society and Development*, vol. 10, no. 10, p. e262101018622–e262101018622, 2021. DOI 10.33448/rsd-v10i10.18622.

74 LIN, Qiaohong; WEI, Yiming; LIU, Weitong; YU, Yanan; HU, Jingbo. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol and glycerol on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 42, no. 2, p. 1403–1411, 2017. DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.10.011.

75 BOTT-NETO, José L.; MARTINS, Thiago S.; MACHADO, Sérgio A. S.; TICIANELLI, Edson A. Electrocatalytic Oxidation of Methanol, Ethanol, and Glycerol on Ni(OH)₂ Nanoparticles Encapsulated with Poly[Ni(*salen*)] Film. **ACS Applied Materials & Interfaces**, vol. 11, no. 34, p. 30810–30818, 2019. DOI 10.1021/acsami.9b08441.

76 MORAES, Mauricio Carlos; JUNCO, Gustavo Garcia; MOREIRA, Thamyres Fernandes Messa; PINHEIRO, Christiano Jorge Gomes; OLIVI, Paulo; PROFETI, Demetrius; PROFETI, Luciene Paula Roberto. NiO-promoted Pt electrocatalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors for oxidation of glycerol in alkaline medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 1, p. 102922, 2019. DOI 10.1016/j.jece.2019.102922.

77 WANG, Hui; DING, Jieting; KANNAN, Palanisamy; SUBRAMANIAN, Palaniappan; JI, Shan. Nitrogen-doped mesoporous carbon nanosheet network entrapped nickel nanoparticles as an efficient catalyst for electro-oxidation of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 53, p. 28821–28835, 2020. DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.07.269.