



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

Brenda Koch

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM
NANOTUBOS DE CARBONO PARA ÂNODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
LÍQUIDO DIRETO**

Florianópolis

2024

Brenda Koch

Desenvolvimento de catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono para ânodo de células a combustível de líquido direto

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso Bacharelado em Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharela em Química.

Orientador(a): Profa. Daniela Zambelli Mezalira, Dra.

Florianópolis

2024

Koch, Brenda

Desenvolvimento de catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono para ânodo de células a combustível de líquido direto / Brenda Koch ; orientadora, Daniela Zambelli Mezalira, 2024.

62 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

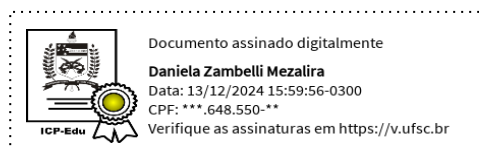
1. Química - Bacharelado. 2. células a combustível. 3. eletro-oxidação do glicerol. 4. eletrocatalisadores de níquel. 5. nanotubos de carbono. I. Mezalira, Daniela Zambelli. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. III. Título.

Brenda Koch

Desenvolvimento de catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono para ânodo de células a combustível de líquido direto

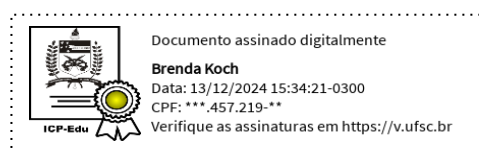
Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharela em Química e aprovado em sua forma final pelo Curso Bacharelado em Química.

Florianópolis, 06 de dezembro de 2024.



Profa. Daniela Zambelli Mezalira, Dra.

Orientador(a)



Brenda Koch

Discente

Florianópolis, 2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha profunda gratidão à minha família, que sempre esteve ao meu lado ao longo da minha jornada acadêmica. Sem vocês, nada disso seria possível.

Aos meus amigos, que compartilharam comigo momentos de desafio e conquista e tornaram toda essa experiência mais leve. Vou guardar para sempre no meu coração todos os experimentos de laboratório que não deram certo e listas de exercício impossíveis de serem feitas que compartilhamos. Obrigada também a aqueles que se sempre estiveram presentes, mesmo com a distância.

À minha orientadora, quero agradecer de coração por ser a melhor orientadora que eu poderia ter. Muito obrigada por ter acreditado em mim, ter me incentivado tanto durante essa jornada, e, principalmente, por ter me aturado reclamando constantemente. Serei para sempre grata por toda a influência positiva que você trouxe para a minha vida, espero que essa colaboração dure muitos anos ainda.

Ao LaSiNC, meu grupo de pesquisa, agradeço por toda a colaboração durante todo esse tempo, esse trabalho não teria sido possível sem a ajuda de vocês. Obrigada não apenas por todo o conhecimento compartilhado e o apoio acadêmico, mas também pela companhia e pelas risadas diárias. Definitivamente não poderia ter pedido por um grupo de pesquisa melhor que esse, mesmo que vocês façam um café forte demais para o meu gosto.

Agradeço também aos laboratórios e técnicos que me prestaram suporte na realização de análises que fundamentaram este trabalho. Seu profissionalismo e dedicação foram essenciais para a obtenção dos resultados apresentados.

Por fim, à Universidade Federal de Santa Catarina e aos órgãos de fomento CNPq e CAPES, pela oportunidade de realizar este trabalho e pelo suporte financeiro e institucional que contribuíram imensamente para minha formação acadêmica e profissional.

RESUMO

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de catalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono, visando investigar suas características e desempenho eletroquímico na reação de eletro-oxidação do glicerol, com potencial aplicação em células a combustível alcalinas para a geração de energia limpa e sustentável. As reações de eletro-oxidação do glicerol destacam-se como uma alternativa promissora nesse cenário, uma vez que o glicerol, sendo um combustível renovável, permite não apenas a geração sustentável de energia elétrica, mas também a obtenção de subprodutos com alto valor agregado. A utilização de metais não nobres, como o níquel, é especialmente relevante, devido à sua reconhecida atividade catalítica na oxidação de álcoois e ao entendimento crescente acerca de seus mecanismos de atuação. Paralelamente, o emprego de nanotubos de carbono como suporte catalítico contribui para melhorar a condutividade elétrica e aumentar a área superficial, resultando em um desempenho eletroquímico mais eficiente. A síntese dos catalisadores foi realizada por meio do método poliol modificado, empregando etilenoglicol exclusivamente como agente passivante e redutor, ou em combinação com polivinilpirrolidona e borohidreto de sódio. A caracterização dos materiais incluiu técnicas de difração de raios X, espectroscopia de absorção atômica, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, além de espectroscopia Raman. Esses estudos confirmaram a inserção bem-sucedida do metal no suporte de nanotubos de carbono. A avaliação do desempenho eletroquímico dos catalisadores foi conduzida por meio de voltametria cíclica e cronoamperometria em sistemas de meia-célula. Os resultados obtidos mostraram que os catalisadores desenvolvidos atenderam aos objetivos propostos, com destaque para o Ni/NTC, que apresentou a melhor resposta eletrocatalítica, demonstrando potencial promissor para aplicação futura em células a combustível de glicerol direto.

Palavras-chave: Células a combustível; eletrocatalisadores de níquel; nanotubos de carbono; eletro-oxidação do glicerol.

ABSTRACT

This work proposes the development of nickel catalysts supported on carbon nanotubes, aiming to investigate their characteristics and electrochemical performance in the glycerol electro-oxidation reaction, with potential application in alkaline fuel cells for clean and sustainable energy generation. Glycerol electro-oxidation reactions stand out as a promising alternative in this context, since glycerol, as a renewable fuel, not only enables sustainable electrical energy production but also provides high-value-added byproducts. The use of non-noble metals, such as nickel, is particularly relevant due to their recognized catalytic activity in alcohol oxidation and the growing understanding of their operating mechanisms. In parallel, employing carbon nanotubes as a catalytic support helps enhance electrical conductivity and increase surface area, resulting in improved electrochemical performance. The catalysts were synthesized via a modified polyol method, using ethylene glycol exclusively as a passivating and reducing agent, or in combination with polyvinylpyrrolidone and sodium borohydride. Characterization of the materials included X-ray diffraction, atomic absorption spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning and transmission electron microscopy, as well as Raman spectroscopy. These studies confirmed the successful insertion of the metal into the carbon nanotube support. The electrochemical performance of the catalysts was evaluated using cyclic voltammetry and chronoamperometry in half-cell systems. The results obtained showed that the developed catalysts met the proposed objectives, with particular emphasis on Ni/NTC, which exhibited the best electrocatalytic response, demonstrating promising potential for future application in direct glycerol fuel cells.

Keywords: Fuel cells; nickel electrocatalysts; carbon nanotubes; glycerol electro-oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática geral de uma célula a combustível.	16
Figura 2 – Produtos da oxidação parcial do glicerol.....	19
Figura 3 – Representação do Diagrama de Bode	21
Figura 4 – Perfis voltamétricos dos pares redox das espécies α e β -Ni(OH) ₂	22
Figura 5 – Perfil voltamétrico obtido para a reação de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino, utilizando um eletrodo de níquel.....	23
Figura 6 – Representação dos CNTs de parede simples (A) e de paredes múltiplas (B)	25
Figura 7 – Representação de uma célula eletroquímica de três eletrodos.....	28
Figura 8 – Representação esquemática da síntese dos eletrocatalisadores de níquel.	31
Figura 9 – Imagem fotográfica da célula de três eletrodos utilizada nas medidas eletroquímicas	33
Figura 10 – Representação esquemática do preparo do eletrodo modificado	34
Figura 11 – Difractogramas dos eletrocatalisadores Ni/NTC (linha vermelha) e Ni/NTC-PVP (linha azul) e seu suporte catalítico NTC (linha preta).	36
Figura 12 – Espectros de Raman dos eletrocatalisadores Ni/NTC (linha vermelha) e Ni/NTC-PVP (linha azul) e seu suporte catalítico NTC (linha preta).....	37
Figura 13 – (A) Curvas de TGA para os eletrocatalisadores Ni/NTC (linha vermelha) e Ni/NTC-PVP (linha azul) e seu suporte catalítico NTC (linha preta); (B) Curvas de DTG dos respectivos materiais	39
Figura 14 – Imagens de TEM dos eletrocatalisadores Ni/NTC (A e B) e Ni/NTC-PVP (C e D).....	41
Figura 15 – Imagens de SEM do suporte catalítico (A) e dos dos eletrocatalisadores Ni/NTC (B) e Ni/NTC-PVP (C).....	42
Figura 16 – Imagens de SEM do suporte catalítico (A e B) e dos eletrocatalisadores Ni/NTC (C e D) e Ni/NTC-PVP (E e F), com e sem o uso do Detector de Elétrons Retroespalhados	43
Figura 17 – Voltamogramas (50° ciclo) da ativação dos eletrodos modificados com os eletrocatalisadores de Ni em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ : Ni/NTC (linha vermelha) e Ni/NTC-PVP (linha azul).....	44

Figura 18 – Voltamogramas de voltametria de varredura linear dos eletrodos modificados com os electrocatalisadores de Ni em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , antes e depois da ativação do material: Ni/NTC (A) e Ni/NTC-PVP (B).....	45
Figura 19 – Voltamogramas da reação de oxidação do glicerol variando a concentração do álcool em 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mol L ⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L ⁻¹), utilizando o catalisador Ni/NTC	46
Figura 20 – Voltamogramas (100° ciclo) da reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L ⁻¹) na presença de: GCE sem modificação (linha lilás); NTC (linha preta); Ni/NTC (linha vermelha); Ni/ NTC-PVP (linha azul) ..	48
Figura 21 – Voltamogramas (100° ciclo) da reação de eletro-oxidação de diferentes álcoois na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L ⁻¹) na presença do material Ni/NTC: glicerol (linha vermelha); etanol (linha azul); metanol (linha amarela)	49
Figura 22 – Voltamogramas das cronoamperometrias em glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L ⁻¹) durante 2h no potencial fixo de 0,5 V: Ni/NTC (linha vermelha); Ni/NTC-PVP (linha azul).....	50
Figura 23 – Voltamogramas da reação de oxidação do glicerol 0,1 mol L ⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L ⁻¹) durante 2000 ciclos reacionais para o Ni/NTC	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de I_D/I_G obtidos para os materiais através do espectro de Raman.....	38
Tabela 2 – Valores percentuais de níquel obtidos por TGA e AAS	40
Tabela 3 – Valores da área eletroquimicamente ativa (ECSA) obtidos para os materiais de níquel sintetizados	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectroscopia de absorção atômica (do inglês <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>)
ADAFCS	Células a combustível alcalinas de álcool direto (do inglês <i>Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells</i>)
ADLFCs	Células a combustível alcalinas de líquido direto (do inglês <i>Alkaline Direct Liquid Fuel Cells</i>)
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BEI	Detector de elétrons retroespalhados (do inglês <i>Backscattered Electron Image</i>)
CA	Cronoamperometria
CE	Contra eletrodo (do inglês, <i>counter electrode</i>)
CNTs	Nanotubos de carbono (do inglês <i>Carbon Nanotubes</i>)
CV	Voltametria cíclica (do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i>)
DLFCs	Células a combustível de líquido direto (do inglês <i>Direct Liquid Fuel Cells</i>)
DTG	Derivada termogravimétrica
ECSA	Área eletroquimicamente ativa (do inglês <i>Electrochemical Active Surface</i>)
FCs	Células a combustível (do inglês <i>Fuel Cells</i>)
GCE	Eletrodo de carbono vítreo (do inglês <i>Glassy Carbon Electrode</i>)
LSV	Voltametria de varredura linear (do inglês <i>Linear Sweep Voltammetry</i>)
MWCNTs	Nanotubos de carbono de parede múltipla (do inglês <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>)
PVP	Polivinilpirrolidona
RE	Eletrodo de referência (do inglês <i>Reference Electrode</i>)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SWCNTs	Nanotubos de carbono de parede simples (do inglês <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)

WE	Eletrodo de trabalho (do inglês <i>Working Electrode</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Difração de raios X (do inglês <i>X-Ray Diffraction</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	16
2.2	GLICEROL.....	18
2.3	ELETROCATALISADORES DE NÍQUEL	20
2.4	NANOTUBOS DE CARBONO	24
2.5	O MÉTODO POLIOL.....	25
2.6	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	27
3	OBJETIVOS.....	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	30
4.2	SÍNTESE DOS CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO.....	30
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO	31
4.4	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	36
5.1.1	Difração de raios X.....	36
5.1.2	Espectroscopia Raman	37
5.1.3	Análise termogravimétrica	38
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	40
5.2	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	43
5.2.1	Ativação eletroquímica dos materiais.....	43
5.2.2	Variação da concentração de glicerol.....	46
5.2.3	Reações de eletro-oxidação do glicerol.....	47
5.2.4	Estabilidade dos materiais	49
6	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	55
	ANEXO A – FICHA TÉCNICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	62

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, frente as crises climáticas e ambientais causadas pelo uso excessivo de combustíveis fósseis, a busca por fontes alternativas e renováveis de energia tem sido alvo de diversas pesquisas. Embora já tenhamos acesso à energia proveniente de fontes renováveis, muitas delas são dependentes de fatores que não podem ser controlados, como as condições climáticas, gerando impactos negativos na sua produção. Dentro desse contexto, as células a combustível representam uma tecnologia emergente para a geração de energia limpa, eficiente e sustentável.

Entre os combustíveis cotados para a aplicação em células a combustível, o glicerol destaca-se como uma opção promissora. A crescente produção mundial de biodiesel traz consigo um excedente de glicerol superior à sua demanda, o tornando um combustível abundante, barato e sustentável. O processo de eletro-oxidação do glicerol é extremamente vantajoso, uma vez que quando em meio alcalino, resulta não apenas na geração de energia, mas também de subprodutos que possuem alto valor comercial. Portanto, há um desafio em desenvolver catalisadores eficientes e economicamente viáveis para esses sistemas.

Diversos estudos têm explorado a aplicação de catalisadores contendo níquel na oxidação de álcoois. Sua alta estabilidade em meio alcalino e boa resposta eletrocatalítica, além de ser barato e acessível, fazem do níquel uma alternativa viável frente aos catalisadores de metais nobres. Além disso, o uso de nanotubos de carbono como suporte catalítico contribui para um aumento da área superficial e condutividade elétrica do material, aprimorando sua atividade eletrocatalítica.

Dessa forma, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de catalisadores de níquel suportado em nanotubos de carbono, visando estudar suas características e o seu desempenho eletroquímico em reação de eletro-oxidação do glicerol, com potencial aplicação em células a combustível de meio alcalino. O preparo do material foi realizado através do método poliol modificado, empregando exclusivamente etilenoglicol como agente passivante e redutor, ou em combinação com polivinilpirrolidona e borohidreto de sódio. A caracterização destes materiais foi realizada através de técnicas como difração de raios X, espectroscopia de absorção atômica, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e espectroscopia Raman. O desempenho dos catalisadores foi avaliado

- 1 por estudos eletroquímicos, por meio de testes eletroquímicos, incluindo voltametria
- 2 cíclica e cronoamperometria, realizados em sistemas de meia-célula.

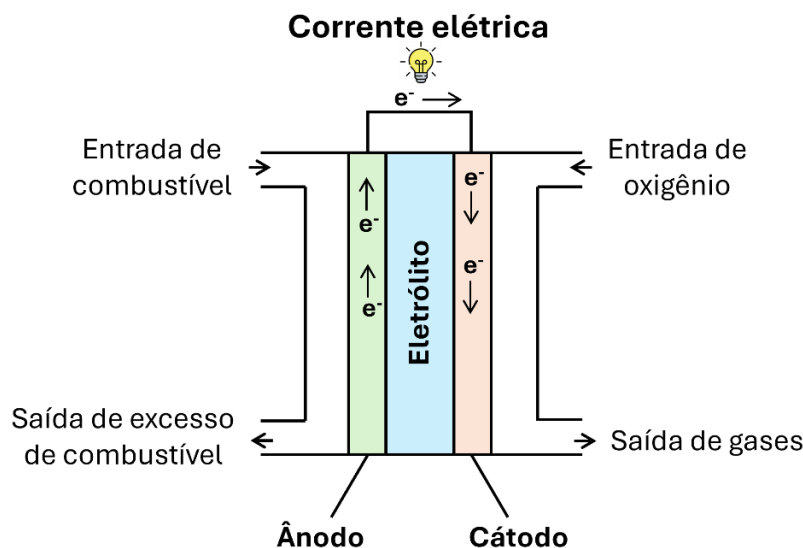
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível (FCs, do inglês *Fuel Cells*) são dispositivos capazes de converter a energia de reações químicas diretamente em energia elétrica de maneira espontânea, tendo chamado a atenção da comunidade científica devido à sua versatilidade e eficiência.¹ A alimentação desses dispositivos de forma contínua garante uma fonte constante de eletricidade, eliminando a necessidade de recarga elétrica, como ocorre com as baterias. Baseadas em princípios eletroquímicos, as FCs geram energia elétrica praticamente de forma isenta de emissões tóxicas. Dessa forma, esses dispositivos prometem ter implicações significativas no cenário de energias alternativas e sustentáveis.^{1,2}

De forma semelhante às células galvânicas, como pilhas e baterias, o funcionamento das FCs é baseado em um sistema eletroquímico composto por dois eletrodos e um eletrólito, formando o que é conhecido como célula unitária, ilustrada na Figura 1.

Figura 1. Representação esquemática geral de uma célula a combustível.



Fonte: Produzido pela autora.

No cátodo, ocorre a reação de redução do oxigênio proveniente da própria atmosfera, enquanto no ânodo ocorre a reação de oxidação do combustível a ser utilizado.²⁻⁴ Esse processo resulta na geração de elétrons e íons, provenientes do

1 tipo de combustível oxidado. Os elétrons passam para o cátodo através de um
2 circuito externo, gerando eletricidade. A transferência dos demais íons formados no
3 ânodo para o cátodo é feita através do eletrólito suporte que compõe a célula,
4 responsável pelo transporte de cargas dentro do sistema.^{2,5,6}

5 A distinção fundamental entre as FCs e as células galvânicas reside no fato
6 de que, nas FCs, os reagentes são armazenados externamente, permitindo uma
7 geração contínua de energia elétrica à medida que são introduzidos no sistema.²
8 Atualmente existem diversos tipos de FCs em desenvolvimento, cada uma com
9 características específicas determinadas pelo tipo de eletrólito utilizado, condições e
10 temperatura de operação e combustível utilizados, permitindo uma ampla gama de
11 aplicações.^{2,3}

12 As células a combustível de hidrogênio são reconhecidas como as mais
13 consolidadas e têm sido objeto da maioria dos estudos na área devido a sua alta
14 eficiência. Em adição, a reação tem como produtos apenas calor e água, eliminando
15 a possibilidade de envenenamento catalítico do dispositivo, além de não gerar gases
16 poluentes para a atmosfera.^{7,8} Contudo, o uso hidrogênio apresenta algumas
17 limitações relacionadas à sua utilização, armazenamento, segurança e transporte,
18 uma vez que demanda altas pressões para operação e possui riscos associados
19 com sua alta inflamabilidade, podendo até mesmo explodir quando em contato com
20 uma fonte de ignição.^{1,9}

21 Dessa forma, à medida que as pesquisas avançam várias alternativas de
22 combustíveis estão sendo exploradas, de maneira que as células a combustível de
23 líquido direto (DLFCs, do inglês *Direct Liquid Fuel Cells*) apresentam-se como uma
24 excelente substituta. Esses dispositivos podem ser alimentados por diversos tipos de
25 combustíveis líquidos, como álcoois, hidrocarbonetos, ácido fórmico, hidrazina e
26 borohidreto de sódio, cada um com suas vantagens e desvantagens.⁹

27 As células a combustível alcalinas de líquido direto (ADLFC, do inglês *Alkaline*
28 *Direct Liquid Fuel Cells*) destacam-se nesse contexto. Nesse design específico de
29 dispositivo, a utilização de eletrólitos básicos em oposição aos ácidos é considerada
30 extremamente vantajosa, uma vez que os íons OH^- livres em solução se deslocam
31 do cátodo para o ânodo, ou seja, no sentido contrário ao fluxo do álcool através do
32 eletrólito. Esse contrafluxo de cargas reduz o cruzamento do álcool devido ao
33 arrasto eletrosmótico, resultando em um aumento significativo do potencial de
34 circuito aberto. Além disso, a abundância de grupos hidroxila adsorvidos na

superfície do catalisador desempenha um papel importante diminuindo a susceptibilidade ao envenenamento por espécies carbonílica, favorecendo cinéticas mais rápidas para as reações de oxidação e redução, o que não acontece em eletrólitos ácidos.^{10,11} Dessa forma, a ADLFC mostra-se como uma opção muito eficiente, além de possibilitar o uso de materiais mais acessíveis como catalisador.^{1,3,8,12}

Dentre os combustíveis a serem considerados para aplicação nas ADLFCs, os álcoois se destacam por apresentar características vantajosas como fácil armazenamento e manuseio, alta densidade energética e alta disponibilidade, uma vez que são obtidos a partir da biomassa.¹ Os primeiros estudos envolvendo o metanol (4,82 kWh L⁻¹) se mostraram promissores, sendo expandidos para uma ampla variedade de álcoois como etanol (6,28 kWh L⁻¹), etilenoglicol (5,8 kWh L⁻¹) e glicerol (6,4 kWh L⁻¹).^{1,6,8,9}

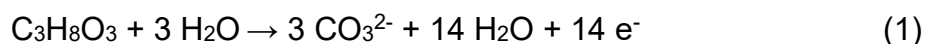
2.2 GLICEROL

O glicerol (1,2,3-propanotriol), conhecido comercialmente como glicerina, é um triálcool comumente encontrado em gorduras e óleos naturais na forma de ésteres graxos.¹³ Esse álcool é um subproduto proveniente de reações transesterificação de óleos e gorduras, que fazem parte do processo de produção de biodiesel. Estimam-se que a cada 10 kg de biodiesel que são produzidos, cerca de 1 kg de glicerol é formado, o que o torna um subproduto abundante e renovável.^{14,15} Dentro desta indústria, o Brasil destaca-se como um dos maiores produtores de biodiesel. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2022 a produção nacional de foi 6,3 milhões de m³ de biodiesel^{15,16} Contudo, essa crescente taxa de produção significa um aumento no excedente de glicerol, superando sua demanda e tornando-se um desafio para a sustentabilidade do biodiesel como fonte de energia renovável.^{13,14}

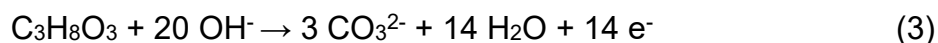
O glicerol apresenta características importantes, como alto ponto de ebulição (290 °C), miscibilidade com água e solventes orgânicos, alta viscosidade e baixa toxicidade, além de sua compatibilidade com diversos materiais, o que o tornam versátil para uma ampla gama de aplicações.^{13,17} Dessa forma, além de seu uso na indústria de cosméticos, farmacêutica e alimentícia, o glicerol tem potencial para ser utilizado em células a combustível alcalinas de álcool direto (ADAFs, do inglês

Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells) como uma opção de combustível acessível, sustentável e renovável.¹⁷

O funcionamento das células a combustível que utilizam glicerol como combustível consiste na reação de oxidação do álcool, no ânodo da célula (Equação 1), enquanto a reação de redução de oxigênio acontece no cátodo (Equação 2).¹⁷⁻¹⁹

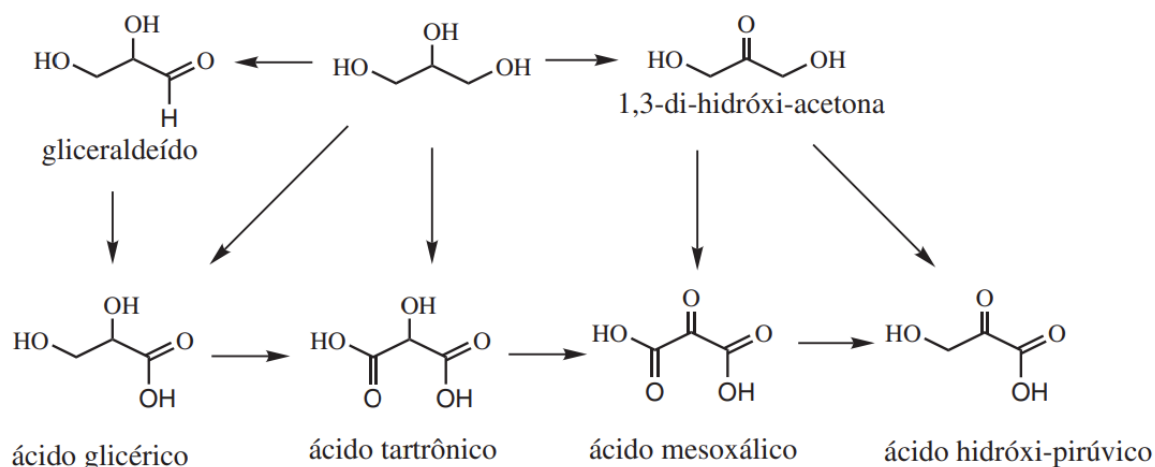


Este processo, quando em meio alcalino, tem seus parâmetros cinéticos aprimorados e possibilita a sua reação completa. A Equação 3 representa a oxidação completa do glicerol à carbonato, em meio alcalino.¹⁸



Nesse contexto, a eletro-oxidação do glicerol surge como uma técnica promissora com duplo benefício: a geração de energia elétrica e a produção de compostos químicos de alto valor agregado.¹⁸⁻²⁰ Alguns dos produtos formados, apresentados na Figura 2, incluem gliceraldeído, ácido glicérico, dihidróxiacetona, ácido tartônico e ácido fórmico. Esses compostos possuem aplicações relevantes em indústrias como a farmacêutica, de cosméticos, médica, de produtos químicos finos e alimentícia.²¹

Figura 2. Produtos da oxidação parcial do glicerol.



Fonte: Mota, da Silva e Gonçalves, 2009.²²

Embora a oxidação completa do glicerol seja bastante vantajosa, uma vez que gera 14 elétrons e água, é um processo bastante dificultoso de ser realizado em temperatura ambiente. A clivagem das ligações C-C demanda uma grande quantidade de energia, além da energia necessária para romper as ligações C-H e O-H. O tipo do catalisador empregado tem influência na seletividade das ligações que podem ser rompidas.^{23,24} Dependendo de como ocorre a quebra da ligação, alguns intermediários reacionais gerados podem provocar o envenenamento do catalisador, uma vez que bloqueiam os sítios ativos da superfície catalítica, diminuindo a cinética das reações.^{8,25,26} Dessa forma, a busca e desenvolvimento de eletrocatalisadores bem projetados torna-se essencial para o alcance de uma aplicação mais eficiente dos sistemas de células a combustível.^{20,24,27}

2.3 ELETROCATALISADORES DE NÍQUEL

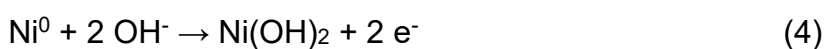
A catálise é um processo fundamental para acelerar reações químicas, sendo impulsionada pelo uso de um catalisador. Essa substância atua reduzindo a energia de ativação necessária para que a reação ocorra, aumentando assim a eficiência do processo sem afetar a composição final em equilíbrio do sistema. Dentro deste domínio, a catálise heterogênea é uma subcategoria onde o catalisador e os reagentes existem em diferentes fases, e pode ser utilizada em uma variedade de aplicações práticas.²⁸

A eletrocatalise é a base de funcionamento das ADAFCs, onde as reações de oxidação de álcoois e de redução do oxigênio são promovidas por materiais eletrocatalisadores. Atualmente, os catalisadores mais empregados na oxidação de álcoois são compostos por nanopartículas metálicas, provenientes de metais como platina, paládio e ouro.^{29,30} Contudo, a utilização desses metais nobres apresenta algumas limitações, principalmente devido sua baixa disponibilidade e alto preço, que encarecem o dispositivo como um todo.²⁹⁻³¹

A busca por eletrocatalisadores acessíveis e eficientes desencadeou uma série de estudos com possíveis substituintes para os metais nobres. Nesse contexto, os catalisadores à base de níquel destacam-se por sua alta eficácia, custo acessível e capacidade de anti-envenenamento. Além disso, ele possui alta estabilidade em meios de alta alcalinidade.³¹⁻³⁴ Os materiais à base de níquel possuem aplicações em uma variedade de campos, incluindo baterias, dispositivos eletrocrômicos,

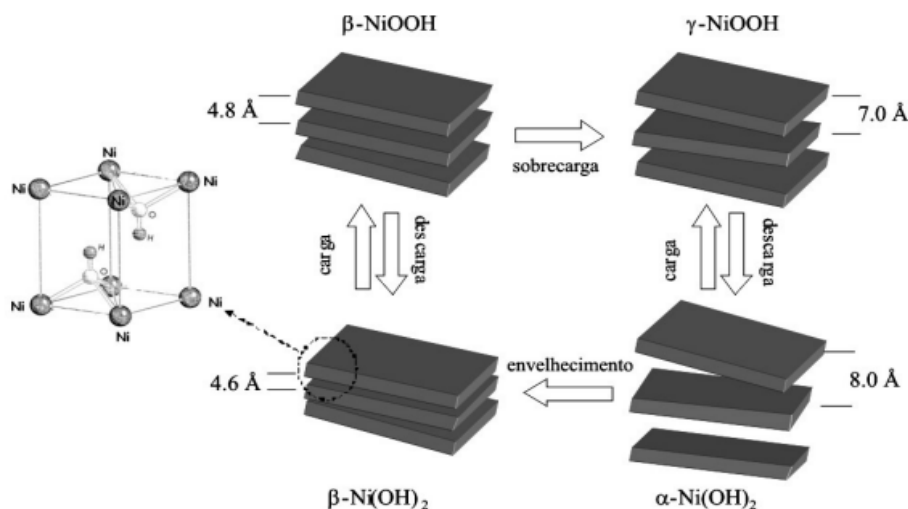
sensores, células a combustível e processos catalíticos.^{31,32,35} Essas propriedades quando aliadas à capacidade do níquel de atuar como catalisador em reações de oxidação de álcoois em ambientes alcalinos, colocam-no como um candidato a ser utilizado em células a combustível que utilizam o glicerol.³⁵

Quando em meio alcalino, sob condições de baixo potencial elétrico, o níquel metálico converte-se em hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Conforme se aumenta o potencial no eletrodo, essa substância evolui para o oxihidróxido de níquel (NiOOH), considerado o estado de oxidação mais elevado do níquel. Esses processos são descritos pelas Equações 4 e 5.^{32,33,36}



O hidróxido de níquel tem uma estrutura cristalina do tipo brucita, organizada em camadas lamelares. Esta estrutura apresenta variações tanto no estado oxidado quanto no reduzido, dependendo da organização dessas camadas. Existem basicamente dois polimorfos, conhecidos como α e β , que diferem na forma como as camadas estão empacotadas ao longo de seu eixo cristalográfico.^{37,38} O Diagrama de Bode, ilustrado na Figura 3, traz uma representação das diferentes conformações estruturais que o hidróxido de níquel pode alcançar durante um ciclo de reação em meio alcalino.³¹

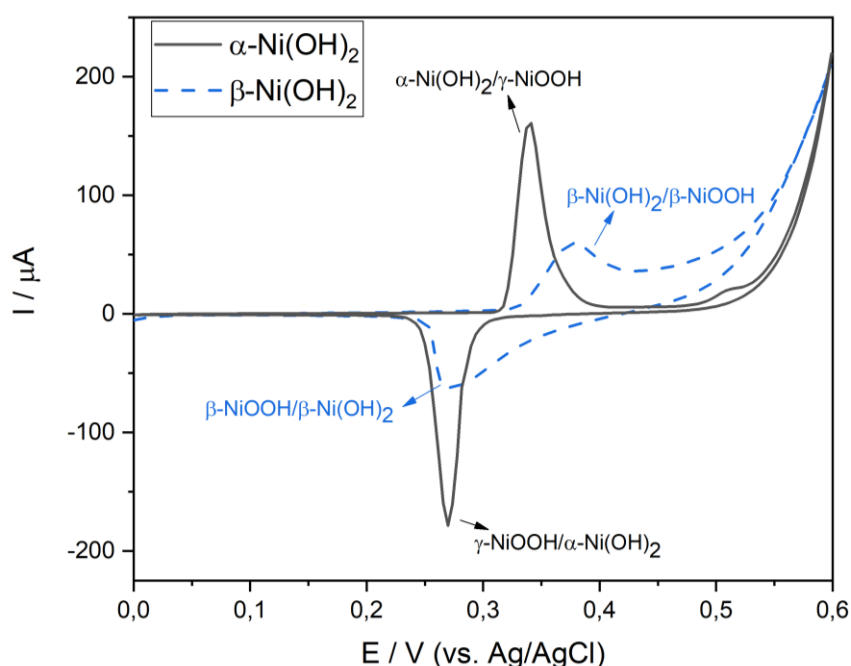
Figura 3. Representação do Diagrama de Bode.



Fonte: Vidotti, Torresi e Torresi, 2010.³⁸

A estrutura α é caracterizada por um arranjo mais desordenado e espaçado entre as camadas, com a presença de moléculas de água e ânions nos espaços intercalares, enquanto a estrutura β apresenta um empacotamento mais ordenado. Embora a forma α mostre propriedades eletroquímicas mais vantajosas, como maior capacidade de carga e troca iônica, ela não mantém sua estabilidade a longo prazo e acaba convertendo-se irreversivelmente para a forma β .^{37,38} A Figura 4 compara os perfis eletroquímicos relativos aos pares redox das espécies α e β -Ni(OH)₂ em meio alcalino, de acordo com o Diagrama de Bode.

Figura 4. Perfis voltamétricos dos pares redox das espécies α e β -Ni(OH)₂.



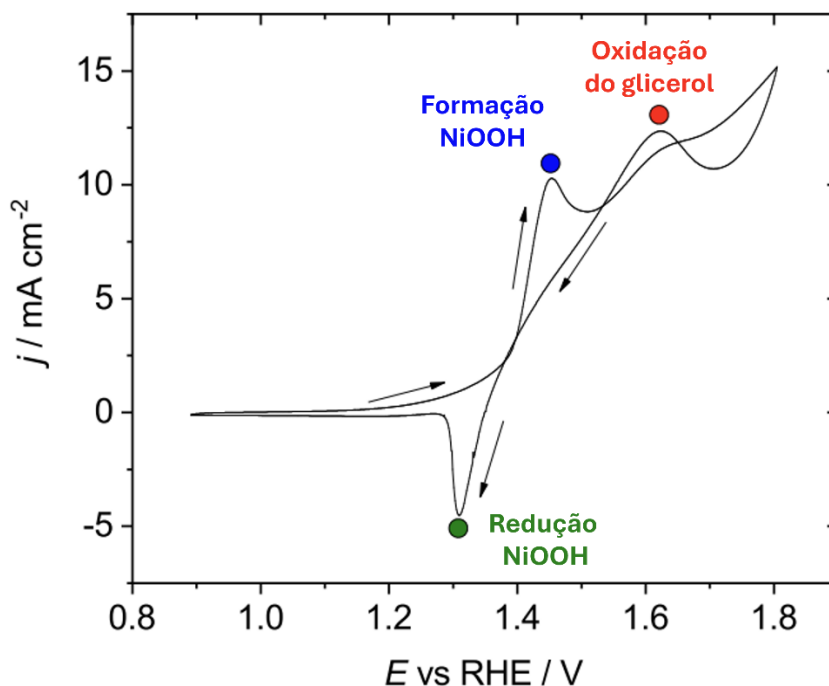
Fonte: Produzido pela autora.

É possível observar que os processos redox do par α -Ni(OH)₂/γ-NiOOH ocorrem em potenciais anódicos e catódicos mais baixos em comparação ao par β -Ni(OH)₂/β-NiOOH. Além disso, as fases α -Ni(OH)₂/γ-NiOOH apresentam correntes anódicas e catódicas mais intensas, atribuídas à sua maior capacidade de carga e às características estruturais distintas dessas espécies.³⁹

Em reações de eletro-oxidação de álcoois, o NiOOH atua como mediador de transferência de elétrons, facilitando o processo de oxidação.³⁵ A Figura 5 apresenta um dos resultados apresentados no trabalho de Borsbomm-Hanson⁴⁰, ilustrando o

perfil voltamétrico da reação de eletro-oxidação do glicerol, obtido através de estudos eletroquímicos em meio alcalino, utilizando um eletrodo de níquel.

Figura 5. Perfil voltamétrico obtido para a reação de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino, utilizando um eletrodo de níquel.



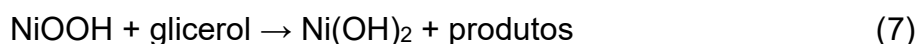
Fonte: Adaptado de Borsbomm-Hanson, 2016.⁴⁰

O mecanismo de transferência de elétrons nas reações de eletro-oxidação do glicerol pode acontecer de forma direta ou indireta. Em ambos os casos, o mecanismo de reação inicia com a oxidação da fase $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para NiOOH , que atua como a fase ativa para a oxidação do glicerol em eletrodos de níquel. No mecanismo direto (Equação 6), as moléculas de glicerol são adsorvidas na superfície do NiOOH , sofrem oxidação e, em seguida, são desorvidas para o meio, sem consumo de NiOOH , como é observado no voltamograma da Figura 5.^{31,40}



Na varredura reversa, são observados picos referentes à oxidação de intermediários reacionais gerados durante a oxidação do glicerol, bem com um pico catódico, atribuído a redução do NiOOH para a espécie $\text{Ni}(\text{OH})_2$.^{32–34}

No mecanismo de transferência indireta de elétrons, mais conhecido como Mecanismo de Fleischmann, o glicerol interage com as espécies de NiOOH, resultando na oxidação do glicerol e redução do NiOOH para Ni(OH)₂ acontecendo de forma simultânea, de acordo com a Equação 7.^{36,40}



Para que esses metais sejam aplicados de forma eficaz em estudos eletroquímicos, é essencial o uso de suportes catalíticos que contribuam para a eficiência e estabilidade dos materiais. A combinação do metal com o suporte catalítico pode potencializar o desempenho dos eletrocatalisadores, favorecendo a dispersão uniforme das partículas catalíticas e otimizando a eficiência das reações eletroquímicas.

2.4 NANOTUBOS DE CARBONO

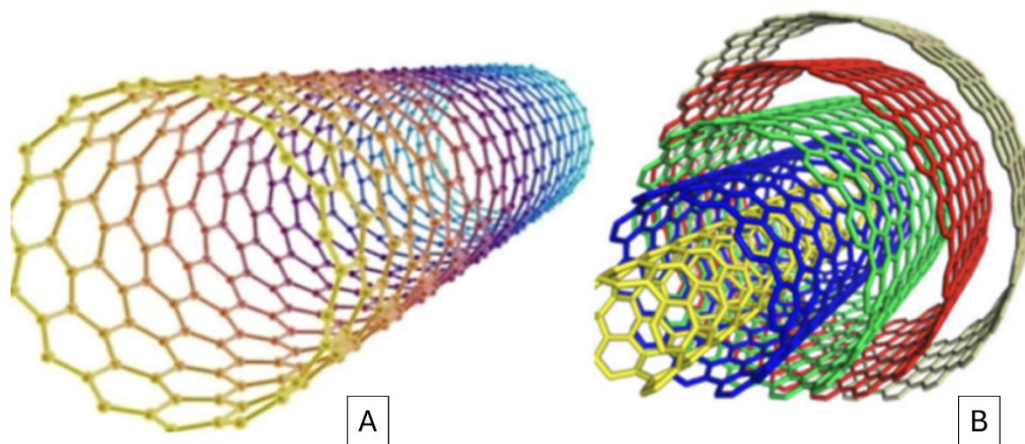
Atualmente, diversos estudos estão explorando o uso de materiais carbonáceos como suporte catalítico em reações de eletrocatalise. Essa abordagem visa aprimorar a atividade eletrocatalítica de catalisadores metálicos, através de um aumento de sua área superficial, dispersando homogeneamente o metal em sua superfície e reduzindo a quantidade metálica necessária nos catalisadores.^{41,42}

Os nanotubos de carbono (CNTs, do inglês *Carbon Nanotubes*) são materiais carbonáceos que vem ganhando destaque significativo nas últimas décadas, devido à sua estrutura única e excelentes propriedades elétricas, químicas e termodinâmicas.^{43,44} Desde os primeiros estudos conduzidos por Iijima, em 1991, os nanotubos de carbono sugeriram com a promessa de revolucionar o campo da nanotecnologia, com potencial aplicação em diversos setores, como farmacêutica, biomedicina e tecnologia.^{44,45}

De acordo com Norizan et. al.⁴⁴, os CNTs são compostos de átomos de carbono com hibridização sp², organizados em arranjos hexagonais e podem ser descritos como uma folha de grafeno enrolada, formando pequenos cilindros.⁴⁴ Esses materiais podem ser classificados como de parede simples (SWCNTs, do inglês *Single-Walled Carbon Nanotubes*), cuja estrutura contém apenas uma folha de grafeno, ou de parede múltipla (MWCNTs, do inglês *Multi-Walled Carbon*

Nanotubes), que conta com várias folhas de grafeno enroladas entre si.^{44,45} Ambas apresentam características distintas, e são obtidas através de diferentes metodologias de síntese.⁴⁶ A Figura 6 traz uma representação das formas estruturais descritas.

Figura 6. Representação dos nanotubos de carbono de parede simples (A) e de paredes múltiplas (B).



Fonte: Adaptado de Devi e Gill, 2021.⁴⁷

Além de possuírem propriedades metálicas e semicondutoras, os CNTs destacam-se por sua elevada área superficial, resistência mecânica e alta condutividade térmica e elétrica. Essas características possibilitam reações de transferência de elétrons mais eficientes, o que o tornam um material versátil para aplicações em diversas áreas, tais como nanoeletrônicos, nanosensores, materiais fotovoltaicos, e catalisadores.^{41,48,49}

2.5 O MÉTODO POLIOL

O uso de nanomateriais tem sido amplamente explorado em diversas aplicações, especialmente em células a combustível. A morfologia desses materiais em escala nanométrica, além da composição química e qualidade cristalina, desempenha um papel essencial na determinação de suas propriedades físico-químicas. Por isso, métodos sintéticos capazes de controlar com precisão os tamanhos, formas e estruturas das nanopartículas são indispensáveis para suas aplicações práticas.^{50,51}

Dentre os possíveis métodos que podem ser utilizados para a síntese de eletrocatalisadores de níquel, o método polioliol tem se destacado como uma

1 alternativa eficiente para o processo, em que poliálcoois, como o etilenoglicol, por
2 exemplo, atuam como solvente e agente redutor, convertendo precursores metálicos
3 em nanopartículas. Essa abordagem permite a produção de materiais bem
4 cristalizados, protegidos contra oxidação, e com tamanhos e morfologias
5 controlados, devido à alta temperatura de síntese, capacidade de coordenação e
6 viscosidade do meio. Esses fatores garantem a eficiência e precisão do método para
7 aplicações eletrocatalíticas.⁵⁰

8 Conforme descrito nos estudos de Neiva et al.⁵², a temperatura é um fator
9 crucial na síntese de nanopartículas de níquel pelo método poliol. Próximo ao ponto
10 de ebulição do álcool utilizado, ocorre a formação de aldeídos que reduzem os íons
11 metálicos, permitindo a obtenção de nanocompósitos de níquel metálico e material
12 carbonáceo. Em temperaturas mais baixas, o polialcool reage com íons acetato,
13 originando alcóxidos, que, ao interagir com a água presente no precursor metálico
14 hidratado, geram ânions hidroxila. Esses ânions, por sua vez, reagem com Ni^{2+} para
15 formar $\text{Ni}(\text{OH})_2$. O controle rigoroso da temperatura, assim como a concentração de
16 OH^- e alcóxidos na solução, é indispensável para obter amostras com propriedades
17 controladas e alta eficiência na síntese.

18 A estabilidade das nanopartículas pode ser melhorada através do uso de
19 agentes passivantes, como o polivinilpirrolidona (PVP), que atuam como
20 estabilizantes e evitam a agregação. No estudo de Neiva et al.⁵³, PVP foi empregado
21 como agente protetor na síntese de nanopartículas de níquel, onde foi verificado que
22 sua presença permitiu a formação de partículas de tamanhos menores e mais
23 homogêneos, o que impactou positivamente suas propriedades eletroquímicas para
24 aplicações como sensores. O efeito estabilizante do PVP também foi observado no
25 trabalho realizado por Zhang et al.⁵⁴, onde o PVP foi empregado na síntese de
26 nanopartículas de prata por reação de substituição galvânica. Jiang et al.⁵⁵
27 destacaram que o aumento da porcentagem de PVP no método do poliol para a
28 síntese de nanopartícula de prata resultou em partículas com menor tamanho médio
29 e melhor uniformidade. Por fim, Bayrakdar Ates⁵⁶ demonstrou que a inclusão de PVP
30 na síntese de catalisadores de Ni/clinoptilolita pelo método do poliol preveniu
31 aglomeração e permitiu a formação de partículas bem dispersas, fundamentais para
32 a melhoria da qualidade do material.

33 O uso desses agentes de proteção combinado com agentes redutores, como
34 o borohidreto de sódio, é fundamental para controlar o tamanho, a forma e a

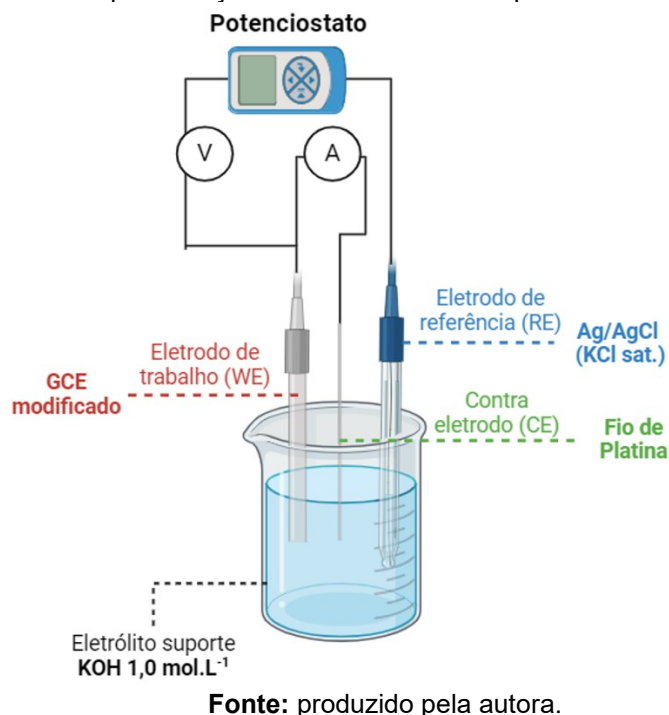
1 estabilidade das nanopartículas. O PVP desempenha um papel crucial na definição
2 da morfologia final, permitindo a síntese de partículas homogêneas, não
3 aglomeradas e em escala nanométrica, enquanto os agentes redutores aceleram o
4 processo de redução, contribuindo para a eficiência da síntese.^{53,55,56}

6 2.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA

8 A voltametria cíclica (CV, do inglês *Cyclic Voltammetry*) é uma técnica
9 eletroquímica extremamente versátil, que serve como uma ferramenta essencial
10 para a avaliação de processos que envolvam transferência de elétrons, como as
11 reações oxidação e redução. Esta técnica concentra-se na análise das interações
12 que ocorrem na interface entre o eletrodo de trabalho e a solução em contato com
13 ele, podendo ser aplicada em uma variedade de compostos.⁵⁷

14 Utilizando um sistema composto por uma fonte de energia, um potenciostato
15 e uma célula eletroquímica com três eletrodos distintos, a CV mede a corrente
16 gerada pela reação em estudo. Esta medida é feita através de uma varredura
17 controlada de potencial, primeiro na direção de potenciais mais positivos, e depois
18 na direção oposta, no sentido de potenciais mais negativos, permitindo uma
19 compreensão abrangente dos processos redox em questão. A célula eletroquímica,
20 representada na Figura 7 é composta por um eletrodo de trabalho (WE, do inglês
21 *Working Electrode*), onde a reação redox do analito ocorre; um eletrodo de
22 referência (RE, do inglês *Reference Electrode*), que mantém um potencial conhecido
23 e constante; e um contra eletrodo (CE), geralmente feito de platina, que completa o
24 circuito elétrico.^{58,59}

Figura 7. Representação de uma célula eletroquímica de três eletrodos.



A CV é uma técnica muito apreciada por sua simplicidade, sensibilidade, rapidez e baixo custo, entre outras vantagens. Dentre as suas inúmeras aplicações incluem-se identificar mecanismos de reações químicas, compreender a cinética de reações, caracterizar materiais, estudar as interações metal-ligante e explorar a atividade catalítica de complexos metálicos.⁵⁷

Os processos de transferência de elétrons constituem a base do princípio de funcionamento das células a combustível, de modo que as técnicas eletroquímicas são tidas como uma ferramenta fundamental para o entendimento de suas reações. A CV é uma técnica amplamente empregada nesses estudos, fornecendo informações acerca do comportamento do metal utilizado como eletrocatalisador durante a reação de oxidação ou redução em estudo.^{51,57}

Além da CV, outras técnicas eletroquímicas também podem ser empregadas no estudo desses dispositivos. A cronoamperometria (CA) consiste em medidas onde ocorre aplicação de um potencial fixo e avaliação da resposta de corrente ao longo do tempo, permitindo estudos acerca da estabilidade eletroquímica do catalisador.⁵¹ Essas ferramentas eletroquímicas, quando combinadas, fornecem uma abordagem abrangente para compreender os fenômenos envolvidos e melhorar o desempenho das células a combustível.

3 OBJETIVOS

Objetivo geral

Desenvolver eletrocatalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono e avaliar seu desempenho eletroquímico por meio de medidas em meia-célula, frente às reações de oxidação do glicerol em meio básico, sob condições específicas.

Objetivos específicos

i) Empregar o método poliol, utilizando etilenoglicol como agente passivante e redutor, para a deposição de níquel sobre os nanotubos de carbono;

ii) Investigar o uso do PVP como agente passivante e do borohidreto de sódio como agente redutor na síntese dos eletrocatalisadores de níquel, pelo método poliol;

iii) Utilizar diferentes técnicas de caracterização para analisar a composição química e a morfológica dos materiais sintetizados;

iv) Estudar a eficiência dos catalisadores de níquel nas reações de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino através de medidas eletroquímicas empregando a voltametria cíclica;

v) Avaliar o efeito da variação da concentração de glicerol no eletrólito;

vi) Investigar a estabilidade dos eletrocatalisadores por meio de repetidas ciclagens na voltametria cíclica e estudos de cronoamperometria.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os nanotubos de carbono comercial foram adquiridos do Laboratório de Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais. De acordo com a ficha técnica (ANEXO A), o material possui cerca de 95% de pureza com um diâmetro externo de 10-30 nm e tubos com comprimento entre 5-30 μm .

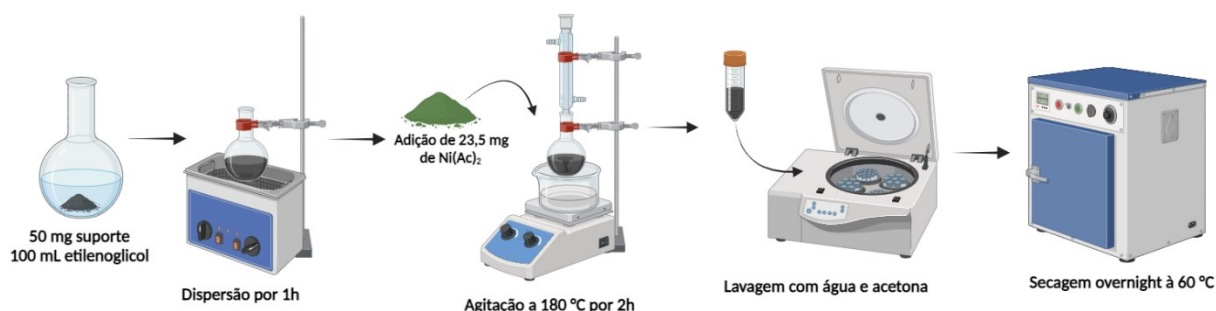
Os principais reagentes utilizados nas sínteses dos materiais foram acetato de níquel tetra hidratado ($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%), tratado termicamente a 150 °C por 6 h em estufa a vácuo, acetona (Quimidrol, 99,5%), borohidreto de sódio (NaBH_4 , Aldrich, 98,0%), etilenoglicol (Vetec, 99,5%) e polivinilpirrolidona (Aldrich). Quanto aos equipamentos a serem utilizados, incluem-se: chapa de aquecimento (IKA C-MAG HS 7), ultrassom de banho (Ultronique), centrífuga (CentriBio) e estufa (FANEM).

Para condução dos estudos eletroquímicos, os reagentes empregados foram: hidróxido de potássio (KOH, Êxodo, 85%), Nafion™ 117 (Aldrich) e glicerol (Aldrich, 99,5%). Todas as medidas foram realizadas utilizando um potenciostato PalmSens4, controlado pelo software PSTrace versão 5.9. O polimento do eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês *Glassy Carbon Electrode*) foi realizado utilizando suspensões de óxido de alumínio de 1,0 e 0,3 μm (Al_2O_3 , Mícron Scientific) e tecidos de polimento de 200 e 220 mm (Mícron Scientific).

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO

A síntese dos eletrocatalisadores de níquel foi realizada utilizando o método poliol modificado, adaptado dos estudos de Neiva, et. al.⁵² e Winiarski, et. al.⁶⁰, conforme descrito pelo esquema da Figura 8. Ao todo, foram preparados dois eletrocatalisadores: Ni/NTC e Ni/NTC-PVP, com uma proporção teórica de 14% de níquel no material.

Figura 8. Representação esquemática da síntese dos eletrocatalisadores de níquel.



Fonte: produzido pela autora.

Para a obtenção do catalisador Ni/NTC, 50 mg do suporte catalítico foram dispersos em 100 mL de etilenoglicol, através do uso de ultrassom de banho, durante 1 hora. Na sequência, foram adicionados 23,5 mg do precursor metálico acetato de níquel à dispersão. Esse sistema foi aquecido a 180 °C, utilizando um banho de silicone, durante 2 horas e sob constante agitação. Uma vez decorrido este tempo e a mistura atingido a temperatura ambiente, foi realizada a lavagem do material sintetizado utilizando acetona e água ultrapura. O material foi centrifugado a cada troca de solvente e, por fim, submetido a secagem durante a noite em estufa a 60 °C.

Uma segunda síntese foi realizada para a obtenção do segundo catalisador, Ni/NTC-PVP. Foram seguidos os mesmos passos e proporções descritos anteriormente, com apenas duas modificações: (i) a adição de 44 mg de PVP na mesma etapa em que o precursor metálico foi introduzido (ii) a adição de 45 mg de borohidreto de sódio, assim que a temperatura do sistema em aquecimento estabilizou em 180 °C. Esses reagentes atuam como agente passivante e agente redutor, respectivamente, tornando mais suscetível a formação de partículas nanométricas.⁶¹

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO

Uma etapa importante do estudo proposto nesse trabalho é a realização da caracterização dos materiais sintetizados, uma vez que possibilita uma maior compreensão acerca de suas estruturas e propriedades. As técnicas adotadas para determinação da estrutura, composição, morfologia e propriedades físico-químicas dos catalisadores foram difração de raios X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*),

1 espectroscopia de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption*
2 *Spectroscopy*), análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric*
3 *Analysis*), microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron*
4 *Microscopy*) e de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*) e
5 espectroscopia Raman.

6 A XRD permite avaliar se o catalisador sintetizado apresenta uma estrutura
7 cristalina ou amorfa além de possibilitar a identificação da espécie de níquel que foi
8 formada. Para isso foi utilizado um difratômetro D2 PHASER equipado com radiação
9 de cobre (tubo selado), filtro de níquel e detector LYNXEYE. O Difractograma foi
10 registrado com varredura angular 2θ de 5° a 60° na geometria de Bragg Brentano
11 com passo de $0,04^\circ$ e tempo de 1 s. As análises foram realizadas na Central de
12 Análises do Departamento de Química da UFSC.

13 A fim de estimar a quantidade de níquel presente nos eletrocatalisadores, foi
14 realizada a AAS utilizando um equipamento de alta resolução com fonte contínua,
15 modelo ContrAA 700 (Analytik Jena), disponível no Laboratório de Espectroscopia
16 de Massas e Atômica da UFSC. A abertura das amostras foi realizada utilizando em
17 torno de 1 mg do material adicionados a uma solução de água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1,
18 v/v) seguidas por aquecimento. A concentração dos íons Ni foi estimada pelo
19 emprego de uma curva de calibração.

20 Através da TGA, foi possível monitorar a degradação do material, avaliar sua
21 estabilidade térmica e estimar a quantidade de material não degradável. As análises
22 de TGA foram realizadas utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo
23 TGA-50, disponível na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.
24 O procedimento consistiu em submeter a amostra à atmosfera oxidante (ar sintético),
25 com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura de 25 a 900
26 $^\circ\text{C}$.

27 A espectroscopia Raman tem como finalidade fornecer informações sobre as
28 propriedades vibracionais e eletrônicas do material, além de informações sobre sua
29 estrutura cristalina. Essa análise foi realizada no Departamento de Física da UFSC,
30 utilizando um equipamento Renishaw.

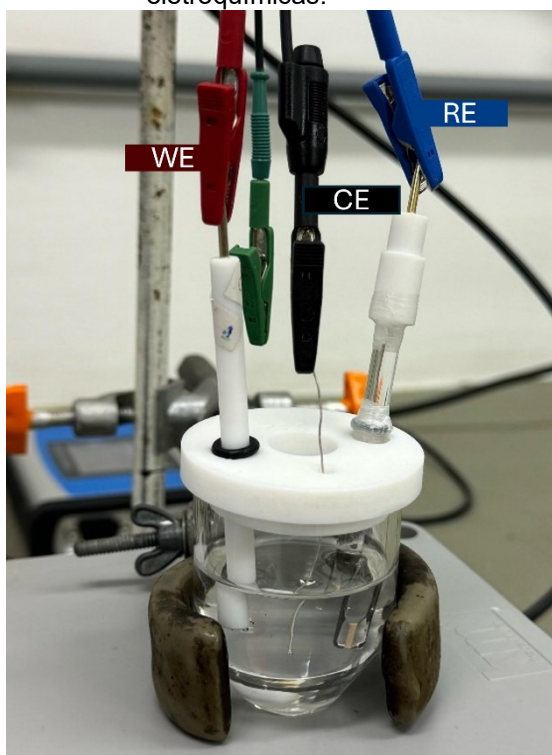
31 As SEM e TEM foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia
32 Eletrônica da UFSC utilizando os microscópios JEOL JSM-6390LV e JEOL-JEM-
33 1011, respectivamente. Estas técnicas são fundamentais para estudar a morfologia
34 e características estruturais dos materiais. Na análise de SEM a amostra

foianalisada na forma de pó, com o material sendo sobre uma fita de cobre dupla face (Electron Microscopy Sciences) e fixados a um suporte de alumínio com 1 cm de altura. Para a TEM foi realizada a dispersão do material em álcool isopropílico e sua deposição sobre uma grade de cobre (300 mesh) recoberta por um filme de carbono furado (Holey Carbon).

4.4 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

As medidas eletroquímicas foram realizadas através da técnica de voltametria cíclica, utilizando uma célula de três eletrodos (Figura 9) e uma solução de KOH 1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. O sistema consiste em um eletrodo de trabalho de carbono vítreo comercial, com diâmetro de 3 mm e área geométrica de 0,071 cm², um eletrodo de referência prata/cloreto de prata com solução saturada de KCl (Ag/AgCl, KCl sat.), e um fio de platina como contra eletrodo. Para cada medida eletroquímica foram utilizados 30 mL de eletrólito, sendo as soluções purgadas com N₂(g) por cerca de 10 min para a remoção do oxigênio dissolvido.

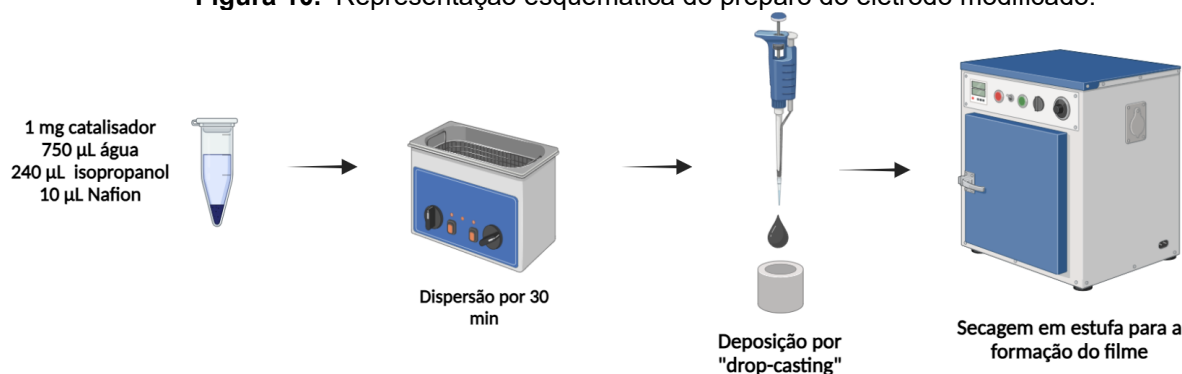
Figura 9. Imagem fotográfica da célula de três eletrodos utilizada nas medidas eletroquímicas.



Fonte: produzido pela autora.

O eletrodo de trabalho foi modificado com o material em estudo através da técnica de “drop-casting”, onde deposita-se uma gota de uma dispersão contendo o material sintetizado na superfície de carbono vítreo do eletrodo (Figura 10).⁶² A dispersão do material foi preparada utilizando 1,0 mg do eletrocatalisador de interesse, 750 μL de água destilada, 240 μL isopropanol e 10 μL de NafionTM117, sendo submetida à ultrassom de banho por 30 minutos. Em seguida, 4 μL da dispersão preparada foram depositados sobre a superfície do eletrodo, com secagem em estufa à 60 °C por 10 minutos, garantindo a formação do filme. Antes da modificação do GCE com o eletrocatalisador, o eletrodo é submetido a duas etapas de limpeza: inicialmente é feito o polimento com suspensões de Al_2O_3 (1,0 e 0,3 μm) e água destilada, seguido por ultrassom de banho em um tubo Falcon contendo 2 mL de água destilada e 2 mL de etanol.

Figura 10. Representação esquemática do preparo do eletrodo modificado.



Fonte: produzido pela autora.

Antes de cada reação, foi feita a ativação eletroquímica dos sítios ativos de níquel presentes na superfície do eletrodo através da realização de 50 ciclos voltamétricos com uma velocidade de varredura de 0,1 V s^{-1} em um intervalo de potencial de 0,0 a 0,6 V, em KOH 1,0 mol L^{-1} . Medidas de voltametrias de varredura linear (LSV, do inglês *Linear Sweep Voltammetry*) foram feitas antes e depois da ativação, para verificar a efetividade do processo, no mesmo intervalo de potencial, com uma velocidade de varredura de 0,005 V s^{-1} .⁶⁷

Através dos resultados obtidos de ativação também foi possível determinar a área eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês *Electrochemical Active Surface*) do material na superfície do eletrodo. Esse valor foi obtido empregado o método Alfa, descrito por Cossar, et. al.⁶³, que utiliza a carga associada ao pico de oxidação do níquel em meio alcalino. A determinação da ECSA é feita através da equação (7),

onde Q é igual a carga do pico de oxidação, obtida através da integração matemática do mesmo e q é igual a densidade de carga específica do níquel, que de acordo com a literatura é igual a $514 \mu\text{C cm}^{-2}$.⁶³

$$ECSA [\text{cm}^2] = \frac{Q[\mu\text{C}]}{q [\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}]} \quad (7)$$

As reações de eletro-oxidação do glicerol foram estudadas em um intervalo de potencial entre 0,0 e 0,8 V, com uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ao longo de 100 ciclos voltamétricos. Para avaliar a influência da concentração de glicerol na resposta eletroquímica dos materiais, a concentração do eletrólito foi mantida constante em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto a concentração de álcool foi ajustada para os valores de 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Este estudo também teve como objetivo otimizar a concentração de glicerol para as demais análises eletroquímicas. Para cada uma das concentrações, um novo eletrodo foi preparado e ativado.

A estabilidade da oxidação do álcool nos eletrodos foi investigada por testes de CV, observando o comportamento do filme frente a 2000 ciclos de reação, e por medidas de cronoamperometria. Os cronoamperogramas foram obtidos aplicando um potencial fixo, onde ocorre a oxidação do glicerol, durante um tempo de análise de 2 h.

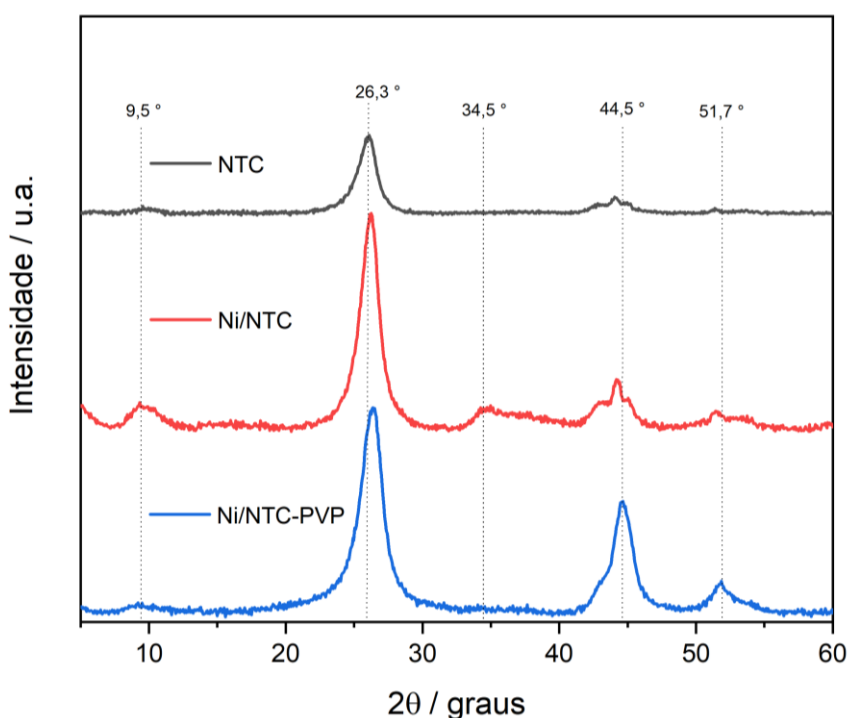
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

5.1.1 Difração de raios X

A Figura 11 apresenta os difratogramas obtidos para os eletrocatalisadores de níquel e seus suportes catalíticos. O pico intenso em 2θ igual a $26,3^\circ$, presente em todas as amostras, é atribuído ao plano de difração (002) do carbono, enquanto o picos de baixa intensidade em 2θ igual 42° é referente ao plano (100) do carbono.^{64,65}

Figura 11. Difratogramas dos eletrocatalisadores Ni/NTC (linha vermelha) e Ni/ NTC-PVP (linha azul) e seu suporte catalítico NTC (linha preta).



Fonte: Produzido pela autora.

Comparando os difratogramas referentes aos catalisadores de Ni, é possível observar padrões diferentes para cada um dos materiais sintetizados. O material sintetizado na ausência de PVP apresentou picos de baixa intensidade em 2θ igual a $9,5^\circ$ e $34,5^\circ$, que podem ser atribuídos aos planos cristalinos (003) e (101) do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o que pode sugerir a presença da espécie $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ no material.^{26,66,67} A baixa intensidade e alargamento dos picos relacionados ao $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ podem estar

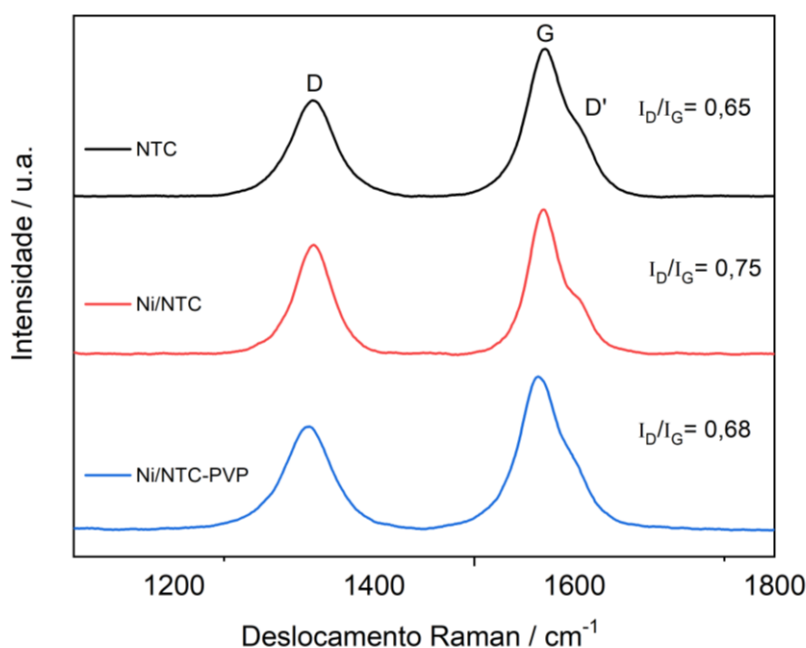
relacionados à presença de cristalitos extremamente pequenos, característicos de materiais nanométricos, ou à sua estrutura, que pode apresentar uma forma mais amorfa.^{53,68,69}

Para o material sintetizado na presença de PVP, foram observados picos em 2θ igual a $44,5^\circ$ e $51,7^\circ$, atribuídos aos planos de difração (111) e (200), correspondentes ao Ni em sua forma metálica.^{70–72} Dessa forma, é possível observar o efeito redutor que a adição NaBH_4 teve durante o processo de síntese, formando preferencialmente espécies de Ni metálico.⁵³

5.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada a fim de investigar as alterações estruturais que ocorrem no suporte catalítico após à inserção do metal em sua superfície.⁶⁵ Os espectros obtidos são apresentados na Figura 12.

Figura 12. Espectros de Raman dos eletrocatalisadores Ni/NTC (linha vermelha) e Ni/ NTC-PVP (linha azul) e seu suporte catalítico NTC (linha preta).



Fonte: produzido pela autora.

O material apresentou bandas características para nanotubos de carbono, em 1338 e 1571 cm^{-1} , que correspondem, respectivamente, à banda D, referente aos defeitos sp^3 nos átomos de carbono, e à banda G, que é atribuída aos átomos de carbono em ligações sp^2 . A razão I_D/I_G reflete diretamente a quantidade de defeitos na amostra, permitindo avaliar se as modificações na superfície do material

foram efetivas.^{65,73–75} As razões I_D/I_G obtidas para os materiais estão resumidas na Tabela 1. É possível verificar que para ambos os eletrocatalisadores houve um aumento valor dessa razão em comparação com o suporte catalítico comercial, indicando a introdução de defeitos superficiais nos nanotubos de carbono, provocados pela inserção de níquel.

Tabela 1. Valores da razão I_D/I_G obtidos para os materiais através do espectro de Raman.

Material	I_D/I_G
NTC	0,65
Ni/NTC	0,75
Ni/NTC-PVP	0,68

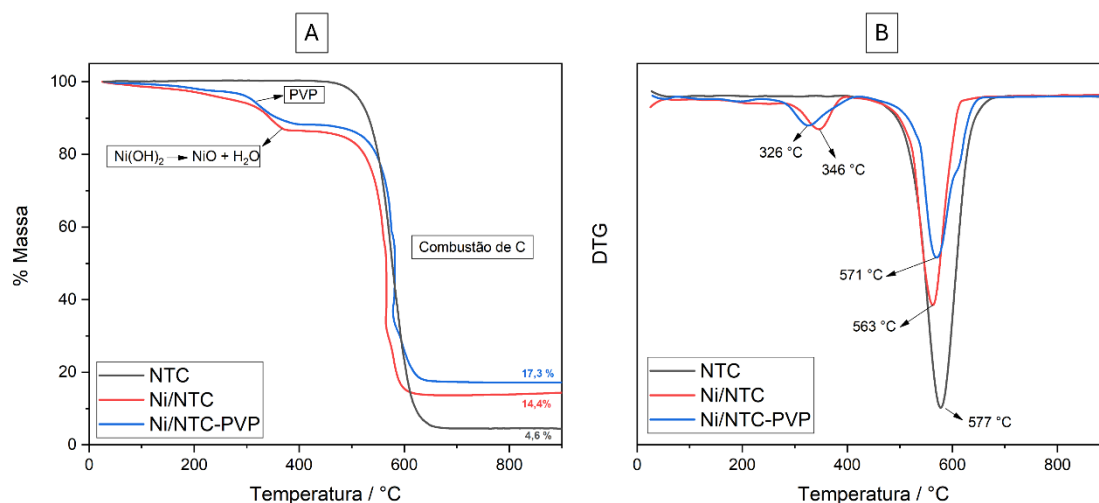
Fonte: Produzido pela autora.

O material sintetizado na presença de PVP apresentou um aumento menor do que aquele sintetizado na ausência de PVP. Isso pode indicar que componentes presentes no material, como o próprio PVP, podem estar cobrindo os defeitos gerados na superfície do suporte, resultando em um menor valor de I_D/I_G .⁶⁵

5.1.3 Análise termogravimétrica

Os resultados das análises de TGA obtidos para os catalisadores e seu suporte são apresentados na Figura 13. Nas curvas de TGA, para todos os materiais é observada uma perda de massa acentuada na região entre 500 e 900 °C, que é atribuída ao processo de combustão do carbono, proveniente dos nanotubos utilizados como suporte catalítico, principal constituinte do material.⁷⁶ Quando comparadas as temperatura de máxima taxa de decomposição do carbono, ilustradas nas curvas de derivada termogravimétrica (DTG), são observados valores menores para os eletrocatalisadores quando comparados com o seu suporte. Este resultado é um indicativo da presença de níquel nos materiais, que pode atuar como um catalisador na degradação do carbono.⁵²

Figura 13. (A) Curvas de TGA para os eletrocatalisadores Ni/NTC (linha vermelha) e Ni/NTC-PVP (linha azul) e seu suporte catalítico NTC (linha preta); (B) Curvas de DTG dos respectivos materiais.



Fonte: produzido pela autora

Na região de temperatura inferior à 250 °C, os eletrocatalisadores Ni/NTC e Ni/NTC-PVP apresentaram uma perda de massa de 4,2 e 2,7%, respectivamente, diferente do comportamento do seu suporte catalítico que nessa mesma faixa de temperatura não teve perda de massa significativa. Esses valores podem ser atribuídos à perda de água residual e da decomposição do etilenoglicol que pode ter remanescido da síntese do material.⁵³

Para o material sintetizado sem PVP, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 8% na faixa de temperatura entre 300 e 380 °C. Esse resultado é comumente atribuído à decomposição do Ni(OH)₂, conforme descrito na Equação 8, em concordância com os resultados de XRD obtidos para o Ni/NTC.^{60,66}



No caso do material contendo PVP, que, conforme o XRD, apresenta espécies de níquel metálico em sua composição, observa-se uma perda de massa de 8% na faixa de temperatura entre 280 e 400 °C. Essa perda pode ser atribuída à decomposição do polímero, que ocorre nessa mesma faixa de temperatura, conforme indicado em estudos da literatura.^{53,77–79}

As análises de TGA revelaram uma massa residual de 4,6% para o suporte de NTC, possivelmente relacionada a impurezas remanescentes do processo de

síntese, conforme informado pelo fornecedor. Nos catalisadores, as massas residuais são atribuídas à presença de níquel nas amostras, que possui espécies que não se decompõe na temperatura e condições da análise. Os resultados indicam uma massa residual de 9,8% para o Ni/NTC, atribuída à formação de NiO, conforme descrito na Equação 8. Convertendo essa massa residual de NiO para níquel metálico, estima-se a presença de aproximadamente 7,7% de Ni no material. Para o Ni/NTC-PVP, a massa residual de 12,7% é diretamente associada ao níquel em sua forma metálica.

A presença de níquel nos materiais também foi confirmada pelas análises de AAS, com seus resultados expressos na Tabela 2.

Tabela 2. Valores percentuais de níquel obtidos por TGA e AAS.

Material	% de Ni por TGA	% de Ni por AAS
Ni/NTC	7,7	12,1 ($\pm 0,6$)
Ni/NTC-PVP	12,7	12,0 ($\pm 1,0$)

Fonte: Produzido pela autora.

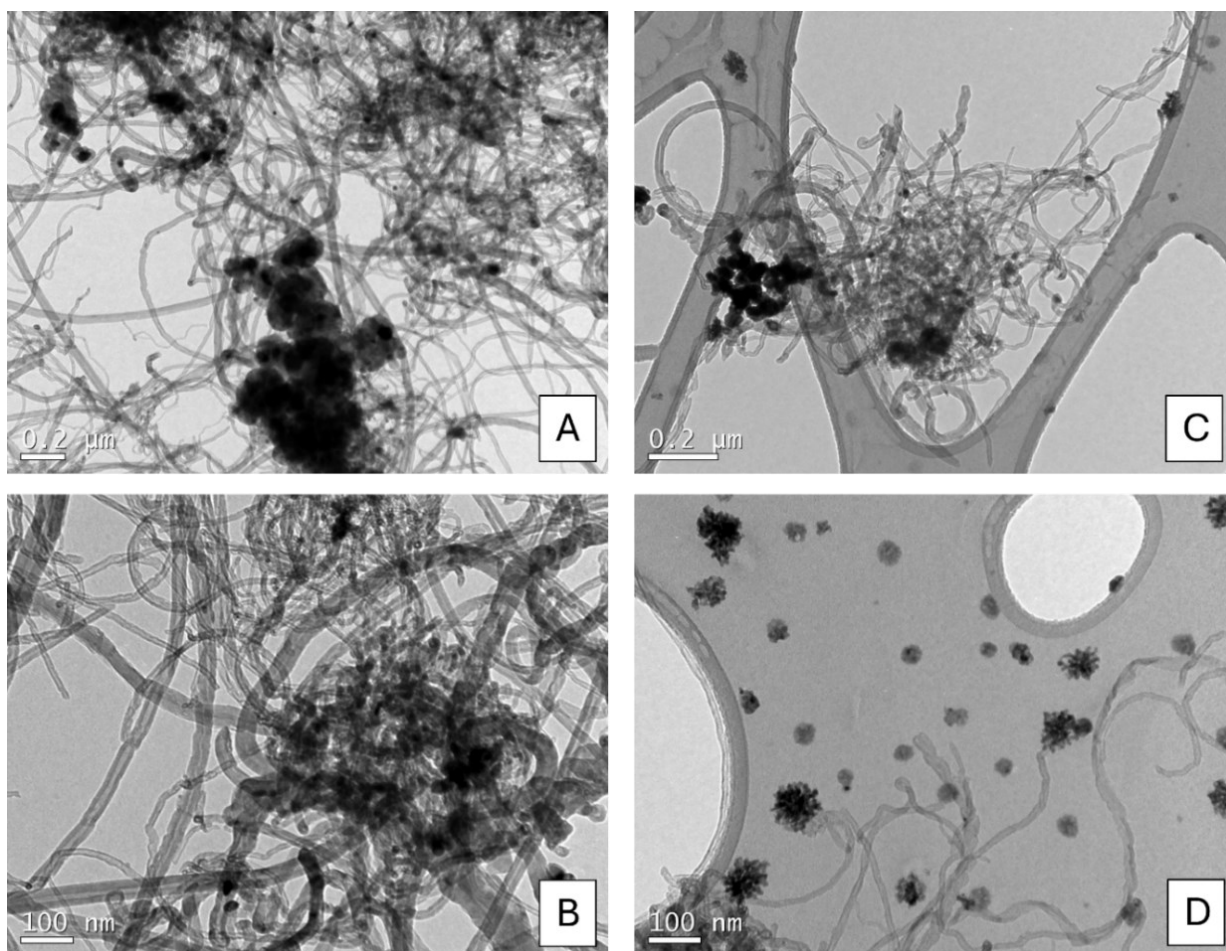
Os resultados obtidos por AAS e TGA apresentaram boa concordância, com ambas as técnicas apontando quantidades de níquel nos materiais sintetizados inferiores ao valor teórico estimado de 14%. No caso do TGA, o menor valor observado para a amostra Ni/NTC pode ser atribuído à natureza heterogênea do material, que influencia a análise. Apesar disso, a quantificação por AAS é considerada mais precisa, pois mede diretamente o níquel presente, enquanto o TGA pode incluir outras espécies não decompostas, interferindo nos resultados. De forma geral, os percentuais de níquel nos dois catalisadores foram estatisticamente semelhantes, conforme indicado pelo desvio padrão calculado. Esses dados sugerem que o método poliol foi igualmente eficiente na inserção do metal em ambos os materiais.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM)

A Figura 14 apresenta as imagens de TEM obtidas para os eletrocatalisadores de níquel sintetizados. Nas Figuras 14 A e 14 C, correspondentes aos materiais Ni/NTC e Ni/NTC-PVP, respectivamente, observam-

se regiões escuras junto aos nanotubos do suporte, sugerindo a formação de possíveis aglomerados de nanopartículas metálicas. Contudo, devido à presença de impurezas no suporte, conforme já discutido, não foi possível determinar se esses aglomerados correspondem a partículas de níquel ou a outros metais utilizados na síntese dos nanotubos de carbono. A dispersão não homogênea dessas nanopartículas confirma a natureza heterogênea dos materiais sintetizados.

Figura 14. Imagens de TEM dos eletrocatalisadores Ni/NTC (A e B) e Ni/ NTC-PVP (C e D).



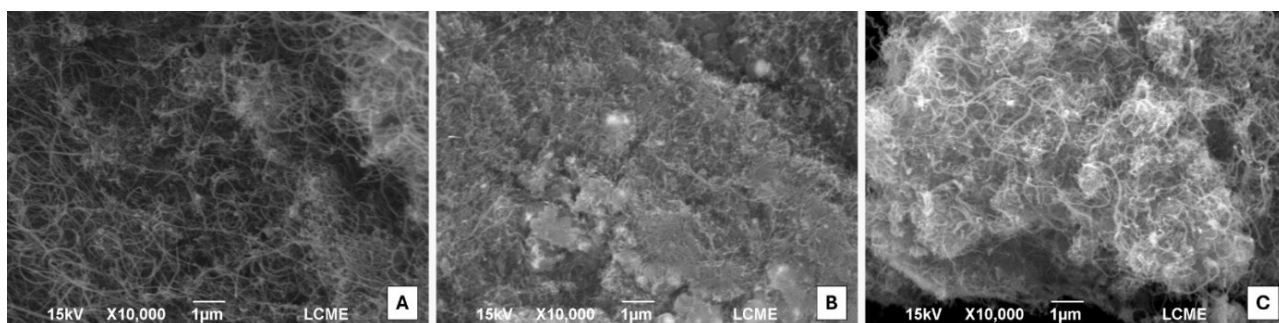
Fonte: Produzido pela autora.

A principal diferença entre os materiais pode ser observada na Figura 14 D, onde são observadas diversas nanopartículas espalhadas sobre o filme de carbono da grade de cobre utilizada na análise, indicando a formação de nanopartículas fora do suporte. Esse resultado sugere que a presença de PVP favorece a nucleação e o crescimento de nanopartículas de níquel, porém essas partículas não são ancoradas de maneira eficiente ao suporte catalítico.⁵³

Essa dispersão inadequada pode ser atribuída à interação competitiva do PVP com as superfícies dos nanotubos e das nanopartículas de níquel, o que pode reduzir a capacidade de fixação das partículas metálicas no suporte. A baixa eficiência de ancoragem pode comprometer o desempenho catalítico dos materiais, já que a aderência insuficiente pode resultar em perda de partículas ativas durante o uso ou em um menor aproveitamento da superfície catalítica disponível.

As micrografias apresentadas nas Figuras 15 B e 15 C, referentes à análise de SEM dos materiais Ni/NTC e Ni/NTC-PVP, respectivamente, revelam que os materiais sintetizados apresentaram uma morfologia irregular, com vários aglomerados pela sua superfície. Quando comparadas com a micrografia do suporte (Figura 15 A), é possível observar regiões mais claras nas imagens dos catalisadores, atribuídas à presença de níquel no material.

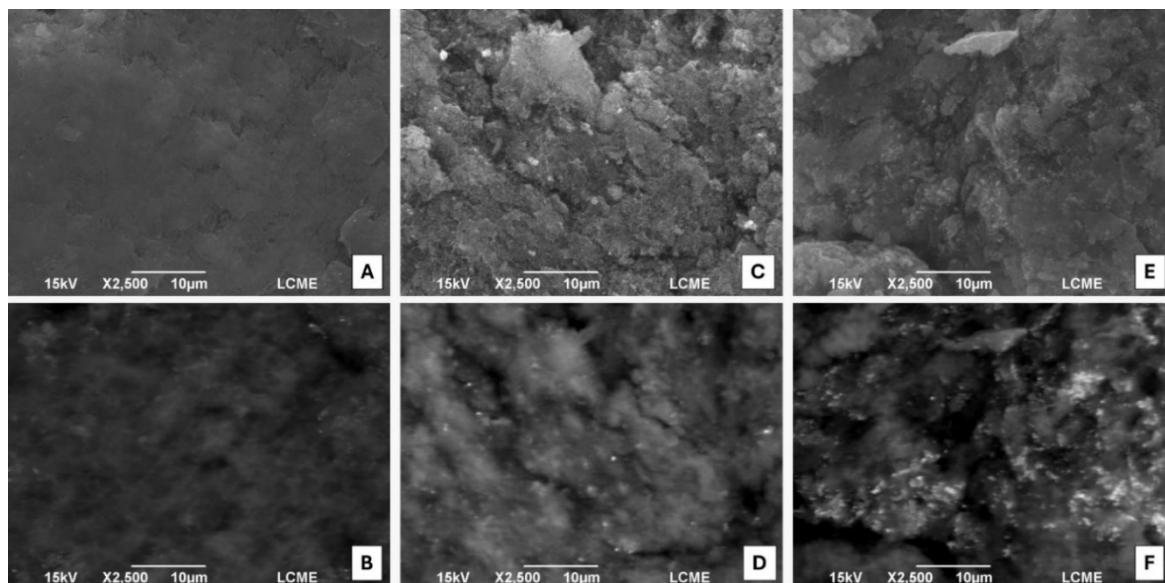
Figura 15. Imagens de SEM do suporte catalítico (A) e dos eletrocatalisadores Ni/NTC (B) e Ni/NTC-PVP (C).



Fonte: Produzido pela autora.

Esse resultado pode ser novamente confirmado através da análise utilizando o detector de elétrons retroespalhados (BEI, do inglês *Backscattered Electron Image*), apresentada na Figura 16.

Figura 16. Imagens de SEM do suporte catalítico (**A e B**), dos eletrocatalisadores de Ni/NTC (**C e D**), e dos eletrocatalisadores de Ni/ NTC-PVP (**E e F**). As imagens superiores foram realizadas com o detector de elétrons secundários (SEI) e as imagens inferiores foram realizadas com o detector de elétrons retroespalhados (BEI).



Fonte: Produzido pela autora.

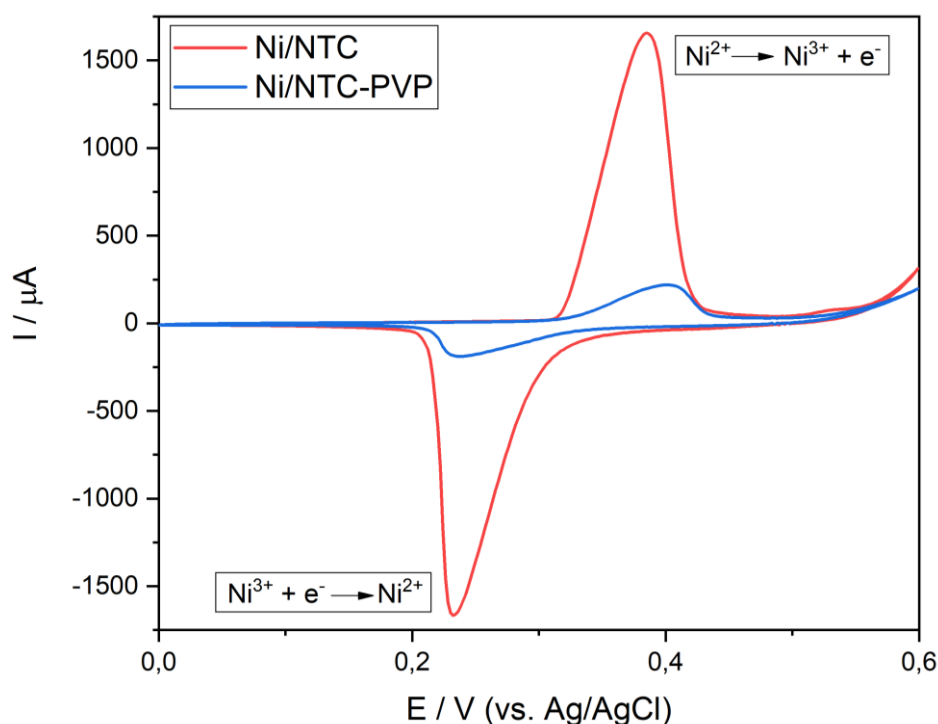
As imagens obtidas por BEI confirmam a presença de níquel nos materiais, evidenciada por pontos brilhantes distintos do suporte. No caso do material sintetizado com PVP, observa-se uma quantidade significativamente maior de pontos brilhantes, sugerindo que o PVP promoveu uma maior dispersão do níquel, possivelmente em forma de partículas menores e mais distribuídas. Esse comportamento pode ser atribuído à ação estabilizante do PVP durante a síntese, que inibe o crescimento excessivo das partículas e favorece sua dispersão.

5.2 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

5.2.1 Ativação eletroquímica dos materiais

Corroborando com os resultados obtidos nas caracterizações dos materiais, que sugerem a presença de níquel em ambos os catalisadores, foram realizados os estudos eletroquímicos através da técnica de voltametria cíclica. A Figura 17 apresenta os voltamogramas do eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com os eletrocatalisadores de níquel, em uma solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, evidenciando o comportamento eletroquímico dos materiais.

Figura 17. Voltamogramas (50° ciclo) da ativação dos eletrodos modificados com os electrocatalisadores de Ni em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹: Ni/NTC (linha vermelha) e Ni/NTC-PVP (linha azul).



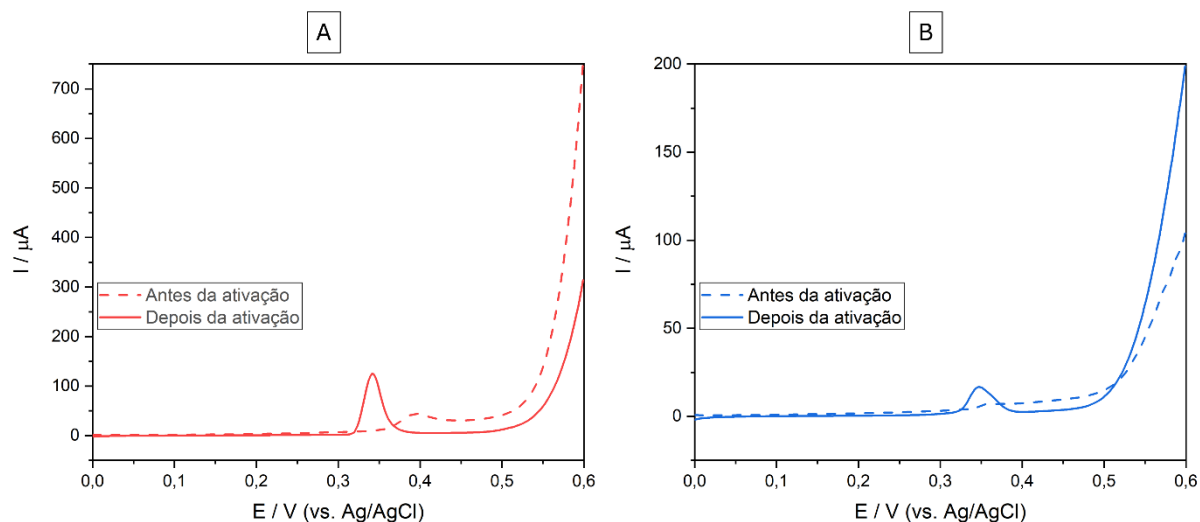
Fonte: Produzido pela autora.

A etapa inicial, realizada na ausência de glicerol e denominada de ativação, é essencial para estabilizar o material e deixar mais disponíveis os sítios ativos do níquel, promovendo uma maior exposição da área ativa e facilitando as reações eletroquímicas subsequentes. Os voltamogramas apresentaram um pico anódico em torno de 0,38 V, atribuído à oxidação do Ni(OH)₂ para NiOOH, enquanto os picos catódicos em torno de 0,24 V, observados durante a varredura reversa, são correspondentes à redução do NiOOH novamente a Ni(OH)₂.^{31,34,52,66}

A resposta de corrente observada para o material sintetizado com PVP foi inferior, o que pode estar relacionado ao bloqueio parcial dos sítios ativos de níquel pelo polímero, limitando a disponibilidade do metal para as reações eletroquímicas.

Nos voltamogramas apresentados na Figura 18 são comparados perfis de LSV antes e após a etapa de ativação, para cada um dos materiais. Observa-se em ambos os casos, um aumento significativo no valor de corrente no pico de oxidação, acompanhado por um deslocamento para potenciais menores após a ativação. Esses resultados reforçam a importância da etapa de ativação em otimizar a acessibilidade dos sítios ativos e melhorar a cinética das reações de oxidação no eletrodo.

Figura 18. Voltamogramas dos eletrodos modificados com os eletrocatalisadores de níquel em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, antes e após ativação do material: Ni/NTC (A) e Ni/NTC-PVP (B).



Fonte: Produzido pela autora.

A partir dos voltamogramas obtidos durante a etapa de ativação, foi possível determinar a ECSA dos eletrodos modificados com os diferentes eletrocatalisadores. A determinação da ECSA é essencial para comparar a atividade catalítica intrínseca entre diferentes catalisadores, proporcionando uma análise mais precisa do desempenho de metais específicos.⁶³

A Tabela 3 apresenta os valores de ECSA calculados para cada material. Os resultados obtidos corroboram as observações feitas nos voltamogramas, mostrando que o catalisador sintetizado sem PVP apresenta um valor de área eletroquimicamente ativa significativamente maior. Considerando que a área geométrica do eletrodo é a mesma para ambos os casos, essa diferença pode ser atribuída ao bloqueio parcial dos sítios ativos de níquel pelo PVP, que reduz a disponibilidade de superfície catalítica, e uma possível menor dispersão ou ancoragem das nanopartículas de níquel no suporte catalítico.

Tabela 3. Valores da área eletroquimicamente ativa (ECSA) obtidos para os materiais de níquel sintetizados.

Material	ECSA / cm ²
Ni/NTC	1,764
Ni/NTC-PVP	0,247

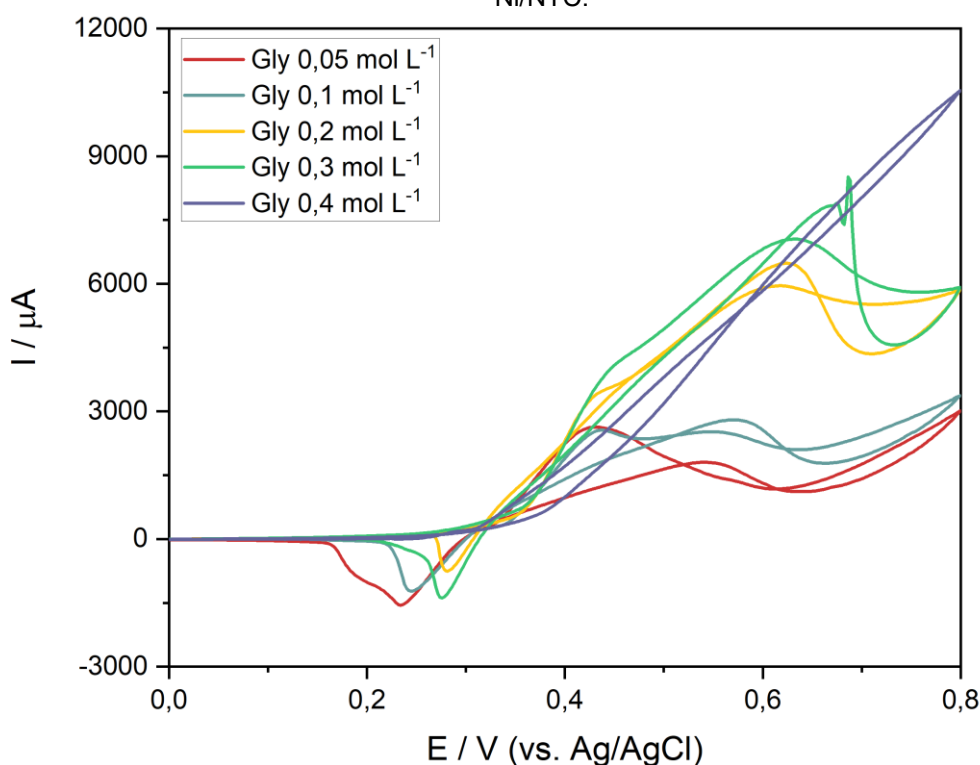
Fonte: Produzido pela autora.

A maior ECSA do material sem PVP indica que ele possui uma maior quantidade de sítios cataliticamente ativos expostos, o que pode contribuir para um desempenho eletrocatalítico superior.

5.2.2 Variação da concentração de glicerol

A fim de avaliar o comportamento dos eletrocatalisadores de Ni nas reações de eletro-oxidação do glicerol, realizou-se um estudo variando a concentração do álcool no eletrólito suporte. A Figura 19 apresenta os voltamogramas obtidos para a reação de oxidação do glicerol nas diferentes concentrações estudadas.

Figura 19. Voltamogramas da reação de oxidação do glicerol variando a concentração do álcool em 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mol L⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L⁻¹), utilizando o catalisador Ni/NTC.



A partir dos voltamogramas é possível observar que as mudanças na concentração de glicerol resultaram em alterações significativas nos perfis de oxidação obtidos. Nota-se que com o aumento da concentração do álcool, houve um aumento da resposta de corrente do material, juntamente com um deslocamento dos picos de oxidação para potenciais maiores, até seu total desaparecimento na concentração de 0,4 mol L⁻¹. Esse resultado não é favorável, pois sugere a

1 necessidade de aplicar um potencial maior para que a oxidação do glicerol seja
2 iniciada. Os resultados obtidos estão em conformidade com estudos semelhantes
3 conduzidos por Wang et al.²⁹, onde afirma-se que o uso de concentrações de glicerol
4 acima de 0,3 mol L⁻¹ não produz resultados de eficientes na eletro-oxidação devido a
5 uma alteração na razão [Glicerol]/[OH⁻].

6 Com base nas equações 1, 2 e 3, observa-se que os íons hidroxila participam
7 da formação do NiOOH, que é a espécie eletroativa responsável pela oxidação do
8 glicerol. O aumento da concentração do glicerol mantendo a concentração do
9 eletrólito fixa em 1,0 mol L⁻¹, resulta em uma quantidade insuficiente de NiOOH para
10 que a reação aconteça, devido à limitação da concentração do eletrólito de 1,0 mol
11 L⁻¹.

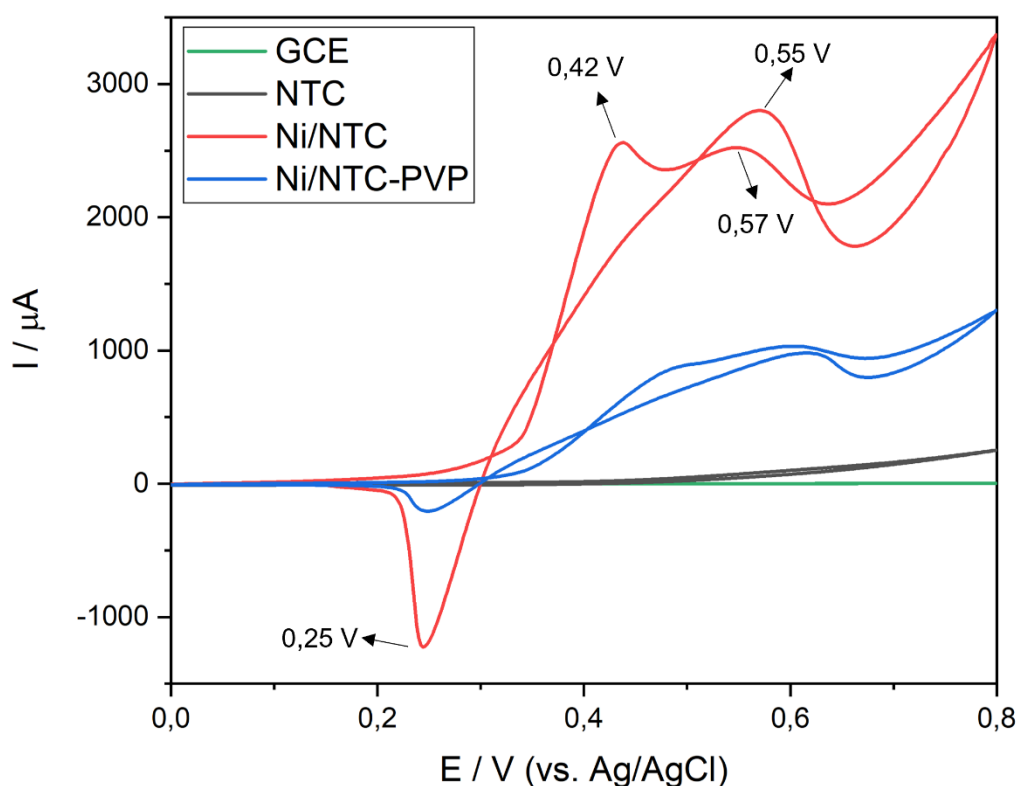
12 Dados os resultados obtidos, a concentração de 0,1 mol L⁻¹ de glicerol foi
13 escolhida como a mais adequada para a realização das reações de eletro-oxidação
14 do glicerol, devido seu potencial de início de oxidação mais baixo, um pico de
15 oxidação mais definido e uma resposta de corrente satisfatória, sendo utilizada para
16 todas as medidas subsequentes.

18 **5.2.3 Reações de eletro-oxidação do glicerol**

19
20 Para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores sintetizados frente a
21 reação de eletro-oxidação do glicerol, foram realizadas medidas de 100 ciclos de
22 voltametria cíclica em KOH 1,0 mol L⁻¹, na presença de glicerol 0,1 mol L⁻¹. Além dos
23 eletrocatalisadores, também foram realizadas medidas com o eletrodo de trabalho
24 sem modificação, e modificado apenas o suporte catalítico, para garantir que estes
25 não interfiram nos resultados obtidos para os materiais em estudo, como consta da
26 Figura 20.

27 Os voltamogramas do GCE, tanto sem modificação quanto modificado apenas
28 com os suportes, não exibiram uma resposta de corrente significativa ao processo,
29 sugerindo que esses materiais não demonstraram atividade catalítica na eletro-
30 oxidação do glicerol, reforçando a importância do níquel e suas interações para a
31 realização desse processo. Os materiais contendo níquel exibiram perfis
32 voltamétricos semelhantes, diferenciados apenas pela resposta de corrente, que foi
33 maior para o Ni/NTC.

Figura 20. Voltamogramas (100° ciclo) da reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L⁻¹) na presença de: GCE sem modificação (linha lilás); NTC (linha preta); Ni/NTC (linha vermelha); Ni/ NTC-PVP (linha azul).



Fonte: Produzido pela autora.

Na varredura direta da reação, são observados picos de oxidação em 0,42 e 0,57 V, referentes à formação da espécie NiOOH e oxidação do glicerol, respectivamente. Esse comportamento é semelhante ao que foi observado em estudos como o de Borsbomm-Hanson⁴⁰. Esses resultados indicam que a espécie NiOOH atua como intermediário chave na oxidação do glicerol, contribuindo para a eficiência do processo catalítico.

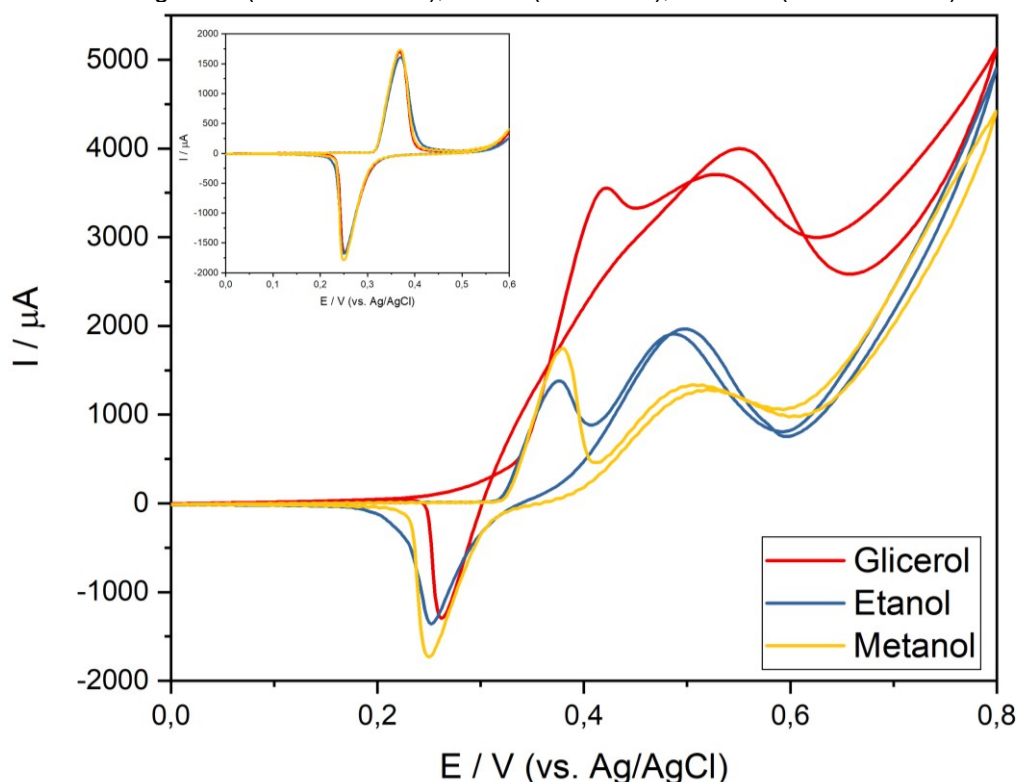
Na varredura reversa, destaca-se um pico de oxidação em 0,55 V, que é um indicativo da capacidade do material em oxidar não só o glicerol, mas também seus produtos intermediários gerados durante a reação de oxidação, promovendo uma oxidação mais completa do glicerol, o que é desejável para maximizar o aproveitamento energético e minimizar subprodutos.^{17,29}

O pico catódico observado em 0,25 V por sua vez, refere-se à redução da espécie NiOOH, regenerando o Ni(OH)₂. É possível notar que valor de corrente catódica para os processos redox das espécies Ni(OH)₂/NiOOH é menor do que aquele observado na oxidação dessas mesmas espécies. Este processo está de

acordo com o que é descrito nas equações 5 e 6, onde parte do NiOOH que a reduzido participa das reações com o glicerol.²⁶

Considerando a melhor resposta de corrente obtida para o catalisador Ni/NTC, foram feitos estudos comparando sua atividade catalítica na eletro-oxidação de diferentes álcoois, como metanol e etanol, ilustrados na Figura 21.

Figura 21. Voltamogramas (100° ciclo) da reação de eletro-oxidação de diferentes álcoois na concentração de 0,1 mol L⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L⁻¹) na presença do material Ni/NTC: glicerol (linha vermelha); etanol (linha azul); metanol (linha amarela).



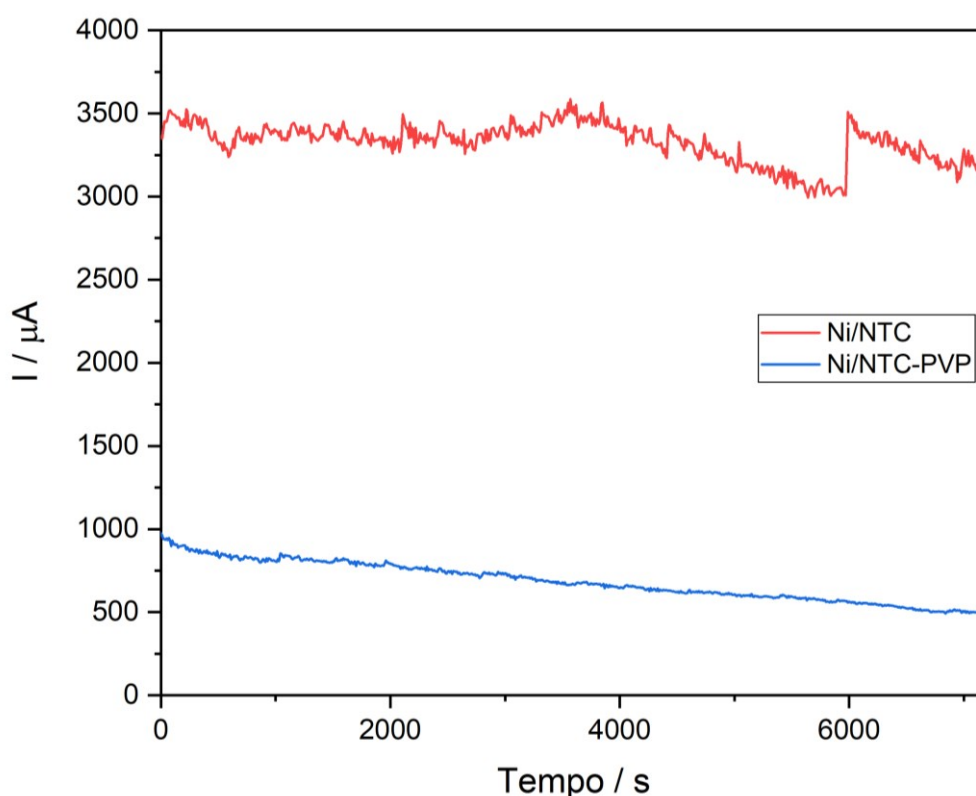
Fonte: Produzido pela autora.

De acordo com os voltamogramas obtidos, o material em estudo apresentou uma maior resposta de corrente para as reações de oxidação do glicerol, corroborando com o que foi descrito por Bott-Neto et. al.²⁶ e Zakaria et. al.¹⁷, em estudos semelhantes com materiais contendo níquel em meio alcalino. Os resultados então confirmam a atividade do catalisador na reação proposta, destacando sua compatibilidade e alta eficiência em conjunto com o glicerol.

5.2.4 Estabilidade dos materiais

O estudo de cronoamperometria foi realizado para avaliar a estabilidade dos materiais e seus resultados estão ilustrados na Figura 22. As medidas foram feitas durante um intervalo de tempo de 2 horas, com valor de potencial fixo de 0,5 V, correspondente aos potenciais de oxidação do glicerol observados nos voltamogramas apresentados na Figura 20.

Figura 22. Cronoamperogramas obtidos durante a reação de eletro-oxidação do glicerol 0,1 mol L⁻¹ em meio alcalino (KOH 1,0 mol L⁻¹) durante 2 h. Potencial fixo aplicado de 0,5 V: Ni/NTC (linha vermelha); Ni/NTC-PVP (linha azul).



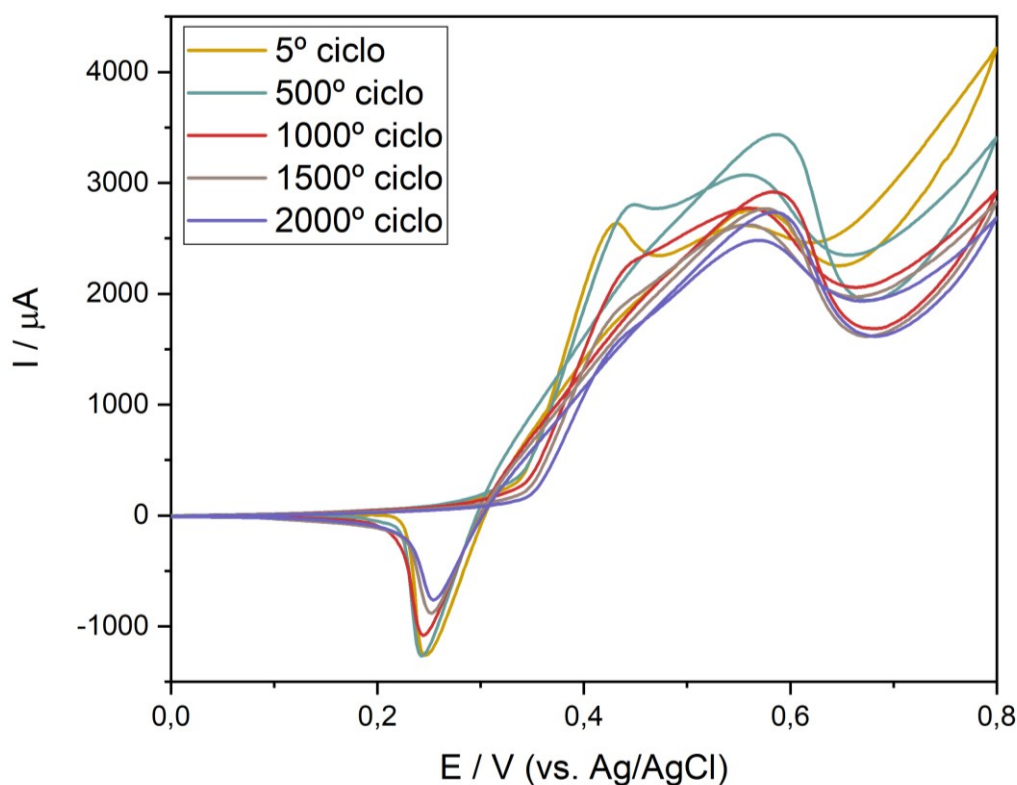
Fonte: Produzido pela autora.

Foram observados perfis diferentes para cada um dos materiais. O material sintetizado na presença de PVP apresentou um decaimento no seu valor de corrente ao longo de toda a medida, podendo ser relacionado a adsorção de intermediários da reação de oxidação do álcool nos sítios ativos do material, provocando uma diminuição na sua atividade catalítica. No material sintetizado na ausência de PVP, foi observada uma resposta de corrente bastante instável, com aumentos e decréscimos ao longo do tempo. Esse comportamento pode ser referente tanto a presença de bolhas que se formaram na superfície do eletrodo, devido desprendimento de oxigênio produzido pela oxidação dos íons hidroxila em solução,

como também a oxidações sucessivas do glicerol e dos seus intermediários de oxidação formados.

Além da cronoamperometria, foi realizado um estudo para o material Ni/NTC, aplicando 2000 ciclos de CV na reação de oxidação do glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio básico. Os resultados estão apresentados na Figura 23.

Figura 23. Voltamogramas da reação de oxidação do glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio alcalino (KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) durante 2000 ciclos reacionais para o Ni/NTC.



Fonte: Produzido pela autora.

Comparando os valores de corrente de oxidação do glicerol durante os 2000 ciclos, foi observada uma queda nos valores de corrente, juntamente com uma perda da definição nos picos de oxidação, que no voltamograma podem ser observados a partir do 1000º ciclo. Uma possível explicação para essa diminuição observada pode ser o lixiviamento do metal presente na superfície do eletrodo para a solução. Assim como na cronoamperometria, a presença de bolhas, devido ao desprendimento de oxigênio, na superfície do eletrodo pode ter interferido na aproximação de outras moléculas de glicerol.³⁶

1 Ademais, denota-se que mesmo com a queda nos valores do corrente, o
2 material ainda apresentou resposta na oxidação do álcool, se mostrando um
3 catalisador muito promissor.

4

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou a síntese bem-sucedida dos eletrocatalisadores de níquel suportados em nanotubos de carbono, indicando a eficiência do método poliol. As análises de AAS indicaram uma deposição de cerca de 12% de níquel em cada um dos materiais, consistente com os valores teóricos calculados.

A caracterização por XRD evidenciou a influência do NaBH_4 na redução do níquel. No material Ni/NTC-PVP, foram identificados picos relacionados ao níquel em sua espécie metálica, enquanto no Ni/NTC observou-se predominância da espécie $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. A espectroscopia Raman corroborou a inserção de níquel nos nanotubos, com aumento da razão I_D/I_G nos catalisadores em comparação ao suporte. Os resultados de TGA demonstraram estabilidades térmicas distintas ao seu suporte catalítico indicando a presença de níquel sendo que o material Ni/NTC apresentou a formação de Ni(OH)_2 . As imagens obtidas por MEV e TEM revelaram que os eletrocatalisadores possuem morfologias heterogêneas, com grandes agregados de nanopartículas. A utilização de PVP durante a síntese dificultou o ancoramento das nanopartículas do metal ao suporte.

Os estudos eletroquímicos confirmaram a presença das espécies redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ em ambos os catalisadores. O Ni/NTC apresentou maior corrente e ECSA, destacando sua melhor eficiência catalítica, enquanto o Ni/NTC-PVP exibiu bloqueio dos sítios ativos devido ao PVP. A oxidação de glicerol mostrou eficiência limitada para concentrações acima de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, devido a uma alteração na razão $[\text{Glicerol}]/[\text{OH}^-]$, resultando em uma quantidade insuficiente de NiOOH para que a reação aconteça.

Os voltamogramas dos catalisadores evidenciaram que a reação de oxidação do glicerol segue o mecanismo proposto por Fleischmann, com o Ni/NTC apresentando melhor resposta de corrente e atividade em outros álcoois, como metanol e etanol, confirmando sua versatilidade e eficiência.

Os testes de estabilidade por cronoamperometria indicaram maior durabilidade do Ni/NTC, com aumento sucessivo de corrente durante a análise, possivelmente devido à oxidação contínua de glicerol e seus intermediários. Adicionalmente, o Ni/NTC permaneceu ativo após 2000 ciclos de voltametria cíclica, evidenciando seu potencial como catalisador estável e eficiente.

1 Pra futuros estudos a fim de complementar este trabalho, destaca-se a
2 utilização da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-*
3 *ray Photoelectron Spectroscopy*), que permitirá uma análise mais detalhada da
4 interação entre o níquel e o suporte, além de possibilitar a confirmação das espécies
5 de níquel obtidas através do método poliol utilizado. Além disso, podem ser feitos
6 estudos acerca dos produtos gerados a partir das reações realizadas, utilizando
7 técnicas analíticas como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para uma
8 compreensão mais aprofundada da atividade e seletividade dos eletrocatalisadores
9 de Ni na oxidação do glicerol, bem como para a identificação os subprodutos
10 formados.

11 Por fim, os catalisadores investigados neste trabalho atenderam aos
12 objetivos propostos, com destaque para o Ni/NTC, que apresentou a melhor
13 resposta eletrocatalítica, demonstrando ser um candidato promissor para aplicação
14 em sistemas de células a combustível de glicerol direto.

REFERÊNCIAS

- ¹SOUZA, Felipe M. *et al.* Alkaline direct liquid fuel cells: Advances, challenges and perspectives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 922, p. 116712, 2022. DOI 10.1016/j.jelechem.2022.116712
- ²OLABI, A.G.; WILBERFORCE, Tabbi; ABDELKAREEM, Mohammad Ali. Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. **Energy**, v. 214, p. 118955, 2021. DOI 10.1016/j.energy.2020.118955
- ³ABDELKAREEM, Mohammad Ali *et al.* Environmental aspects of fuel cells: A review. **Science of The Total Environment**, v. 752, p. 141803, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.141803
- ⁴FERRIDAY, T.B.; MIDDLETON, Peter Hugh. Alkaline fuel cell technology - A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 35, p. 18489–18510, 2021. DOI 10.1016/j.ijhydene.2021.02.203
- ⁵JAMAL, Taskin *et al.* Fuelling the future: An in-depth review of recent trends, challenges and opportunities of hydrogen fuel cell for a sustainable hydrogen economy. **Energy Reports**, v. 10, p. 2103–2127, 2023. DOI 10.1016/j.egy.2023.09.011
- ⁶AKAY, Ramiz Gültekin; YURTCAN, Ayşe Bayrakçeken (org.). **Direct liquid fuel cells: fundamentals, advances and future**. London, United Kingdom: Academic Press, 2021.
- ⁷AGYEKUM, Ephraim Bonah *et al.* A review of the trends, evolution, and future research prospects of hydrogen fuel cells – A focus on vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 72, p. 918–939, 2024. DOI 10.1016/j.ijhydene.2024.05.480
- ⁸YAQOOB, Lubna; NOOR, Tayyaba; IQBAL, Naseem. Recent progress in development of efficient electrocatalyst for methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cell. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 5, p. 6550–6583, 2021. DOI 10.1002/er.6316
- ⁹SHAARI, Norazuwana *et al.* Progress and challenges: Review for direct liquid fuel cell. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 5, p. 6644–6688, 2021. DOI 10.1002/er.6353
- ¹⁰MORAES, L.P.R. *et al.* Synthesis and performance of palladium-based electrocatalysts in alkaline direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 15, p. 6457–6468, 2016. DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.02.150
- ¹¹OLIVEIRA, V.L. *et al.* Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 255–262, 2014. DOI 10.1016/j.electacta.2013.11.127

- ¹²TRAN, K. *et al.* A Fuel-Flexible Alkaline Direct Liquid Fuel Cell. **Fuel Cells**, v. 14, n. 6, p. 834–841, 2014. DOI 10.1002/fuce.201300291
- ¹³PIRZADI, Zahra; MESHKANI, Fereshteh. From glycerol production to its value-added uses: A critical review. **Fuel**, v. 329, p. 125044, 2022. DOI 10.1016/j.fuel.2022.125044
- ¹⁴MONTEIRO, Marcos Roberto *et al.* Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109–122, 2018. DOI 10.1016/j.rser.2018.02.019
- ¹⁵ZHANG, Jianan *et al.* Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, p. 112206, 2022. DOI 10.1016/j.rser.2022.112206
- ¹⁶Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2023**. [S. l.: s. n.], 2023.
- ¹⁷ZAKARIA, Khalid *et al.* Direct Glycerol Fuel Cells: Comparison with Direct Methanol and Ethanol Fuel Cells. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 9, p. 2578–2585, 2019. DOI 10.1002/celec.201900502
- ¹⁸ANTOLINI, Ermete. Glycerol Electro-Oxidation in Alkaline Media and Alkaline Direct Glycerol Fuel Cells. **Catalysts**, v. 9, n. 12, p. 980, 2019. DOI 10.3390/catal9120980
- ¹⁹CURSI, Fabiano S. *et al.* Selective glycerol-to-glycerate electro-oxidation on Cerium-modified Pt/C nanocatalyst in an Alkaline Direct Alcohol Fuel Cell: cogeneration of energy and value-added products. **ChemElectroChem**, p. e202300555, 2024. DOI 10.1002/celec.202300555
- ²⁰MARCHIONNI, Andrea *et al.* Electrooxidation of Ethylene Glycol and Glycerol on Pd-(Ni-Zn)/C Anodes in Direct Alcohol Fuel Cells. **ChemSusChem**, v. 6, n. 3, p. 518–528, 2013. DOI 10.1002/cssc.201200866
- ²¹FAN, Linfeng *et al.* Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation. **Energy Technology**, v. 9, n. 2, p. 2000804, 2021. DOI 10.1002/ente.202000804
- ²²MOTA, Claudio J. A.; SILVA, Carolina X. A. Da; GONÇALVES, Valter L. C. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009. DOI 10.1590/S0100-40422009000300008
- ²³LEE, Seonhwa *et al.* The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 429–430, p. 39–47, 2012. DOI 10.1016/j.apcata.2012.04.002
- ²⁴REN, Fangfang *et al.* Synthesis of PtRu alloy nanofireworks as effective catalysts toward glycerol electro-oxidation in alkaline media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 608, p. 800–808, 2022. DOI 10.1016/j.jcis.2021.10.054

- ²⁵CARVALHO, Leandro L.; COLMATI, Flavio; TANAKA, Auro A. Nickel–palladium electrocatalysts for methanol, ethanol, and glycerol oxidation reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 25, p. 16118–16126, 2017. DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.05.124
- ²⁶BOTT-NETO, José L. *et al.* Electrocatalytic Oxidation of Methanol, Ethanol, and Glycerol on Ni(OH)₂ Nanoparticles Encapsulated with Poly[Ni(*salen*)] Film. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 34, p. 30810–30818, 2019. DOI 10.1021/acsami.9b08441
- ²⁷DE SOUZA, Matheus B. C. *et al.* Glycerol Is Converted into Energy and Carbonyl Compounds in a 3D-Printed Microfluidic Fuel Cell: *In Situ* and *In Operando* Bi-Modified Pt Anodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 22, p. 25457–25465, 2022. DOI 10.1021/acsami.2c04313
- ²⁸VÉDRINE, Jacques C. Fundamentals of heterogeneous catalysis. *In: METAL OXIDES IN HETEROGENEOUS CATALYSIS*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 1–41. DOI 10.1016/B978-0-12-811631-9.00001-6
- ²⁹WANG, Hui *et al.* Nitrogen-doped mesoporous carbon nanosheet network entrapped nickel nanoparticles as an efficient catalyst for electro-oxidation of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28821–28835, 2020. DOI 10.1016/j.ijhydene.2020.07.269
- ³⁰TAN, Joshua L. *et al.* Preparation and characterization of palladium-nickel on graphene oxide support as anode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cell. **Applied Catalysis A: General**, v. 531, p. 29–35, 2017. DOI 10.1016/j.apcata.2016.11.034
- ³¹HOUACHE, Mohamed S.E. *et al.* Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 310–319, 2018. DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.08.089
- ³²OLIVEIRA, V. L. *et al.* Kinetic Investigations of Glycerol Oxidation Reaction on Ni/C. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 447–454, 2015. DOI 10.1007/s12678-015-0261-2
- ³³MIAO, Yuqing *et al.* Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 53, p. 428–439, 2014. DOI 10.1016/j.bios.2013.10.008
- ³⁴SIVASAKTHI, P.; SANGARANARAYANAN, M. V. Pulse electrodeposited nickel with structure directing agents as an electrocatalyst for oxidation of glycerol. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 21, p. 8352–8362, 2019. DOI 10.1039/C9NJ01351B
- ³⁵YAN, Zhaoxiong *et al.* Efficient Ni(OH)₂ Supported Ultra-Low Content of Pt Electrocatalyst for Ethanol Oxidation in Alkaline Solution. **Current Nanoscience**, v. 15, n. 3, p. 242–247, 2019. DOI 10.2174/1573413714666180702110502
- ³⁶SIMPSON, David E.; JUDA, Keith E.; ROY, Dipankar. Electroanalytical Assessment of the Function of Nickel in Alkaline Electrocatalysis of Glycerol. **Electrocatalysis**, v. 9, n. 1, p. 86–101, 2018. DOI 10.1007/s12678-017-0421-7

- ³⁷ASH, Baladev *et al.* Perspectives on Nickel Hydroxide Electrodes Suitable for Rechargeable Batteries: Electrolytic vs. Chemical Synthesis Routes. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1878, 2020. DOI 10.3390/nano10091878
- ³⁸VIDOTTI, 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**, v. 33, n. 10, p. 2176–2186, 2010. DOI 10.1590/S0100-40422010001000030
- ³⁹AGHAZADEH, Mustafa *et al.* Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 6, p. 1569–1584, 2014. DOI 10.1007/s10008-014-2381-7
- ⁴⁰BORSBOOM-HANSON, Tory. High Temperature Electrochemical Studies on Nickel: Glycerol and Nickel Electro-oxidation. 2016.
- ⁴¹BURAKOVA, Elena A. *et al.* Novel and economic method of carbon nanotubes synthesis on a nickel magnesium oxide catalyst using microwave radiation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 340–346, 2018. DOI 10.1016/j.molliq.2018.01.062
- ⁴²OLUIGBO, Chidinma Judith *et al.* Novel one-step synthesis of nickel encapsulated carbon nanotubes as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 2685–2693, 2019. DOI 10.1016/j.ijhydene.2018.11.215
- ⁴³JIANG, Yanfeng; SONG, Hao; XU, Rui. Research on the dispersion of carbon nanotubes by ultrasonic oscillation, surfactant and centrifugation respectively and fiscal policies for its industrial development. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, p. 30–38, 2018. DOI 10.1016/j.ultsonch.2018.05.021
- ⁴⁴NORIZAN, Mohd Nurazzi *et al.* Carbon nanotubes: functionalisation and their application in chemical sensors. **RSC Advances**, v. 10, n. 71, p. 43704–43732, 2020. DOI 10.1039/D0RA09438B
- ⁴⁵MOHAMED, Abd El-Moez A.; MOHAMED, Mohamed A. Carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and applications. *In: 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
- ⁴⁶CAMILLI, Luca; PASSACANTANDO, Maurizio. Advances on Sensors Based on Carbon Nanotubes. **Chemosensors**, v. 6, n. 4, p. 62, 2018. DOI 10.3390/chemosensors6040062
- ⁴⁷DEVI, Rekha; GILL, Sandeep Singh. A squared bossed diaphragm piezoresistive pressure sensor based on CNTs for low pressure range with enhanced sensitivity. **Microsystem Technologies**, v. 27, n. 8, p. 3225–3233, 2021. DOI 10.1007/s00542-020-05208-7
- ⁴⁸FERRIER, David C.; HONEYCHURCH, Kevin C. Carbon Nanotube (CNT)-Based Biosensors. **Biosensors**, v. 11, n. 12, p. 486, 2021. DOI 10.3390/bios11120486

- ⁴⁹DUBEY, Rama *et al.* Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. **Nanoscale Advances**, v. 3, n. 20, p. 5722–5744, 2021. DOI 10.1039/D1NA00293G
- ⁵⁰FIÉVET, F. *et al.* The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 14, p. 5187–5233, 2018. DOI 10.1039/C7CS00777A
- ⁵¹NARAYANAN, Naresh; BERNAURDSHAW, Neppolian. Reduced Graphene Oxide Supported NiCo₂O₄ Nano-Rods: An Efficient, Stable and Cost-Effective Electrocatalyst for Methanol Oxidation Reaction. **ChemCatChem**, v. 12, n. 3, p. 771–780, 2020. DOI 10.1002/cctc.201901496
- ⁵²NEIVA, Eduardo G. C. *et al.* One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 33806, 2016. DOI 10.1038/srep33806
- ⁵³NEIVA, Eduardo G.C. *et al.* PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 196, p. 574–581, 2014. DOI 10.1016/j.snb.2014.02.041
- ⁵⁴ZHANG, Wenshuo *et al.* PVP-capped silver nanoparticles for efficient SERS detection of adenine based on the stabilizing and enrichment roles of PVP. **Microchimica Acta**, v. 191, n. 1, p. 1, 2024. DOI 10.1007/s00604-023-06047-9
- ⁵⁵JIANG, Shan; JIANG, Wenbin; WANG, Jinfeng. Process optimization of simple preparation of AgNPs by polyol method and performance study of a strain sensor. **Journal of Molecular Structure**, v. 1292, p. 136158, 2023. DOI 10.1016/j.molstruc.2023.136158
- ⁵⁶BAYRAKDAR ATES, Ezgi. Synthesis of Ni/Clinoptilolite catalyst by modified polyol method for upgrading of bio-oil produced from hazelnut husk pyrolysis. **Renewable Energy**, v. 219, p. 119560, 2023. DOI 10.1016/j.renene.2023.119560
- ⁵⁷CHOOTTO, Pipat. Cyclic Voltammetry and Its Applications. *In*: WENDY MAXAKATO, Nobanathi; SURPRISE GWEBU, Sandile; HLENGIWE MHLONGO, Gugu (org.). **Voltammetry**. [S. l.]: IntechOpen, 2019. DOI 10.5772/intechopen.83451
- ⁵⁸ELGRISHI, Noémie *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018. DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00361
- ⁵⁹JEREMIAH AOKI, Koichi; CHEN, Jingyuan. Tips of Voltammetry. *In*: WENDY MAXAKATO, Nobanathi; SURPRISE GWEBU, Sandile; HLENGIWE MHLONGO, Gugu (org.). **Voltammetry**. [S. l.]: IntechOpen, 2019. DOI 10.5772/intechopen.81341
- ⁶⁰WINIARSKI, João Paulo *et al.* 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**, v. 92, p. 103511, 2020. DOI 10.1016/j.jfca.2020.103511

⁶¹OH, Ah Hyun *et al.* Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles of various size via the polyol method. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 10723–10728, 2020. DOI 10.1016/j.ceramint.2020.01.080

⁶²KALIYARAJ SELVA KUMAR, Archana *et al.* A mini-review: How reliable is the drop casting technique?. **Electrochemistry Communications**, v. 121, p. 106867, 2020. DOI 10.1016/j.elecom.2020.106867

⁶³COSSAR, Emily *et al.* Comparison of electrochemical active surface area methods for various nickel nanostructures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 870, p. 114246, 2020. DOI 10.1016/j.jelechem.2020.114246

⁶⁴SOLEIMANI, Hassan *et al.* Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding. **Results in Physics**, v. 9, p. 39–48, 2018. DOI 10.1016/j.rinp.2018.01.072

⁶⁵HE, Xin *et al.* Studies on the effects of different multiwalled carbon nanotube functionalization techniques on the properties of bio-based hybrid non-isocyanate polyurethane. **RSC Advances**, v. 10, n. 4, p. 2180–2190, 2020. DOI 10.1039/C9RA08695A

⁶⁶WU, Tzu-Ho; HOU, Bo-Wei. Superior catalytic activity of α -Ni(OH)₂ for urea electrolysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 11, n. 12, p. 4294–4300, 2021. DOI 10.1039/D1CY00435B

⁶⁷ABDEL-SAMAD, Hesham S. *et al.* Simply prepared α -Ni(OH)₂-based electrode for efficient electrocatalysis of EOR and OER. **Electrochimica Acta**, v. 503, p. 144896, 2024. DOI 10.1016/j.electacta.2024.144896

⁶⁸BAO, Feng *et al.* Facile preparation of Ag/Ni(OH)₂ composites with enhanced catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. **RSC Advances**, v. 7, n. 23, p. 14283–14289, 2017. DOI 10.1039/C6RA27153G

⁶⁹GAO, M. Y. *et al.* Nitrate-induced and *in situ* electrochemical activation synthesis of oxygen deficiencies-rich nickel/nickel (oxy)hydroxide hybrid films for enhanced electrocatalytic water splitting. **Nanoscale**, v. 10, n. 37, p. 17546–17551, 2018. DOI 10.1039/C8NR06459H

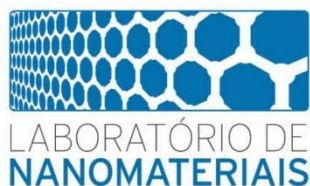
⁷⁰ZHUO, Qiongfang *et al.* Electro-oxidation of Ni (II)-citrate complexes at BDD electrode and simultaneous recovery of metallic nickel by electrodeposition. **Journal of Environmental Sciences**, v. 116, p. 103–113, 2022. DOI 10.1016/j.jes.2021.05.034

⁷¹LI, Deping *et al.* Nickel-catalyzed formation of mesoporous carbon structure promoted capacitive performance of exhausted biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 126856, 2021. DOI 10.1016/j.cej.2020.126856

⁷²ZHAO, Wancheng *et al.* Self-supported film catalyst integrated with multifunctional carbon nanotubes and Ni-Ni(OH)₂ heterostructure for promoted hydrogen evolution. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 62, p. 287–295, 2024. DOI 10.1016/S1872-2067(24)60057-4

- ⁷³LAVAGNA, L. *et al.* Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: a review. **Materials Today Chemistry**, v. 20, p. 100477, 2021. DOI 10.1016/j.mtchem.2021.100477
- ⁷⁴XIN, Shixian *et al.* Vitamin B12/carbon nanotubes composites for highly efficient CO₂ electroreduction with in situ shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 466, p. 143024, 2023. DOI 10.1016/j.electacta.2023.143024
- ⁷⁵EARP, Brian *et al.* Enhancement of electrical conductivity of carbon nanotube sheets through copper addition using reduction expansion synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 131, p. 110969, 2020. DOI 10.1016/j.materresbull.2020.110969
- ⁷⁶MASES, Mattias *et al.* The oxidation of carbon nanostructures imaged by electron microscopy: Comparison between in-situ TEM and TGA experiments. **Applied Surface Science**, v. 672, p. 160755, 2024. DOI 10.1016/j.apsusc.2024.160755
- ⁷⁷NIZAM EL-DIN, Horia M.; IBRAHEIM, Doaa M.; RABIE, Abdel Gawad M. Characterization and drug delivery characters of nanocomposite hydrogels based on gamma-radiation copolymerization of poly (vinyl pyrrolidone) (PVP)/sodium alginate (AG)/silver NPs. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 234, p. 123674, 2023. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2023.123674
- ⁷⁸KOKILAVANI, S. *et al.* Ag₀ decorated Cr₂S₃ NPs embedded on PVP matrix: A colorimetric probe for selective and rapid detection of sulphide ions from environmental samples. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 264, p. 120253, 2022. DOI 10.1016/j.saa.2021.120253
- ⁷⁹RAGAB, H.M. *et al.* Incorporating hybrid Ag/Co₂O₃ nanofillers into PVP/CS blends for multifunctional optoelectronic and nanodielectric applications. **Ceramics International**, v. 50, n. 1, p. 1254–1262, 2024. DOI 10.1016/j.ceramint.2023.10.219

ANEXO A – FICHA TÉCNICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO



Laboratório de Nanomateriais

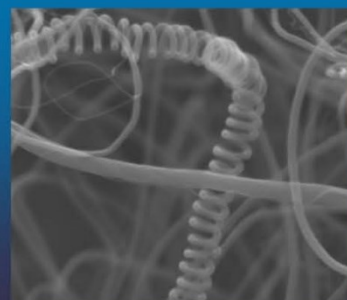
Universidade Federal de Minas Gerais - Dep. de Física
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo
Horizonte - MG, Brasil - CEP:31270-901

Technical Data Sheet

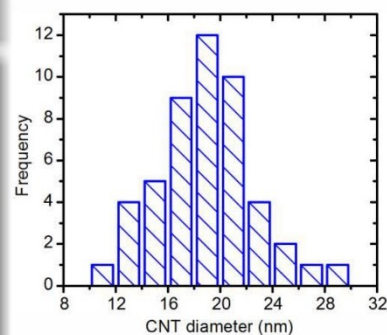
ROT26270813

MULTI WALL CARBON NANOTUBES

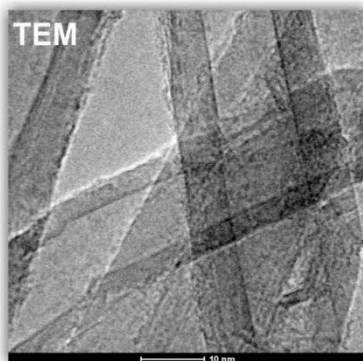
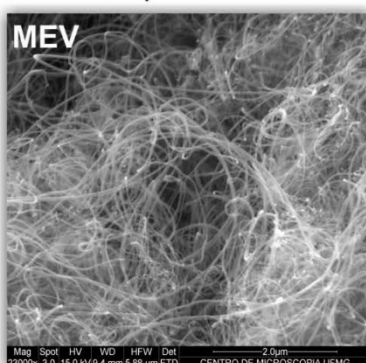
Multi-wall carbon nanotubes produced via chemical vapor deposition (CVD) using ethylene as carbon precursor and iron and cobalt supported on Al_2O_3 as catalyst/substrate complex.



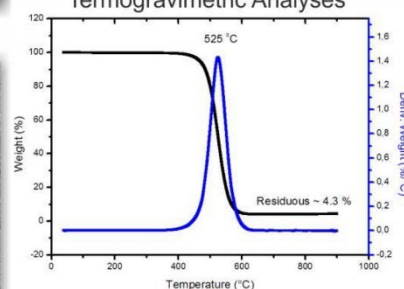
Property	Value	Method of Measurement
CNT Purity	> 95	TGA
Outer Diameter	10-30 nm	TEM
Tube Length	5-30 μm	MEV
Specific Surface Area	100 m^2/g	BET
Contaminants	Co, Fe, Al_2O_3 ~ 5%	TGA; EDS



Synthesis of bundles of carbon nanotubes



Termogravimetric Analyses



Contact:

thyagoh@fisica.ufmg.br
sergio@fisica.ufmg.br