

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

JOSÉ RIBAMAR NASCIMENTO DOS SANTOS

**COMPLEXO NÍQUEL(II)-BIS(1,10-FENANTROLINA) SUPOSTADO EM ÓXIDO
DE GRAFENO REDUZIDO PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL**

São Luís - MA

2017

JOSÉ RIBAMAR NASCIMENTO DOS SANTOS

**COMPLEXO NÍQUEL(II)-BIS(1,10-FENANTROLINA) SUPTADO EM ÓXIDO
DE GRAFENO REDUZIDO PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL**

Dissertação de mestrado apresentada ao
programa de Pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão, para a
obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Prof^{fa} Dr^a Aldaléa Lopes Brandes
Marques

São Luís - MA

2017

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Nascimento dos Santos, José Ribamar.

Complexo níquel(II)-bis(1,10-fenantrolina) suportado em
óxido de grafeno reduzido para a eletro-oxidação de etanol
/ José Ribamar Nascimento dos Santos. - 2017.
68 f.

Orientador(a): Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís -
MA, 2017.

1. Complexo níquel(II)-bis(1,10-fenantrolina). 2.
Eletrocatalise. 3. Oxidação de etanol. 4. Óxido de
grafeno reduzido. I. Lopes Brandes Marques, Aldaléa. II.
Título.

Título: “Complexo níquel(II)-bis(1,10-fenantrolina) suportado em óxido de grafeno reduzido para a eletro-oxidação de etanol”.

José Ribamar Nascimento dos Santos

Aprovado em 19 de setembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a Dr^a Aldaléa Lopes Brandes Marques (Orientadora-UFMA)

Prof. Dr. William da Silva Cardoso (UEMA)

Prof. Dr. Flávio Santos Damos (UFMA)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Amarildo e Luzia, e a minha irmã Laélia, pelo amor, incentivo e por estarem sempre ao meu lado;

A todos os meus familiares por terem acreditado em mim, pelo carinho, incentivo e apoio incondicional durante toda a minha vida;

A minha namorada, Raissa Marques, pelo amor, companheirismo e dedicação.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Aldaléa Lopes Brandes Marques, pela oportunidade de me orientar, confiança e por todos os valiosos ensinamentos, fundamentais para o meu crescimento acadêmico e profissional;

Ao Wendell, pelas dúvidas tiradas e importantes sugestões para a realização deste trabalho;

A todos os amigos do LPQA: Cindy, Ismael, Geisa, Brenda, Bárbara, Ylana, Saulo, Ricardo, Helmara, Daniele, Ediani, Cristina, Leila, Raquel, Raelson e Aleff;

A todos os amigos do curso de Mestrado em Química da UFMA;

A todos os professores do curso de Mestrado em Química da UFMA;

A Central Analítica de Química da UFMA, onde foram realizados os testes de Espectroscopia de Infravermelho;

Ao Prof. Dr. Alan da Silva de Menezes, da Central Analítica de Materiais - UFMA, pelas análises de Difração de Raios X;

A CAPES por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa;

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para realização desta pesquisa.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”.

Charles Chaplin

RESUMO

A eletro-oxidação do etanol foi avaliada em um eletrodo de grafite pirolítico (PGE) quimicamente modificado com o complexo de níquel(II)-bis(1,10-fenantrolina) (Ni(II)(Phen)_2) suportado em óxido de grafeno reduzido (rGO) ($\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2/\text{PGE}$). O complexo Ni(II)(Phen)_2 , o óxido de grafeno reduzido (rGO), e o compósito $\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2$ foram preparados e caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia na região do UV-Vis, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Difração de Raios X. A atividade eletrocatalítica do material foi avaliada por voltametria cíclica e cronoamperometria. Em solução alcalina, os voltamogramas obtidos para $\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2/\text{PGE}$ mostraram processos redox bem definidos associados ao par redox Ni(II)/Ni(III) . Os resultados mostraram que o compósito $\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2$ aumenta significativamente a atividade eletrocatalítica para a oxidação do etanol em comparação com o eletrodo modificado apenas com o complexo Ni(II)(Phen)_2 adsorvido na superfície do eletrodo. Usando a teoria de Laviron, a constante de velocidade de transferência de carga (k_s) e o coeficiente de transferência de elétrons (α) da reação do eletrodo foram calculados sendo $0,56 \text{ s}^{-1}$ e $0,61$, respectivamente. Uma investigação da eletro-oxidação do etanol foi realizada avaliando o efeito de diferentes parâmetros, como a velocidade de varredura do potencial, a concentração de OH^- e a concentração de álcool. Os experimentos cronoamperométricos foram utilizados para determinar o coeficiente de difusão do etanol ($D = 4,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e a constante de velocidade catalítica ($k_{cat} = 1,26 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Os resultados obtidos neste estudo indicam, claramente, a viabilidade do $\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2/\text{PGE}$ como eletrocatalisador da oxidação de etanol.

Palavras chaves: Oxidação de etanol; Complexo níquel(II)-bis(1,10-fenantrolina); Eletrocatalise; Óxido de grafeno reduzido.

ABSTRACT

The electro-oxidation of ethanol was evaluated on a pyrolytic graphite electrode (PGE) chemically modified with the nickel(II)-bis(1,10-phenanthroline) complex (Ni(II)(Phen)_2) supported on reduced graphene oxide (RGO) ($\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2/\text{PGE}$). The Ni(II)(Phen)_2 complex, reduced graphene oxide (rGO) and the $\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2$ composite were prepared and characterized by the techniques of Spectroscopy in the UV-Vis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Diffraction of X-rays. The electrocatalytic activity of the material was evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. In alkaline solution, the voltamograms obtained for $\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2/\text{PGE}$ showed the formation of well defined redox peaks associated with the Ni(II)/Ni(III) redox couple. The results showed that the $\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2$ composite significantly increases the electrocatalytic activity for ethanol oxidation compared to the electrode modified only with the Ni(II)(Phen)_2 complex. Using the Laviron theory, the charge transfer rate constant (k_s) and the electron transfer coefficient (α) of the electrode reaction were calculated to be 0.56 s^{-1} and 0.61 , respectively. A investigation of the electro-oxidation of ethanol was performed by evaluating the effect of different parameters such as potential scan rate, OH^- concentration and alcohol concentration. The chronoamperometric experiments were used to determine the diffusion coefficient of ethanol ($D = 4.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) and the catalytic rate constant ($k_{cat} = 1.26 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). The results obtained in this study clearly indicate the viability of $\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2/\text{PGE}$ as an electrocatalyst for ethanol oxidation.

Keywords: Ethanol oxidation; nickel(II)-bis(1,10-phenanthroline) complex; electrocatalysis; reduced graphene oxide.

LISTA DE ABREVIATURAS

A – Ampere

D – Coeficiente de difusão

DAFC – Célula a combustível de álcool direto

DEFC – Célula a combustível de etanol direto

DRX – Difração de Raios X

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

EOR – Reação de oxidação de etanol

F – Constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

GO – Óxido de grafite

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

ORR – Reação de redução de oxigênio

PGE – Eletrodo de grafite pirolítico

Phen – 1,10-Fenantrolina

rGO – Óxido de Grafeno Reduzido

VC – Voltametria Cíclica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de etanol em milhões de galões e o histórico da produção de etanol anidro e hidratado no Brasil.	5
Figura 2 - Esquema de simplificado de uma célula combustível de etanol direto.	6
Figura 3 - Rota de obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir do grafite.	12
Figura 4 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica.	16
Figura 5 - Procedimento de modificação do eletrodo de grafite pirolítico.	18
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura de potencial (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e 0,1 V s ⁻¹) para o sistema ferricianeto/ferrocianato em uma solução de K ₃ [Fe(CN) ₆] 1 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , em K ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ saturada com N ₂ ...	19
Figura 7 - Gráfico da dependência da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto (Dados extraídos da Figura 6).	20
Figura 8 - Espectros de absorção no UV-Vis para o ligante Phen e para o complexo Ni(II)(Phen) ₂ ambos na concentração 1 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em meio aquoso.....	21
Figura 9 - Espectros de FTIR das amostras de GO, rGO, Ni(II)(Phen) ₂ e rGO/Ni(II)(Phen) ₂	22
Figura 10 - Difrátogramas das amostras GO, rGO, Ni(II)(Phen) ₂ e rGO/Ni(Phen) ₂	24
Figura 11 - (A) Voltamogramas cíclicos (40º ciclo) obtidos em NaOH 0,5 mol L ⁻¹ para o PGE modificado com o compósito rGO/Ni(II)(Phen) ₂ preparado em diferentes razões mássicas. Velocidade de varredura: 0,02 V s ⁻¹ . (B) Correntes de pico anódicas versus a razão mássica.	26
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos consecutivos de rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE em NaOH 0,5 M (rGO:Ni(II)(Phen) ₂ = 1:10). Velocidade de varredura: 0,02 V s ⁻¹ (40 ciclos).	27
Figura 13 - Correntes de pico e potencias de pico médio do processo redox do Ni(II)(Phen) ₂ suportado em rGO em função do pH da solução. v = 0,02 V s ⁻¹	28
Figura 14 - (A) Voltamogramas cíclicos do rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE em solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , deaerada com N ₂ , em diferentes velocidades de varredura (0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,1; 0,12; 0,16; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,45 V s ⁻¹). (B) Correntes de pico versus a velocidade de varredura. (C) Correntes de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. (D) Potenciais de pico versus o logaritmo da velocidade de varredura.	30

Figura 15 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em NaOH 0,5 mol L ⁻¹ para PGE, rGO/PGE, Ni(II)(Phen) ₂ /PGE e rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE na ausência de etanol e (B) na presença de 0,02 mol L ⁻¹ de etanol (sentido anódico). Velocidade de varredura 0,02 V s ⁻¹	33
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos (sentido anódico) do rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE em solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , na presença de etanol 0,2 mol L ⁻¹ , em diferentes velocidades de varredura (0,005-0,20 V s ⁻¹). Figura inserida: I _p versus v ^{1/2}	35
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos (sentido anódico) obtidos para rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE em soluções contendo (a) 0,1 (b) 0,5 e (c) 1,0 mol L ⁻¹ de NaOH. A concentração de etanol em cada solução é de 0,1 mol L ⁻¹ . Figura inserida: I _p versus a concentração de OH ⁻ . Velocidade de varredura 0,02 V s ⁻¹	36
Figura 18 - (A) Voltamogramas cíclicos (sentido anódico) do rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE em diferentes concentrações de etanol (0, 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,1 mol L ⁻¹). (B) I _p versus a concentração de etanol. Concentração de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura 0,02 V s ⁻¹	37
Figura 19 - Correntes de pico versus a concentração de etanol no intervalo de 0,01 a 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes concentrações de OH ⁻ (mol L ⁻¹): (a) 0,1; (b) 0,5 e (c) 1,0. Erro! Indicador não definido.	
Figura 20 - Diagramas de Nyquist do rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE, em diferentes concentrações de etanol (0,01; 0,02 e 0,03 mol L ⁻¹) em solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . Potencial fixado em 0,6 V vs. Ag/AgCl. Figura inserida: Circuito equivalente compatível com os diagramas de Nyquist.	40
Figura 21 - Respostas cronoamperométricas rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE obtidas em solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ e presença de etanol 0,02 mol L ⁻¹ nos potenciais 0,4; 0,5 e 0,6 V.	41
Figura 22 - Curvas cronoamperométricas do rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE obtidas em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , potencial 0,5 V, na presença de 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,05 mol L ⁻¹ de etanol. ...	42
Figura 23 - (A) Gráficos de Cottrell obtidos das curvas cronoamperométricas da oxidação de 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 mol L ⁻¹ de etanol. (B) Relação entre as inclinações das retas de Cottrell com as concentrações de etanol.	43
Figura 24 - Gráfico I _{cat} /I _L versus t ^{1/2} para diferentes concentrações (0,01; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,05 mol L ⁻¹) de etanol.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Combustível, eficiência elétrica e temperatura de operação dos principais tipos de células a combustível.	3
Tabela 2 - Dados dos espectros de FTIR extraídos da Figura 9, para as amostras de GO, rGO, Ni(II)(Phen) ₂ e rGO/Ni(II)(Phen) ₂	23
Tabela 3 – Parâmetros estruturais do OG e rGO, obtidos dos difratogramas de raios X.	25
Tabela 4 - Valores das correntes de pico anódicas e catódicas, razão entre I_{pa}/I_{pc} , potenciais de pico anódicos e catódicos, valores de ΔE_p e E° , para rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE.	31
Tabela 5 - Comparação da constante de velocidade catalítica (k_{cat}) de diferentes eletrodos modificados com Ni, reportados na literatura, para eletro-oxidação de etanol.	45

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Células a combustível	2
1.1.2 Células a combustível de etanol direto	4
1.2 Eletrocatalisadores para oxidação de etanol	9
1.3 Níquel	9
1.4 Materiais a base de grafeno.....	11
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos	14
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1 Reagentes	15
3.2 Equipamentos e Materiais.....	15
3.3 Preparação do óxido de grafite e óxido de grafeno reduzido.....	16
3.4 Preparação do compósito rGO/Ni(II)(Phen) ₂	17
3.5 Modificação do eletrodo de grafite pirolítico com o compósito rGO/Ni(II)(Phen) ₂	17
3.6 Avaliação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo de grafite pirolítico	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1 Caracterização Física do Material rGO/Ni(II)(Phen) ₂	21
4.1.1 Espectroscopia na região do UV-Vis	21
4.1.2 Espectroscopia de infravermelho	22
4.1.3 Difração de raios x	24

4.2 Caracterização eletroquímica do rGO/Ni(II)(Phen) ₂ /PGE	26
4.2.1 Efeito da razão mássica do rGO:Ni(II)(Phen) ₂ na resposta eletroquímica.....	26
4.2.2 Efeito da ativação do eletrodo e do pH	27
4.2.3 Estudo da velocidade de varredura de potencial.....	29
4.3. Resposta Eletrocatalítica do rGO/Ni(II)(Phen) ₂ para Oxidação de Etanol.....	32
4.3.1 Efeito do suporte rGO no comportamento eletroquímico	32
4.3.2 Efeito da velocidade de varredura na eletro-oxidação de etanol	34
4.3.3 Efeito da concentração de OH ⁻ na eletro-oxidação de etanol	35
4.3.4 Efeito da concentração de etanol	36
4.3.5 Espectroscopia de Impedância eletroquímica.....	39
4.3.6 Estudo cronoamperométrico	40
5. CONCLUSÃO.....	46
6. REFERÊNCIAS	47

1. INTRODUÇÃO

As emissões de gases e particulados poluentes devido a queima de combustíveis fósseis são a principal causa de graves problemas ambientais, como o buraco na camada de ozônio, efeito estufa e chuvas ácidas. Infelizmente, essas emissões, vem se intensificando de acordo com o progresso industrial e aumento da população mundial. Além da questão ambiental, outra preocupação relacionada a exploração dos combustíveis fósseis, é a disponibilidade limitada destes recursos, que por serem fontes não-renováveis poderão se tornar escassos no futuro. Há, portanto, a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de geração de energia, para atender a demanda crescente por energia e que produzam danos ambientais mínimos (NICOLETTI et al., 2015).

Neste contexto, as células a combustível são uma opção atraente para geração de energia em aplicações estacionárias e móveis. Estes dispositivos, podem produzir energia elétrica de forma direta a partir de um combustível químico, com alta eficiência elétrica e baixos níveis de liberação de poluentes, em comparação as fontes de energia convencionais. Estas características fazem com que as células a combustível sejam consideradas as fontes de geração de energia do futuro, com benefícios econômicos e ambientais a longo prazo (BADWAL et al., 2015).

Diferentes tipos de combustíveis podem ser utilizados para aplicações em células a combustível, entre estes, o etanol vem sendo bastante explorado. As células a combustível de etanol direto (DEFCs) vêm ganhando bastante destaque devido sua estrutura simples, facilidade no manuseio do combustível e elevada densidade energética do etanol. Por outro lado, um dos maiores desafios encontrados para utilização em larga escala das DEFCs, é o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para oxidação etanol. Atualmente, eletrocatalisadores a base de platina são os mais empregados em DEFCs, entretanto, o custo elevado e as reservas limitadas deste material, restringem seu uso (AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016). Uma das alternativas possíveis para reduzir os preços das células a combustível e impulsionar sua comercialização é a utilização de catalisadores a base de metais não nobres como Ni, Cu e Fe.

Diante do exposto, o estudo de eletrocatalisadores para DEFCs, visando um melhor desempenho e a redução de custos é fundamental para o avanço desta tecnologia. Na presente pesquisa um eletrodo a base de um complexo metálico de níquel é proposto, como eletrocatalisador para a reação de oxidação de etanol em meio básico. Diferentes pesquisas demonstraram uma elevada atividade catalítica de níquel e compostos de níquel para eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas em meio básico (CARDOSO et al., 2009).

1.1 Células a combustível

As células a combustíveis são dispositivos que têm a capacidade de converter energia química em energia elétrica através de reações de oxirredução. Seu princípio de funcionamento foi descoberto em 1838 pelo químico alemão-suíço Christian Friedrich Schönbein (1799-1868). Este princípio foi comprovado em 1839 por Sir William Robert Grove (1811-1869), químico e advogado de patentes galês, que construiu um equipamento, inicialmente chamado de bateria de gás, que combinava hidrogênio e oxigênio para produzir uma corrente elétrica. Posteriormente este dispositivo passou a ser chamado de célula a combustível (SHARAF; ORHAN, 2014).

A tecnologia das células a combustível vem se tornando uma importante opção para geração de energia competindo com fontes convencionais como baterias e motores de combustão interna. Assim como as baterias, as células a combustível são dispositivos eletroquímicos que utilizam reações de oxirredução para converter energia química contida em um combustível em eletricidade. Entretanto, as células a combustível se diferenciam por armazenar seus reagentes em recipientes externos, a partir dos quais a alimentação ocorre de forma contínua. Além disso, elas podem ser alimentadas com diferentes tipos de combustíveis (hidrogênio, etanol, metanol, etc.), podem operar por períodos mais longos e trabalham em uma ampla faixa de temperatura (WILBERFORCE et al., 2016).

Em relação aos motores à combustão, as células a combustível apresentam uma série de vantagens, a principal delas são os baixos níveis de emissão de poluentes. Além disso, as células a combustível podem produzir energia elétrica diretamente a partir de um reagente químico, enquanto que nos motores a combustão a produção de energia elétrica envolve várias etapas: primeiramente, a energia química interna do combustível é convertida em energia térmica, por meio da combustão, esta energia térmica é então convertida em energia mecânica e, finalmente, a energia mecânica é convertida em energia elétrica através do uso de um gerador. Normalmente, quanto maior o número de processos de conversão de energia em um dispositivo, menor será a eficiência geral do sistema. Outra vantagem das células a combustível é que estes equipamentos não possuem partes móveis, o que proporciona uma operação sem ruídos e vibrações e diminui a necessidade de manutenções (SHARAF; ORHAN, 2014).

As células a combustível podem ser classificadas de acordo com diferentes critérios como o tipo de eletrólito (ácido ou alcalino, líquido ou sólido), tipo de combustível (hidrogênio, metanol, etanol, etc.) e temperatura de operação (temperatura baixa 120-150°C; temperatura intermediária 150-250°C; temperatura interina 250-650°C; temperatura alta acima de 650°C).

A Tabela 1 apresenta alguns dos principais tipos de células a combustível e suas características (WILBERFORCE et al., 2016).

Tabela 1 - Combustível, eficiência elétrica e temperatura de operação dos principais tipos de células a combustível.

Tipo	Combustível	Eficiência elétrica (%)	Temperatura de operação (°C)
Alcalina (AFC)	Hidrogênio (H ₂)	60-70	Abaixo de zero-230
Metanol direto (DMFC)	Solução aquosa de metanol	35-60	Temperatura ambiente – 110
Etanol direto (DEFC)	Solução aquosa de etanol	20-40	Temperatura ambiente -120
Ácido fosfórico (PAFC)	Hidrogênio (H ₂)	36-45	160-220
Óxido sólido (SOFC)	Metano	55-65	800-1000
Carbonatos fundidos	Metano	55-65	600-700
Cerâmica protônica	Metano	55-65	700-750
Membrana de troca protônica de baixa temperatura (LT-PEMFC)	Hidrogênio (H ₂)	40-60	60-80
Membrana de troca protônica de alta temperatura (HT-PEMFC)	Hidrogênio (H ₂)	50-60	110-180
Borohidreto direto (DBFC)	Borohidreto de sódio	40-50	20-85
Ácido fórmico direto (DAFC)	Ácido fórmico	30-50	30-60
Carbono direto (DCFC)	Carbono sólido	70-90	600-1000
Enzimática	Matéria orgânica	30	20-40
Microbiana	Matéria orgânica	15-65	20-60

Fonte: Adaptado de WILBERFORCE et al., 2016.

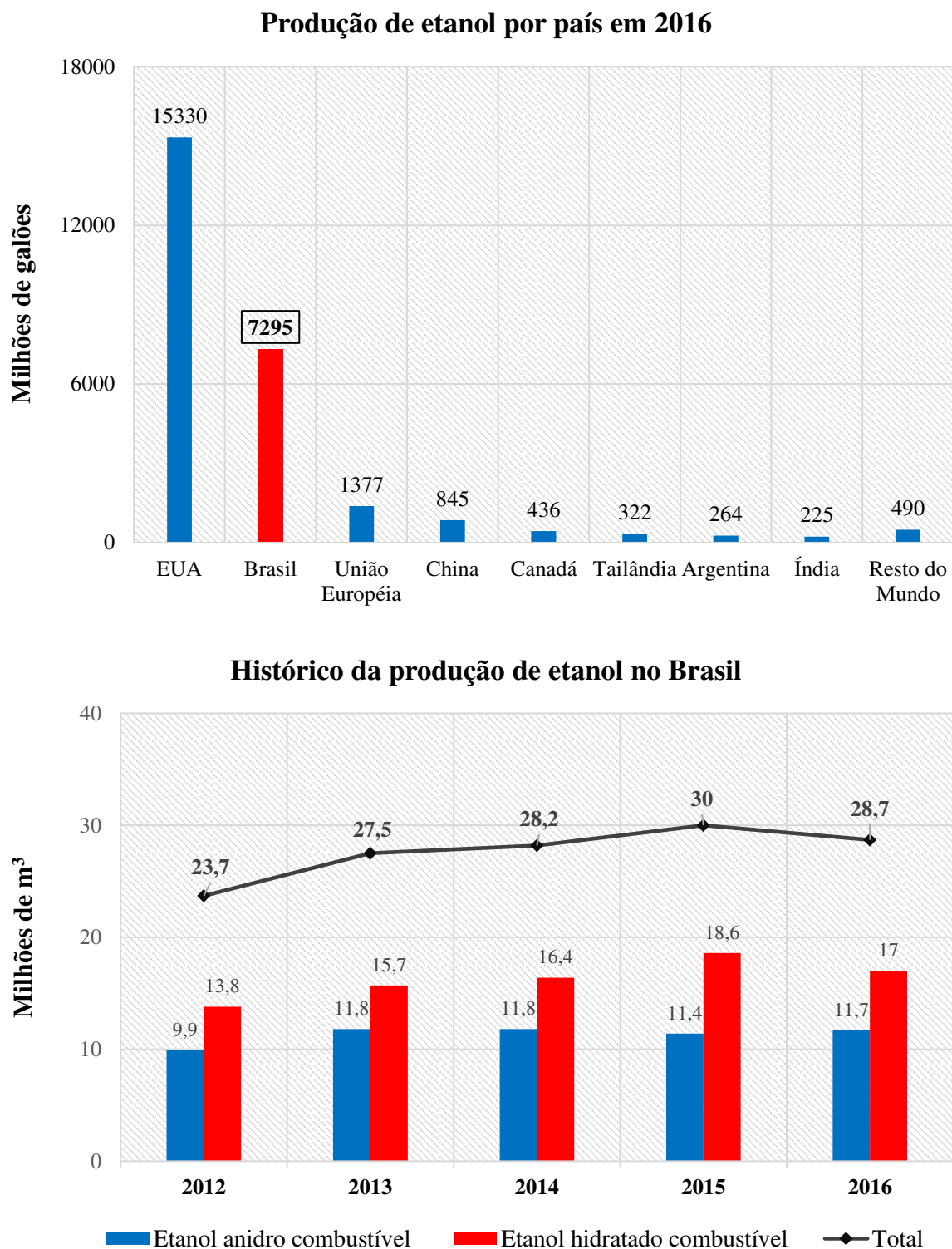
O gás hidrogênio (H_2) é o combustível mais utilizado para aplicações em células a combustível. Entre as substâncias conhecidas o H_2 apresenta a maior quantidade de energia por unidade de massa, cerca de 121000 kJ/kg. Além disso, durante o processo não são gerados gases poluentes como monóxido e dióxido de carbono (CO , CO_2), sendo liberado somente vapor d'água. Apesar das características favoráveis para a utilização como fonte energética a existência de uma economia baseada em H_2 ainda está longe de ser concretizada, devido ao seu alto custo, dificuldade no transporte e armazenamento e alta inflamabilidade (NACEF; AFFOUNE, 2011). Outro inconveniente é que atualmente praticamente toda a produção industrial de hidrogênio, de forma direta ou indireta, depende de combustíveis fósseis, principalmente gás natural e carvão (MURADOV, 2017).

Uma alternativa promissora as células tradicionais de hidrogênio, são as células a combustível de álcool direto (DAFCs), que tem como vantagem a facilidade no manuseio dos combustíveis e baixo custo. As células a combustível de metanol direto (DMFCs) vem sendo bastante estudadas (WANG, et al., 2016; WU et al., 2017), sendo que o grande interesse é justificado entre outros fatores pela alta densidade energética do combustível empregado. Entretanto, o metanol é altamente tóxico, podendo ser absorvido por ingestão, inalação ou pelo contato direto com a pele. Uma intoxicação grave com metanol pode levar a cegueira ou até mesmo a morte (ZHEN; WANG, 2015). Devido aos riscos à saúde provocados pelo uso do metanol, as células a combustível de etanol direto (DEFCs) vem despertando bastante interesse. Além de não ser tóxico o etanol é um combustível renovável e de grande disponibilidade (BADWAL et al., 2015).

1.1.2 Células a combustível de etanol direto

O etanol é um combustível produzido em larga escala a partir de fontes renováveis, que incluem uma grande variedade de matérias-primas tais como a cana-de-açúcar, milho, trigo, arroz, beterraba, soja, biomassa, lascas de madeira, bagaço de cana, parte orgânica de resíduos urbanos e florestais (BADWAL et al., 2015). No cenário mundial da produção de etanol o Brasil ocupa um lugar de destaque sendo o segundo maior produtor, atrás apenas dos EUA. Além disso, nos últimos anos o país vem registrando um importante crescimento na produção de etanol. Em 2016, entretanto, foi registrado um recuo na produção, devido a crise econômica. A Figura 1 mostra os dados referentes a produção global de etanol por país no ano de 2016 e o histórico da produção de etanol anidro e hidratado no Brasil no período de 2012 a 2016.

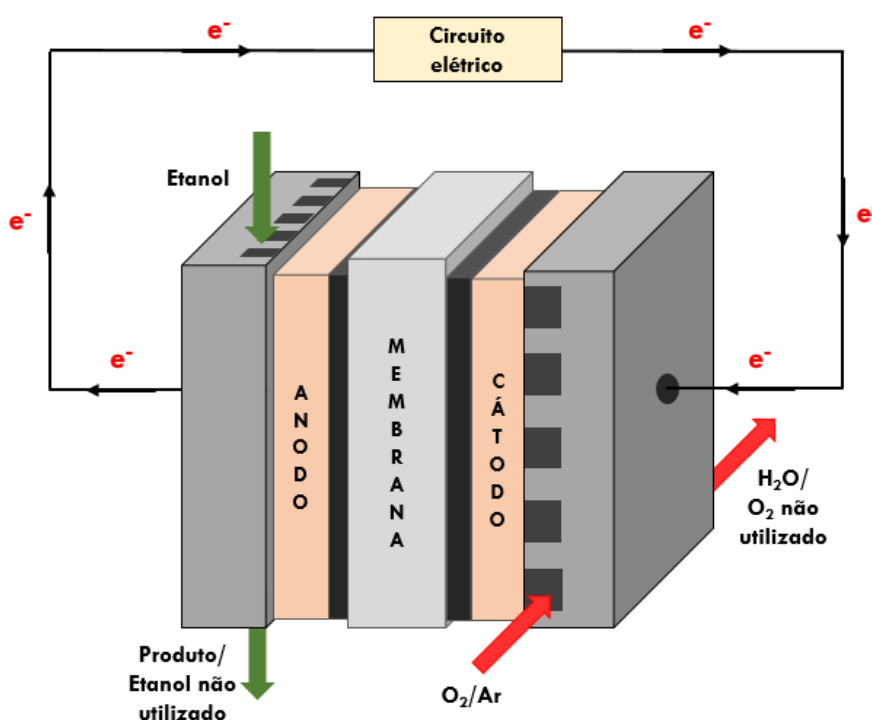
Figura 1 - Produção mundial de etanol em milhões de galões e o histórico da produção de etanol anidro e hidratado no Brasil.



Fonte: Renewable Fuels Association, 2017; Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017.

Comparado ao metanol, o etanol apresenta densidade energética mais elevada ($8,0 \text{ kW h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, contra $6,1 \text{ kW h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ do metanol), isto significa que considerando uma mesma quantidade de ambos, uma energia maior pode ser obtida a partir do etanol, gerando economia de combustível. A Figura 2 apresenta a estrutura básica de uma DEFC, que consiste de um conjunto de eletrodos de membrana (MEA), formado por uma membrana de eletrólito, camadas de catalisador e camadas de difusão. A membrana eletrolítica é um componente essencial de uma célula a combustível, além de separar fisicamente o ânodo do cátodo, a membrana deve permitir o movimento de prótons ou ânions no eletrólito. Os tipos de membranas mais utilizadas atualmente são a membrana de troca protônica (PEM), utilizada em células de eletrólito ácido, e a membrana de troca aniônica (AEM), tipicamente usada em DEFCs alcalinas. Existem várias características principais de uma excelente membrana eletrolítica, incluindo prevenção de oxidação, baixo fluxo de combustível, boa estabilidade mecânica, estabilidade química e térmica a longo prazo. As camadas de catalisador são tipicamente uma mistura de catalisadores metálicos (Pt, PtSn, etc.) e ionômeros (Nafion). As camadas de difusão auxiliam no transporte dos reagentes para a camada de catalisador e são geralmente constituídas por uma camada suporte (à base de carbono) e uma camada microporosa normalmente feita de polímero hidrofóbico e pó de carbono (AN; ZHAO, 2015).

Figura 2 - Esquema de simplificado de uma célula combustível de etanol direto.

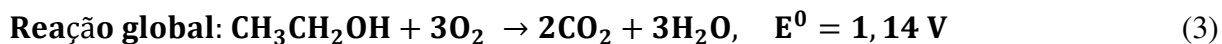
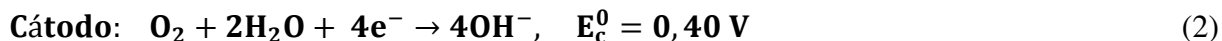
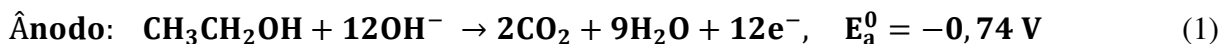


Fonte: próprio autor

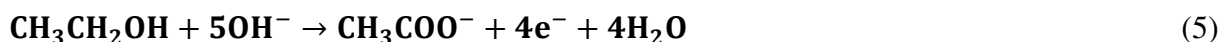
A operação de uma DEFC tem como finalidade promover a reação de oxidação completa do etanol, ou seja, convertê-lo em dióxido de carbono, produzindo 12 elétrons por molécula. Já a oxidação completa do metanol em uma DMFC gera 6 elétrons, entretanto, o percentual de reação de oxidação completa das DMFCs é maior em relação às DEFCs. Este percentual inferior nas DEFCs se deve a diferentes contratempos relacionados ao tipo de catalisador, estrutura do combustível, tipo de membrana, temperatura, concentração etc. Dessa forma, para que o etanol possa ser utilizado como fonte de combustível, é necessário ainda um maior desenvolvimento das DEFCs, com objetivo de minimizar estes problemas e melhorar sua eficiência (AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016).

A eletro-oxidação do etanol em células a combustível pode ocorrer em ambiente ácido ou alcalino. O meio utilizado interfere diretamente na reação e em outras características da célula. As células a combustível alcalinas são dispositivos que utilizam uma solução aquosa de hidróxido de sódio ou potássio como eletrólito. Este tipo de célula tem chamado bastante atenção nos últimos anos devido ao melhor desempenho obtido em comparação às DEFCs ácidas, resultado principalmente da cinética mais rápida da oxidação de etanol e redução de oxigênio em meio alcalino. A estrutura básica das DEFCs alcalinas é semelhante às DEFCs ácidas, no entanto, o uso da membrana de troca protônica (PEM) neste caso não é viável devido à baixa concentração de H^+ , sendo esta substituída por uma membrana de troca aniônica (AEM), que permite o transporte dos íons OH^- do cátodo para o ânodo (AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016).

Em uma DEFC alcalina, o etanol misturado ao eletrólito alcalino é introduzido na câmara de ânodo da célula e o oxigênio na câmara de cátodo da célula. O etanol flui através da camada de difusão do ânodo até a camada de catalisador, onde o etanol é oxidado gerando teoricamente dióxido de carbono, água e elétrons. A água presente na solução do combustível juntamente com a água formada na EOR, difundem-se pela membrana até o cátodo, enquanto os elétrons produzidos seguem pelo circuito externo. No cátodo ocorre a reação de redução do oxigênio (ORR). O oxigênio é conduzido através da camada de difusão do cátodo até a camada de catalisador onde se combina com os elétrons e a água produzindo íons OH^- . Os íons OH^- gerados são conduzidos através da membrana para o ânodo onde participam da reação de oxidação do etanol. As reações que ocorrem em uma DEFC alcalina são representadas pelas equações (1), (2) e (3) (AN; ZHAO, 2015):



Como mencionado anteriormente, apenas parte do etanol é completamente oxidado a CO_2 . Geralmente os produtos obtidos são uma mistura de acetaldeído e ácido acético e CO_2 , sendo que em meio ácido a quantidade de CO_2 entre esses produtos é inferior a 5%. As reações de oxidação parcial do etanol à acetaldeído e ácido acético envolvem a liberação de apenas 2 e 4 elétrons respectivamente, o que provoca uma diminuição considerável no conteúdo de energia utilizável. A obtenção de ácido acético como produto da reação é aceita, tendo em vista que esta substância é atóxica, pouco corrosiva sobre o solo e possui grande solubilidade em água. Entretanto, o acetaldeído é indesejável pois é irritante, altamente tóxico e cancerígeno, além de provocar uma perda de 83% no rendimento faradáico. As reações de oxidação parcial do etanol à acetaldeído e ácido acético (acetato) em DEFCs alcalinas são dadas pelas Equações (4) e (5) (BADWAL et al., 2015):



As células a combustível alcalinas oferecem uma série de vantagens em relação as células de eletrólito ácido. A cinética mais rápida para ORR e EOR em meio básico, permite a substituição dos eletrocatalisadores a base de platina por metais mais baratos como prata, níquel e paládio. Outro fator positivo é o meio menos corrosivo que possibilita o uso de uma variedade maior de metais como catalisadores e proporciona uma maior longevidade do equipamento. Por outro lado, um grande problema observado em células alcalinas é a formação de sais carbonatos. Os íons OH^- presentes no sistema reagem com dióxido de carbono formando íons carbonato ou bicarbonato. Estes íons por sua vez reagem com a base adicionada (NaOH ou KOH) formando por exemplo Na_2CO_3 ou K_2CO_3 . Estes sais dificultam a difusão dos íons no meio, prejudicando o desempenho da célula (ANTOLINI; GONZALEZ, 2010).

1.2 Eletrocatalisadores para oxidação de etanol

Um dos maiores desafios para a aplicação em larga escala das DEFCs é o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para oxidação de etanol. Os principais problemas observados nestes dispositivos, geralmente estão relacionados aos catalisadores anódicos. A polarização do catalisador e dificuldade na divisão das cadeias C-C provocam um baixo desempenho da DEFC. Para tentar solucionar estes problemas diversos tipos de materiais foram testados como catalisador, entre estes, atualmente platina e paládio são os mais estudados (AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016).

A platina é um material amplamente explorado como catalisador para o desenvolvimento de células a combustível, devido suas excelentes propriedades na adsorção e dissociação do etanol. Diferentes estudos demonstraram que catalisadores bimetálicos e trimetálicos de Pt com elementos como Ru, Sn, Au, Ce, Fe, Pb, entre outros, promovem uma melhora na atividade e na seletividade da oxidação de etanol para CO₂, comparados com a Pt monometálica. Porém, o elevado custo da Pt dificulta a comercialização das células a combustível, uma vez que, corresponde a cerca de 54% do custo total da pilha de células de combustível (WANG; ZOU; CAI, 2015).

Além da questão do preço, em comparação ao sucesso que trouxe para estudos de células de combustível de metanol a Pt também encontrou reatividade baixa em etanol. Dessa forma, muitas pesquisas voltaram suas atenções para o paládio (Pd), que é um metal do mesmo grupo da platina, mas um pouco mais eletropositivo. O Pd é o catalisador menos reativo em meios ácidos, no entanto, em meio alcalino apresentou um desempenho superior em comparação com Pt (AKHAIRI; KAMARUDIN, 2016). Por outro lado, apesar de ter um custo inferior à Pt, o Pd também é um metal nobre, bastante escasso na crosta, o que dificulta sua experimentação e aplicação.

1.3 Níquel

Uma das alternativas possíveis para reduzir os preços das células a combustível e impulsionar sua comercialização é a utilização de catalisadores a base de metais não nobres. Em especial, o níquel vem despertando o interesse de muitos pesquisadores devido sua alta atividade eletrocatalítica para oxidação de moléculas orgânicas pequenas em meio básico (CARDOSO et al., 2009). O níquel é um metal de transição branco acinzentado e pertence ao grupo 10 da tabela periódica, seu número atômico é 28, possui massa atômica 58,7, seu peso

específico é de 8,5 g/cm³, com um ponto de fusão localizado em aproximadamente 1453 graus Celsius, encontra-se no estado sólido a temperatura ambiente. É dotado de qualidades significativas à utilização industrial, como por exemplo, a ductibilidade (propriedade física de um material de suportar deformação plástica sob a ação de uma determinada carga, sem o risco de fratura ou rompimento), ou então a maleabilidade (capacidade de ser moldado por deformação), condutor de eletricidade e calor, é um material de grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação.

O níquel tem sido considerado o metal de mais promissor com fase ativa em formulações de materiais para catalise considerando-se a atividade catalítica e a relação custo/benefício (CONTRERAS et al. 2014). Fleischmann et al. (1971), Kim e Park (2005), e Ghanem et al. (2015) reportaram a eletro-oxidação de etanol em meio básico catalisada por hidróxido de níquel. A espécie intermediária NiOOH foi apontada como a responsável pela atividade catalítica. Silva et al. (2010) relataram uma atividade catalítica superior do hidróxido de níquel suportado em carbono (Ni(OH)₂/C), comparado a platina comercial (Pt/C, E-Tek), frente a oxidação de metanol, etanol e etileno glicol. Em pesquisas recentes, Soliman et al. (2016), utilizando nanopartículas de níquel depositadas em grafite, e Hassaninejad-Darzi e Gholami-Esfidvajani (2016), avaliando nanopartículas de fosfato de níquel suportado em nanotubos de carbono, verificaram elevadas atividades eletrocatalíticas para oxidação de etanol.

Eletrodos quimicamente modificados com complexos organometálicos de níquel foram amplamente estudados para eletro-oxidação catalítica de diferentes moléculas orgânicas, em especial metanol e etanol. Ourari et al. (2014) investigaram o comportamento catalítico do complexo Ni(II)-(N,N'-bis(2,5-dihidroxibenzilideno)-1,2-diaminoetano) para a reação de oxidação de alguns álcoois alifáticos tais como metanol, etanol, 2-metil-1-propanol e isopropanol, obtendo boa eficiência eletrocatalítica. Estes autores relatam que as correntes eletrocatalíticas para a oxidação de metanol foram pelo menos 80 vezes superiores às obtidas em eletrodos modificados com filmes de hidróxido de níquel em soluções alcalinas. A eletro-oxidação de metanol em meio básico também foi avaliada frente a outros complexos como o bis(salicilaldeído)-níquel(II)-dihidratado (MOUSAVI et al., 2016) e meso-tetra(4-carboxifenil)porfirinato de níquel(II) (JAFARIAN et al., 2011). Cardoso et al. (2009) utilizando o complexo níquel-dimetilglioxima (Ni(II)(DMG)₂), verificaram uma elevada atividade catalítica para oxidação de metanol e etanol, atribuída a espécie [(DMG)₂(H₂O)Ni(III)ONi(III)(OH)(DMG)₂], produzida durante o processo de varredura do potencial. Experimentos com eletrodo de disco rotatório mostraram que a oxidação

eletrocatalítica destes álcoois pelo complexo Ni(II)(DMG)_2 é um processo de 4 elétrons que produz um ânion formiato (oxidação do metanol) ou um ânion acetato (oxidação do etanol).

A fenantrolina, 1,10-fenantrolina ou o-fenantrolina (Phen) é um ligante bidentado muito utilizado na coordenação de cátions de metais de transição. Phen é um sistema heteroaromático planar rígido e hidrofóbico no qual os átomos de nitrogênio atuam de forma cooperativa na ligação catiônica (BENCINI; LIPPOLIS, 2010). Complexos de níquel contendo o ligante Phen têm aplicações em diferentes áreas da química devido suas propriedades catalíticas e biológicas. Em pesquisa recente de Yan et al. (2016) um eletrodo de carbono vítreo modificado com níquel(II)-bis(1,10-fenantrolina) e nanotubos de carbono mostrou boa seletividade e sensibilidade para determinação simultânea de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico.

1.4 Materiais a base de grafeno

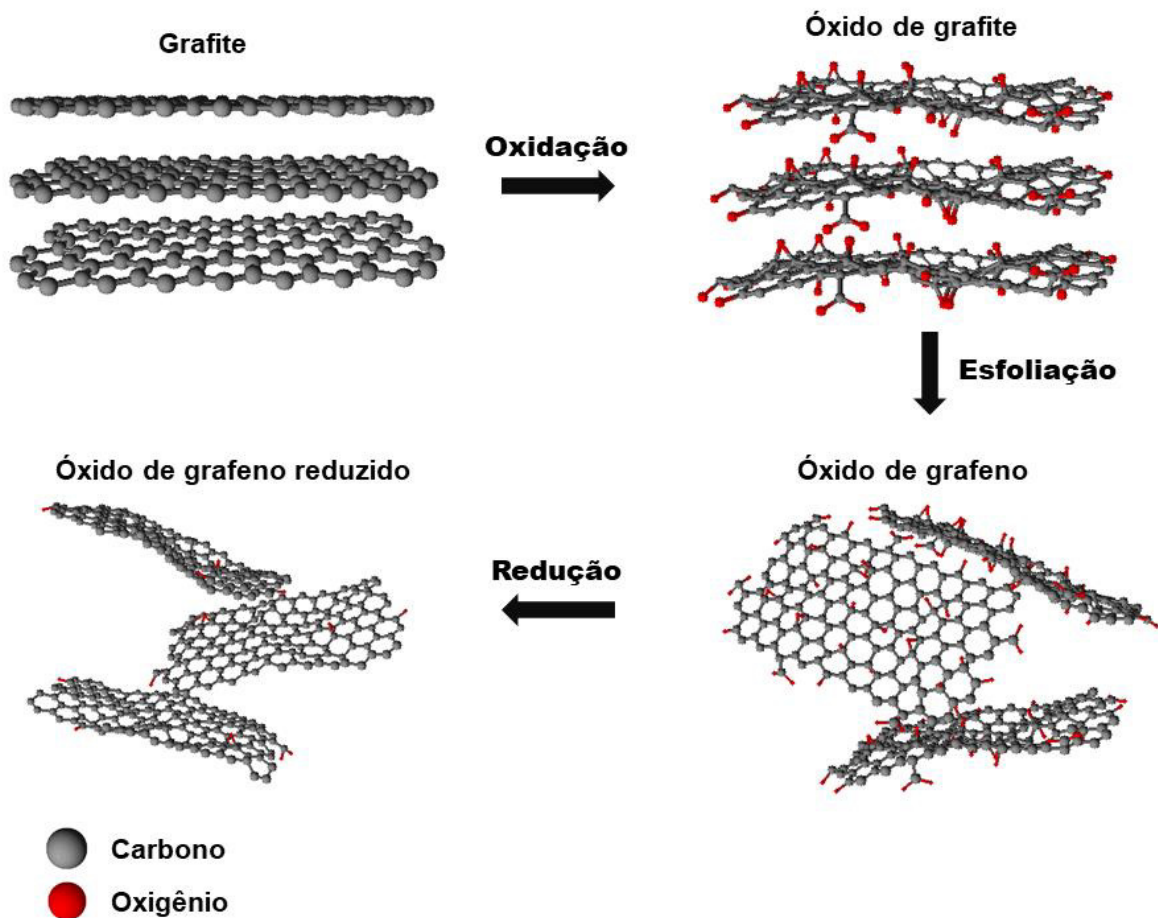
O grafeno é um material que vem atraindo muita atenção devido às suas excelentes propriedades incluindo rigidez, elasticidade, alta condutividade térmica e alta condutividade elétrica. Essas características fazem com que o grafeno possa ser utilizado em muitas aplicações e trazer avanços tecnológicos significativos. A primeira investigação teórica a respeito do grafeno foi realizada na década de 1940, no entanto, somente em 2004 o grafeno foi preparado pela primeira vez em laboratório através da esfoliação de grafite pirolítico altamente orientado (ZHONG et al., 2017). O grafeno consiste em uma única camada de átomos de carbono, com hibridização sp^2 , formando uma folha de estrutura hexagonal bidimensional. A fabricação do grafeno inclui diferentes métodos como esfoliação física ou química, crescimento epitaxial através de deposição química de vapor (CVD), descompactação de nanotubos de carbono (CNT) (via métodos eletroquímicos, químicos ou físicos) e redução de açúcares (como glicose ou sacarose) (PHIRI et al., 2017).

Devido ao crescente interesse em relação a materiais baseados em grafeno, o óxido de grafite, obtido pela primeira em 1859 pelo químico Benjamin C. Brodie, ressurgiu como objeto de intensas pesquisas devido ao seu papel como precursor da produção econômica de materiais à base de grafeno. O óxido de grafite apresenta uma estrutura em camadas semelhante a grafite, mas com os planos dos átomos de carbono decorados por grupos funcionais oxigenados, especialmente grupos epóxido e hidroxilo, além de grupos carbonila e carboxila localizados nas bordas. Estes grupos provocam um distanciamento entre as camadas e também tornam as camadas de espessura atômica hidrofílicas. Dessa forma, essas camadas oxidadas podem ser esfoliadas em água sob ultrasonicação moderada. Quando estas folhas esfoliadas contêm apenas

uma ou poucas camadas de átomos de carbono, são chamadas de óxido de grafeno (PEI; CHENG, 2012).

O óxido de grafeno é um material de baixa condutividade devido ao caráter covalente das ligações C-O que interrompem a conjugação sp^2 da rede hexagonal do grafeno. No entanto, o óxido de grafeno pode ser parcialmente reduzido a folhas de grafeno, por meio da remoção dos grupos contendo oxigênio. Assim, a estrutura conjugada do grafeno é recuperada, resultando em óxido de grafeno reduzido (rGO) com propriedades elétricas importantes parcialmente restauradas (KONIOS et al., 2014). O rGO é normalmente considerado como um tipo de grafeno quimicamente derivado e também pode ser denominado como grafeno funcionalizado, grafeno quimicamente modificado, grafeno quimicamente convertido ou grafeno reduzido (PEI; CHENG, 2012). A rota de obtenção do rGO a partir do grafite é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Rota de obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir do grafite.



Fonte: próprio autor

O processo de redução do óxido de grafeno tem como objetivo produzir materiais com estrutura e propriedades semelhantes às do grafeno prístino (sem defeitos) obtido por esfoliação mecânica direta de camadas individuais de grafite. Embora muitos esforços tenham sido realizados, este objetivo ainda está longe de ser alcançado. Os grupos funcionais residuais e os defeitos alteram radicalmente a estrutura do plano do carbono. Portanto, não é adequado referir-se ao rGO, simplesmente como o grafeno, pois as propriedades são consideravelmente diferentes (PEI; CHENG, 2012).

O grafeno e seus derivados vem sendo bastante explorados como suporte para eletrocatalisadores metálicos em células de combustível. O interesse por estes materiais para essa finalidade é justificado pela alta área de superfície específica e alta condutividade elétrica. As vantagens de possuir uma área de superfície específica elevada e condutividade elétrica são, respectivamente, a provisão de locais adicionais para a deposição do catalisador por unidade de volume e a aceleração do transporte de elétrons (SOO et al., 2015).

Considerando as vantagens relacionadas a utilização de suportes a base de grafeno em eletrocatalisadores metálicos, bem como o bom desempenho eletrocatalítico dos complexos organometálicos de níquel para oxidação de moléculas orgânicas, o presente trabalho teve como tema principal a investigação da atividade eletrocatalítica do complexo níquel(II)-bis(1,10-fenantrolina) suportado em óxido de grafeno reduzido para a eletro-oxidação de etanol.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar o desempenho eletrocatalítico do complexo níquel(II)-bis(1,10-fenantrolina) suportado em óxido de grafeno reduzido para a eletro-oxidação de etanol em meio básico.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar o eletrocatalisador níquel(II)-bis(1,10-fenantrolina) suportado em óxido de grafeno reduzido (rGO/Ni(II)(Phen)₂).
- Caracterizar, físico-quimicamente, os materiais obtidos através das técnicas de Espectroscopia na região do UV-Vis, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (DRX).
- Avaliar o efeito do suporte utilizado (rGO) na resposta eletrocatalítica;
- Encontrar as melhores condições experimentais para a realização dos ensaios variando parâmetros;
- Estudar e caracterizar a atividade catalítica para a eletro-oxidação de etanol do rGO/Ni(II)(Phen)₂, com as técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica (VC), Cronoamperometria e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Todos os reagentes, utilizados neste trabalho, foram de grau analítico e usados sem purificação adicional: sulfato de níquel hexahidratado, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck); 1,10-fenantrolina (Dinâmica); etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Dinâmica); hidróxido de sódio, NaOH (Merck); sulfato de potássio, K_2SO_4 (Merck); ferricianeto de potássio, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Merck); grafite sintético em pó, com tamanho da partícula menor que $20\text{ }\mu\text{m}$, (Aldrich); ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Aldrich); permanganato de potássio, KMnO_4 (Aldrich); ácido clorídrico, HCl (Aldrich); peróxido de hidrogênio, H_2O_2 (Merck); acetona, CH_3COCH_3 (Merck); dimetilformamida, $(\text{CH}_3)_2\text{N-COH}$ (Merck); cloreto de sódio, NaCl (Merck).

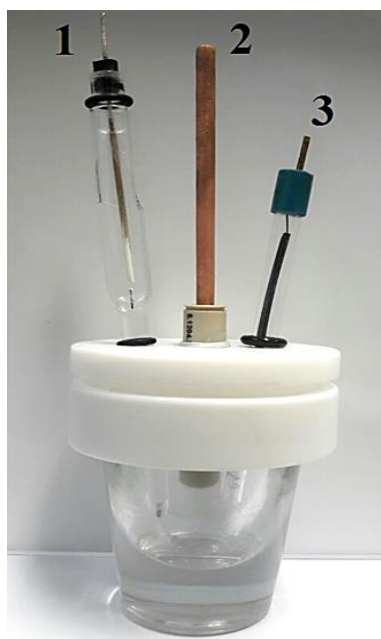
Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água deionizada (resistência $\geq 18\text{ M}\Omega\text{ cm}$), purificada através de um sistema Milli-Q (Millipore Inc., EUA). Para a eliminação da interferência do oxigênio nos experimentos eletroquímicos, as soluções utilizadas como eletrólito suporte foram saturadas com gás nitrogênio do tipo gás especial 4,6 analítico da White Martins S. A.

3.2 Equipamentos e Materiais

Espectros eletrônicos na região UV-Vis (290-800 nm) do ligante Phen e do complexo Ni(II)(Phen)_2 foram registrados em um aparelho da Thermo Fisher Scientific, modelo Evolution 60S, a partir de soluções em meio aquoso nas concentrações $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$. Espectros de infravermelho dos materiais (GO, rGO, Ni(II)(Phen)_2 e $\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2$) foram obtidos com o espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21 na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com amostras preparadas em pastilhas de KBr (1%). Análises de DRX foram realizadas com difratômetro Bruker D8 Advance utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ no intervalo de ângulo 2θ entre 5 e 80° .

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos (Figura 4) utilizando um potenciostato modelo PGSTAT 302 da Metrohm-Autolab. Um eletrodo de grafite pirolítico ($A_{\text{geom}} = 0,196\text{ cm}^2$), $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}$ e platina, foram utilizados como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas aplicando onda senoidal com amplitude de 5 mV rms na faixa de frequência de 1 Hz - 100 kHz a um potencial de $0,6\text{ V}$.

Figura 4 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica.



- 1. Eletrodo de referência (Ag/AgCl)**
- 2. Eletrodo de trabalho (PGE, $A_{\text{geom}} = 0,196 \text{ cm}^2$)**
- 3. Eletrodo auxiliar (Platina)**

Fonte: próprio autor

As medidas de pH das soluções foram realizadas em um medidor de pH digital, modelo Q-400A da Quimis (Diadema - SP). As pesagens dos reagentes utilizados foram feitas numa balança analítica digital, modelo TE214S da Sartorius (Alemanha).

3.3 Preparação do óxido de grafite e óxido de grafeno reduzido

O óxido de grafite foi preparado a partir do pó de grafite, de acordo com o método proposto por Hummers e Offeman (1958). Inicialmente o pó de grafite foi tratado duas vezes com HCl 5%, depois filtrado, lavado com água destilada e seco a 110°C durante 24 h. Em seguida, pó de grafite (5 g) e H₂SO₄ concentrado (115 mL) foram agitados num banho de gelo e KMnO₄ (15 g) foi adicionado gradualmente. Após 40 min de agitação, adicionou-se lentamente água destilada (230 mL) para um aumento de temperatura para 98°C. A temperatura foi mantida a 35°C durante 30 min. Depois, a reação foi finalizada pela adição de um grande volume de água (700 mL) e solução de H₂O₂ a 30% (50 mL). O material obtido foi filtrado à vácuo, lavado sucessivamente com solução aquosa de HCl a 5% e seco a 50°C durante 24 h (DU et al., 2010).

Para a obtenção do óxido de grafeno reduzido, 0,5 g do óxido de grafite foram adicionados em 170 mL de água deionizada. A mistura foi dispersa por sonicação durante 2 h.

Em seguida, 450 mg de sulfato de hidrazina foram adicionados e a mistura foi agitada a 80°C durante 24 h. A suspensão negra obtida foi filtrada e lavada duas vezes com 250 mL de água deionizada e 100 mL de acetona. O precipitado resultante foi seco a 40°C durante 12 h (ROTETA et al., 2016).

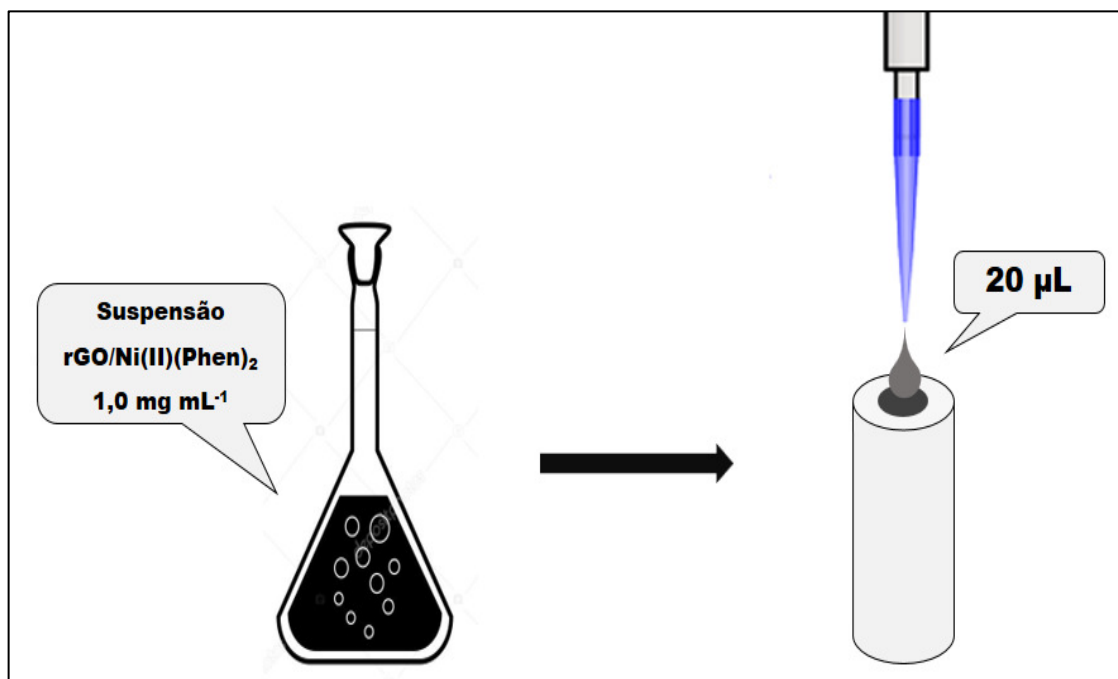
3.4 Preparação do compósito rGO/Ni(II)(Phen)₂

O complexo Ni(II)(Phen)₂ foi preparado de acordo com procedimento anteriormente relatado na literatura (YAN et al., 2016). Para otimização o compósito rGO/Ni(II)(Phen)₂ foi preparado em diferentes razões mássicas de suporte e complexo (rGO:Ni(II)(Phen)₂ = 1:3, 1:5, 1:10, 1:15 e 1:20 m/m), utilizando em todos os casos o mesmo procedimento. O rGO foi disperso em dimetilformamida utilizando ultrassom durante 30 minutos, logo após, Ni(II)(Phen)₂ foi adicionado a suspensão. Após 30 min de sonicação, a suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 24 h. A solução resultante foi centrifugada para se obterem os precipitados.

3.5 Modificação do eletrodo de grafite pirolítico com o compósito rGO/Ni(II)(Phen)₂

Primeiramente foi preparada uma suspensão aquosa do compósito rGO/Ni(II)(Phen)₂ na concentração 1,0 mg mL⁻¹. Antes da modificação, a superfície do eletrodo de grafite pirolítico foi polida em feltro com alumina e, em seguida, lavado com água deionizada. Após a limpeza do eletrodo, uma alíquota de 20 µL da suspensão foi depositada diretamente na superfície do eletrodo e, em seguida, levado ao dessecador para secagem a vácuo.

Figura 5 - Procedimento de modificação do eletrodo de grafite pirolítico.

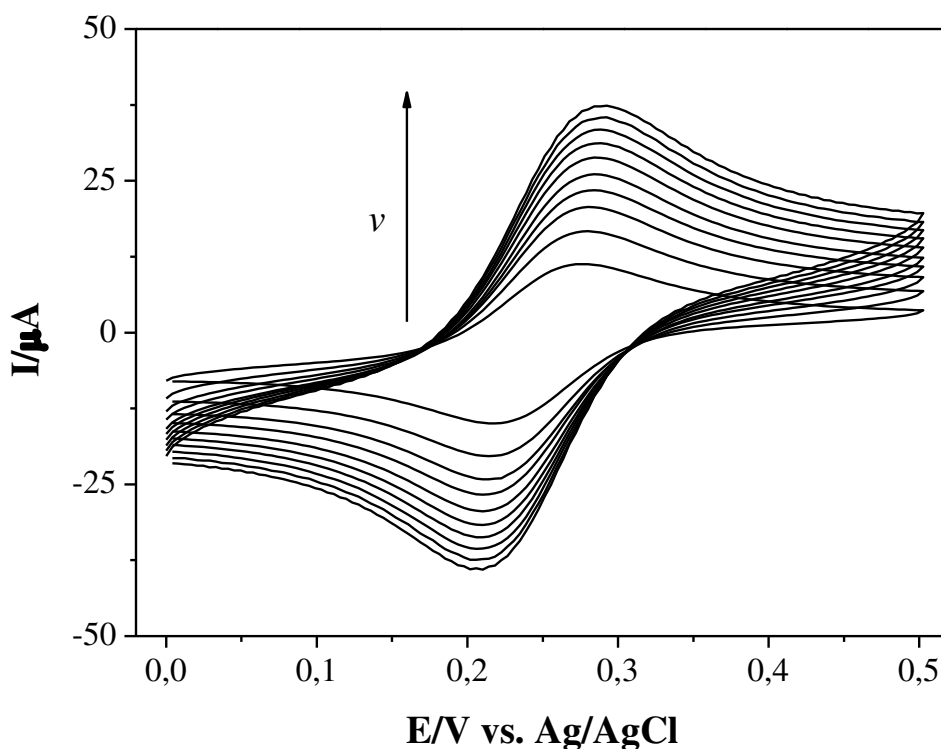


Fonte: próprio autor

3.6 Avaliação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo de grafite pirolítico

A área ativa do eletrodo de grafite pirolítico foi avaliada através de experimento de voltametria cíclica utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto. A Fig. 6 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, saturada com N_2 , em diferentes velocidades de varredura.

Figura 6 - Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura de potencial (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e 0,1 V s^{-1}) para o sistema ferricianeto/ferrocianato em uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em K_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com N_2 .



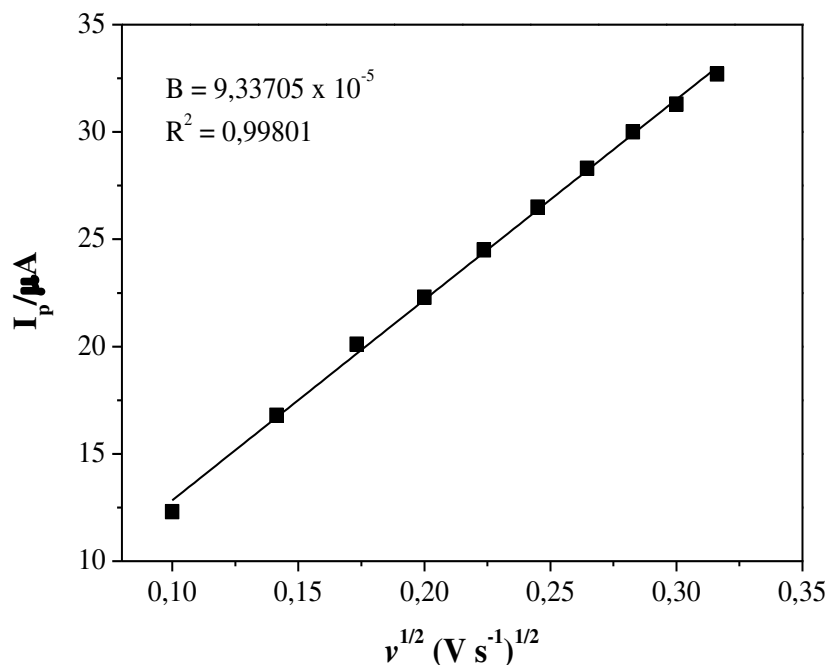
Fonte: próprio autor

Assumindo que o sistema apresenta um comportamento nerstiano ideal sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas a superfície do eletrodo, a corrente de pico máxima (I_p) é relacionada com a velocidade de varredura do potencial v (V s^{-1}) de acordo com a equação (BARD; FAULKNER, 1980):

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (6)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C é a concentração de espécies em solução (mol cm^{-3}) e v a velocidade de varredura (V s^{-1}). Esta equação apresenta comportamento linear, isto é, uma reta que passa pela origem e com o coeficiente angular dado por $2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C$.

Figura 7 - Gráfico da dependência da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto (Dados extraídos da Figura 6).



Fonte: próprio autor

A Figura 7 mostra o gráfico de I_p versus a $v^{1/2}$, com os valores extraídos da Figura 6. Tendo em vista que as observações feitas em relação a Equação 11 são obedecidas obteve-se um coeficiente angular igual a $9,337 \times 10^{-5} A V^{-1/2} s^{1/2}$. Substituindo este valor na Equação 6 e considerando $n = 1$, $D = 6,32 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ e $C = 1 \times 10^{-6} mol cm^{-3}$, foi determinado o valor de $0,139 cm^2$ para a área eletroativa do eletrodo de grafite pirolítico.

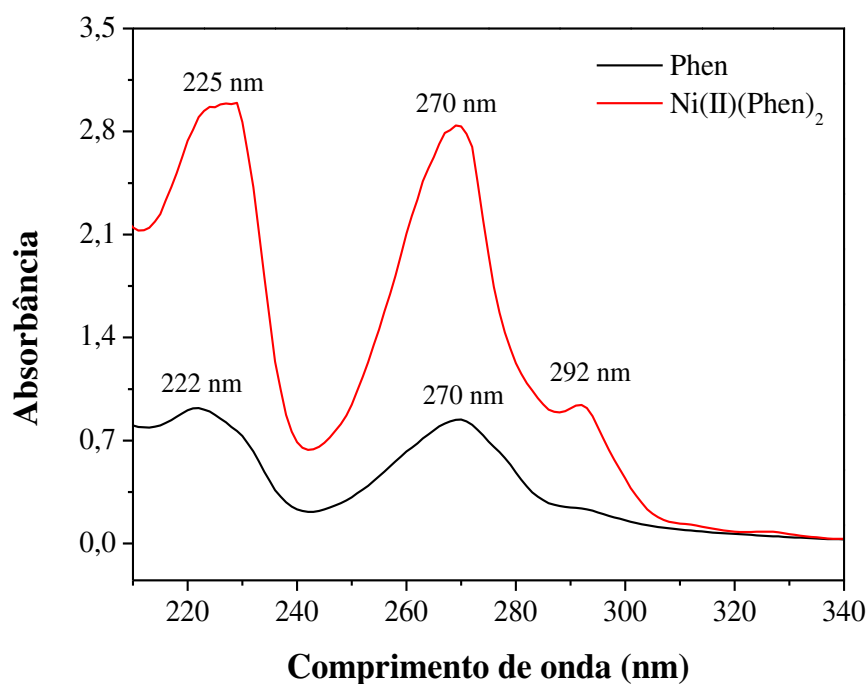
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Física do Material rGO/Ni(II)(Phen)₂

4.1.1 Espectroscopia na região do UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para confirmar a formação do complexo Ni(II)(Phen)₂. Na Figura 8, o espectro do ligante Phen livre apresenta bandas com máximos de absorção em 222 e 270 nm, que são valores próximos as absorções de UV esperadas para este ligante em meio aquoso (229 e 265 nm) (BENCINI; LIPPOLIS, 2010). O espectro do complexo mostra três picos, sendo que a banda em 225 é atribuído ao deslocamento da banda do ligante puro em 222 nm. Por outro lado, observou-se também um aumento nas absorbâncias, quando comparado com o espectro do ligante livre. Além disso, uma nova banda com máximo de absorção em 292 nm foi observado no espectro do complexo. Estas mudanças são atribuídas à reação de complexação entre o Ni e o ligante Phen. O resultado obtido está de acordo com a literatura (YULIZAR et al., 2013) e confirma a formação do complexo Ni(II)(Phen)₂.

Figura 8 - Espectros de absorção no UV-Vis para o ligante Phen e para o complexo Ni(II)(Phen)₂ ambos na concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio aquoso.

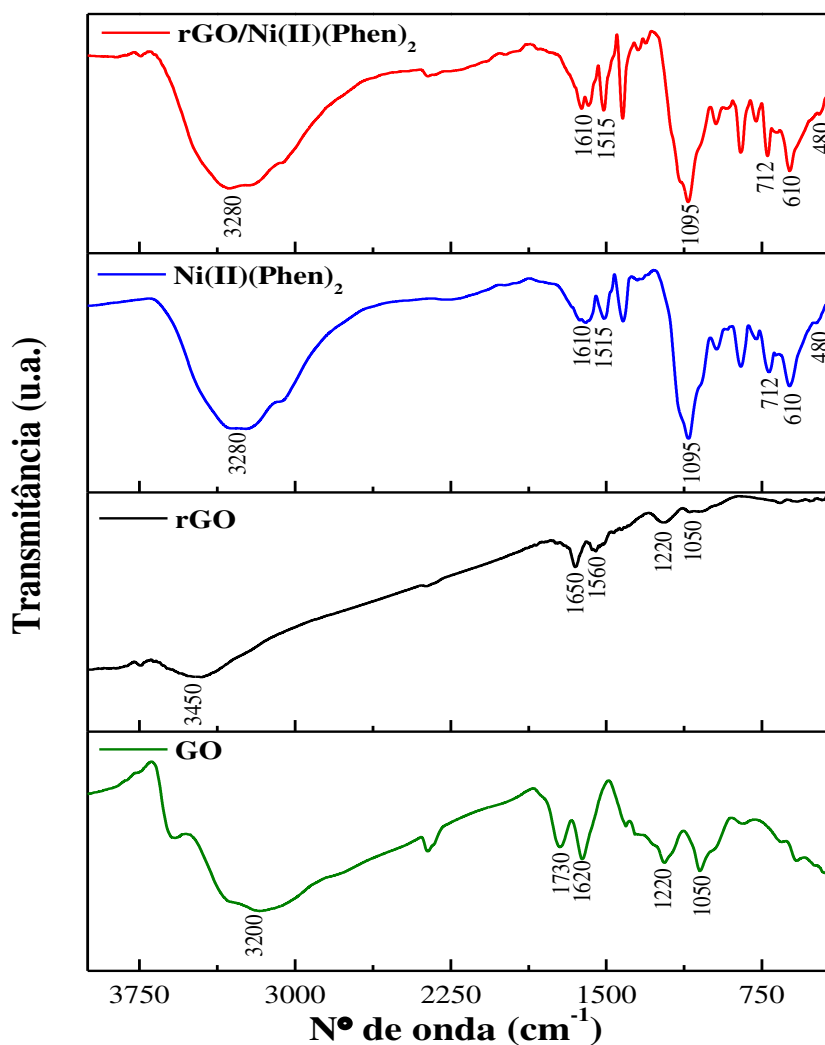


Fonte: próprio autor

4.1.2 Espectroscopia de infravermelho

A Figura 9 apresenta os espectros de infravermelho obtidos de 400 a 4000 cm^{-1} , para as amostras GO, rGO, Ni(II)(Phen)₂ e rGO/Ni(II)(Phen)₂. O espectro obtido para o GO exibe uma série de bandas atribuídas a diferentes tipos de grupos funcionais oxigenados, resultantes do processo de oxidação. A presença destes grupos é confirmada em: 3200 cm^{-1} (relacionada a vibração de estiramento e deformação de O-H), 1730 cm^{-1} (vibração de estiramento C=O), 1220 cm^{-1} (vibração de estiramento C-OH) e 1050 cm^{-1} (vibração de estiramento C-O). A banda em 1620 cm^{-1} é atribuída à presença de H₂O adsorvido ou a domínios gráfiticos não-oxidados correspondentes a ligações C=C de anéis benzênicos (SHEN et al., 2012).

Figura 9 - Espectros de FTIR das amostras de GO, rGO, Ni(II)(Phen)₂ e rGO/Ni(II)(Phen)₂.



Fonte: próprio autor

Tabela 2 - Dados dos espectros de FTIR extraídos da Figura 9, para as amostras de GO, rGO, Ni(II)(Phen)₂ e rGO/Ni(II)(Phen)₂.

Amostra				Atribuição
GO	rGO	Ni(II)(Phen) ₂	rGO/Ni(II)Phen) ₂	
3200	3450	-	-	$\nu(\text{OH})$
-	-	3280	3280	H ₂ O absorvida
1730	-	-	-	$\nu(\text{C=O})$
1620				
-	-	1610	1610	$\nu(\text{C=N})$
-	1560	-	-	Esqueleto rGO
-	-	1515	1515	Esqueleto Phen
1220	1220	-	-	$\nu(\text{C-OH})$
1050	1050	-	-	$\nu(\text{C-O})$
-	-	1095	1095	$\delta(\text{C-H})$
-	-	712, 610	712, 610	$\gamma(\text{C-H})$
-	-	480	480	$\nu(\text{Ni-N})$

Fonte: próprio autor

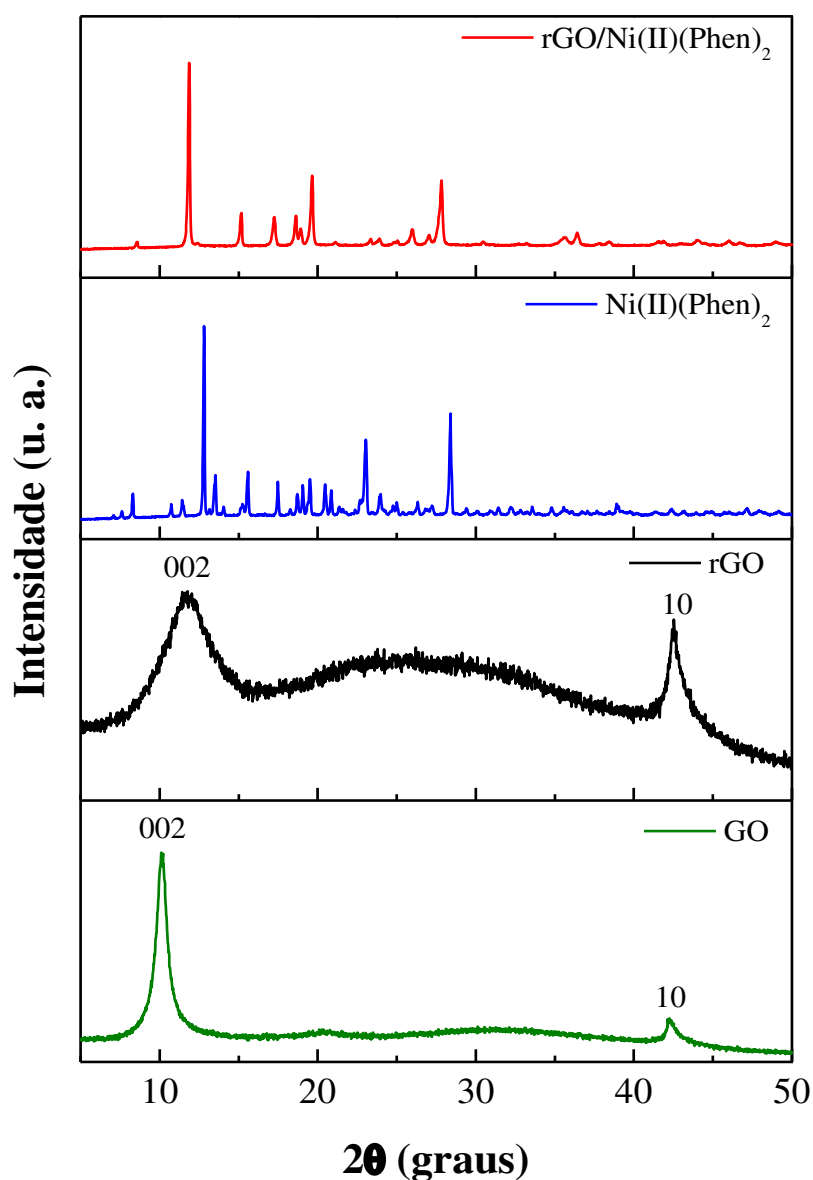
Para o rGO observa-se uma redução na intensidade das bandas atribuídas as vibrações de estiramento O-H e C-O, observadas por volta de 3450 e 1050 cm⁻¹ respectivamente. A banda em 1730 cm⁻¹ desaparece indicando a remoção de C=O. Este resultado mostra que muitos grupos contendo oxigênio foram removidos e confirma o sucesso da redução do óxido de grafeno (LI; YANG, 2014). Além disso, é observado a formação de uma nova banda a 1560 cm⁻¹ correspondente as vibrações de esqueleto do rGO, o que concorda com relato anterior de Satheesh e Jayavel (2013).

Foram obtidos espectros semelhantes para o Ni(II)(Phen)₂ e rGO/Ni(II)(Phen)₂, ambos exibem bandas características dos grupos presentes na estrutura molecular do complexo: em 3280 cm⁻¹ (atribuída a presença de água ligada), 1610 cm⁻¹ (vibração de estiramento C=N), 1515 cm⁻¹ (bandas de esqueleto do ligante phen), 1095 cm⁻¹ (vibração de flexão no plano C-H), 712 cm⁻¹ e 620 cm⁻¹ (vibração de flexão fora do plano C-H), 480 cm⁻¹ (vibração Ni-N) (PRIOR; RUJIWATRA, 2011; WANG et al., 2015).

4.1.3 Difração de raios x

Análises de difração de raios x foram utilizadas para investigar a fase e a estrutura dos materiais sintetizados (Figura 10). O difratograma obtido para o óxido de grafite apresentou picos de difração em $10,12^\circ$ e $42,26^\circ$ que correspondem as reflexões (002) e (10) do GO, respectivamente. Para o rGO foi observado um deslocamento dos picos para valores mais positivos ($11,70^\circ$ e $42,56^\circ$), sendo este resultado semelhante ao de trabalhos anteriores (STOBINSKI et al., 2014; HAM et al., 2014).

Figura 10 - Difratogramas das amostras GO, rGO, Ni(II)(Phen)₂ e rGO/Ni(Phen)₂.



Fonte: próprio autor

A partir dos difratogramas obtidos para o GO e rGO, as distâncias interlamelares e o tamanho dos cristais foram calculados utilizando, respectivamente, a lei de Bragg (Eq. 7) e a equação de Scherrer (Eq. 8) aplicadas a reflexão (002) (BRAGG, 1949; SCHERRER, 1918):

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (7)$$

$$C = \frac{0,9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (8)$$

sendo d_{002} a distância interlamelar, λ o comprimento de onda da radiação de Cu (0,154 nm), C o tamanho do cristal, β a largura na meia altura em radianos e θ o ângulo de Bragg no plano referente ao pico. O número médio de lâminas por cristal foi obtido dividindo a equação (8) pela equação (9) (STOBINSKI et al., 2014):

$$\frac{C}{d} \approx N \text{ (nº de camadas)} \quad (9)$$

Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros estruturais do OG e rGO, obtidos dos difratogramas de raios X.

Amostra	2 θ (°)	Largura do pico (°)	C (nm)	d_{002} (nm)	N
GO	10,12	3,31	8,81	0,87	10-11
rGO	11,70	0,91	2,41	0,75	3-4

Fonte: próprio autor

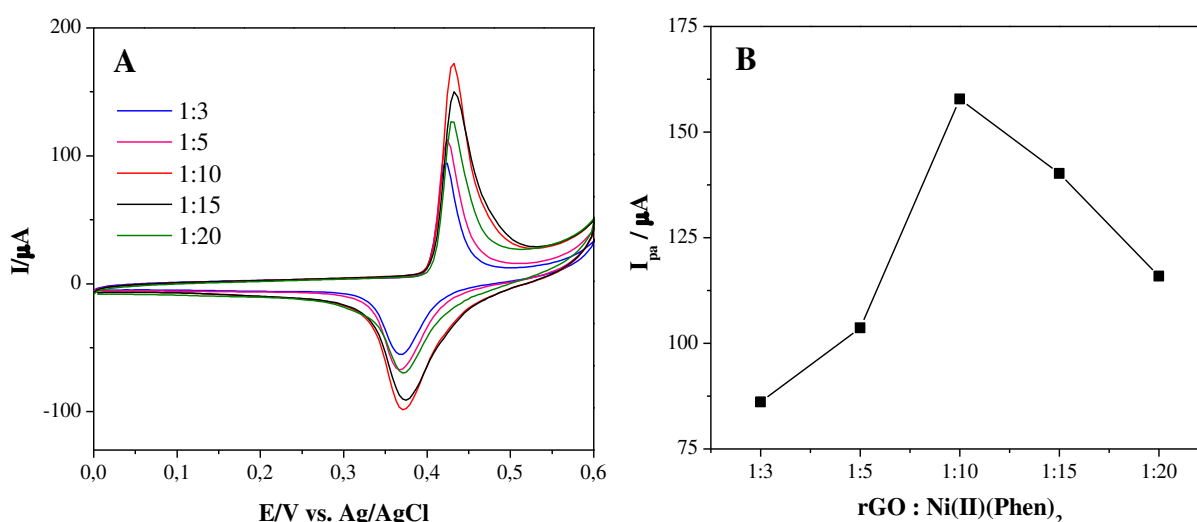
As distâncias interlamelares calculadas para as amostras de GO e rGO foram, respectivamente, 0,87 e 0,75 nm, que são valores maiores, quando comparados ao grafite (0,335 nm). O aumento da distância entre as camadas observado no óxido de grafite e no óxido de grafeno reduzido em relação ao grafite, é atribuído a presença de grupos funcionais oxigenados, defeitos estruturais e à presença de moléculas de água intercaladas (ALEKSANDRZAK, 2017). É importante ressaltar que estes valores são apenas estimativas. Alguns fatores, entretanto, como a técnica de preparação da amostra e as limitações da equação de Scherrer podem interferir nos resultados.

4.2 Caracterização eletroquímica do rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE

4.2.1 Efeito da razão mássica do rGO:Ni(II)(Phen)₂ na resposta eletroquímica

Para avaliar a influência do percentual de Ni(II)(Phen)₂ na resposta eletroquímica do compósito rGO/Ni(II)(Phen)₂, foram registrados voltamogramas cíclicos, em NaOH 0,5 mol L⁻¹ e $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ para o eletrodo de grafite pirolítico modificado com o compósito preparado em cinco diferentes razões mássicas de rGO e Ni(II)(Phen)₂ (rGO:Ni(II)(Phen)₂ = 1:3, 1:5, 1:10, 1:15 e 1:20 m/m).

Figura 11 - (A) Voltamogramas cíclicos (40º ciclo) obtidos em NaOH 0,5 mol L⁻¹ para o PGE modificado com o compósito rGO/Ni(II)(Phen)₂ preparado em diferentes razões mássicas. Velocidade de varredura: 0,02 V s⁻¹. (B) Correntes de pico anódicas versus a razão mássica.



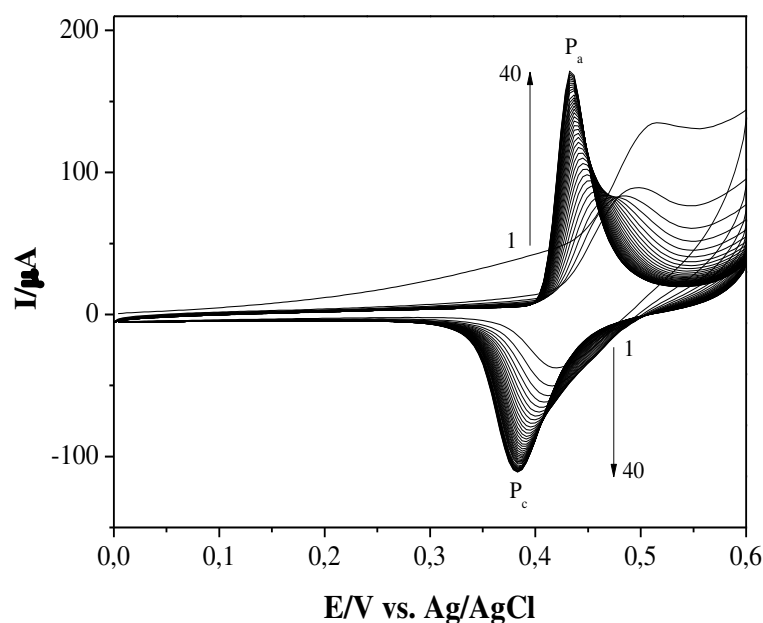
Fonte: próprio autor

Conforme pode ser observado na Figura 11, o aumento do percentual do complexo Ni(II)(Phen)₂ no catalisador promove aumento na corrente de pico anódica até a razão de 1:10. Então, a partir da razão 1:10 a corrente começa a diminuir. A redução das correntes de pico anódicas observadas nas proporções 1:15 e 1:20, pode ser atribuída ao percentual relativamente pequeno do rGO no compósito, fazendo com que o suporte tivesse pouca influência sobre a resposta eletroquímica. Os valores das correntes de pico anódicas obtidos foram 86,09; 103,61; 157,80; 140,2 e 115,91 μA, para as razões mássicas, 1:3, 1:5, 1:10, 1:15 e 1:20, respectivamente. Dessa forma, optou-se por utilizar a razão rGO:Ni(II)(Phen)₂ = 1:10 nos demais experimentos.

4.2.2 Efeito da ativação do eletrodo e do pH

A Figura 12 apresenta 40 voltamogramas cíclicos consecutivos do eletrodo de grafite pirolítico modificado com o compósito rGO/Ni(II)(Phen)₂ em NaOH 0,5 mol L⁻¹ na faixa de potencial 0 a 0,6 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos consecutivos de rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE em NaOH 0,5 M (rGO:Ni(II)(Phen)₂ = 1:10). Velocidade de varredura: 0,02 V s⁻¹ (40 ciclos).

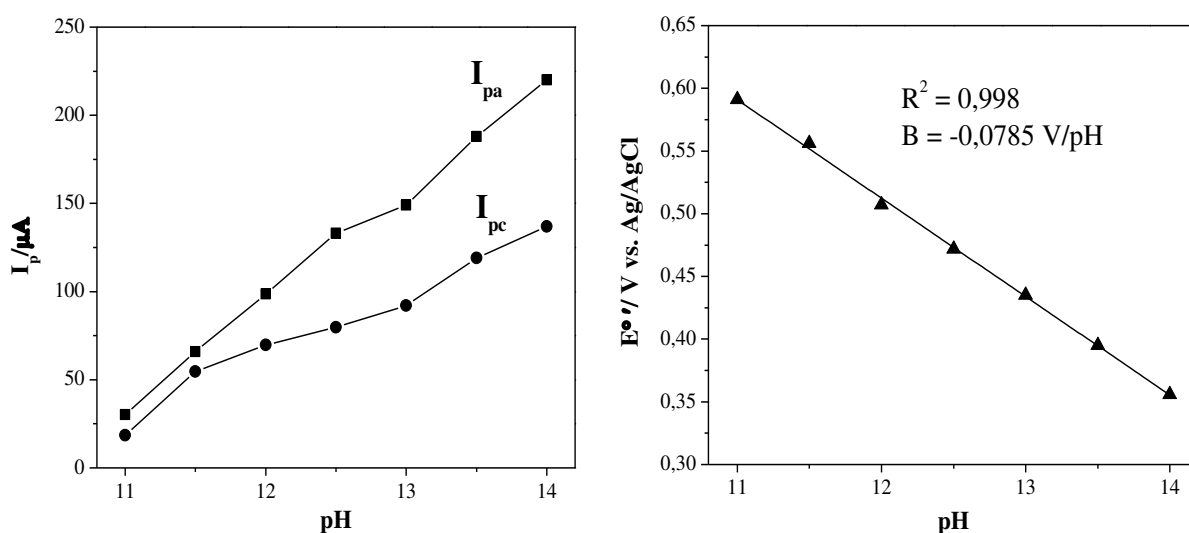


Fonte: próprio autor

No primeiro ciclo é observada a formação de picos de oxidação e redução em 0,51 e 0,42 V, respectivamente, atribuídos ao par redox Ni(II)/Ni(III). Nos ciclos seguintes ocorre um deslocamento dos potenciais de pico anódicos e catódicos no sentido negativo, estabilizando a 0,43 (P_a) e 0,38 (P_c) V. Além disso, as correntes de pico de anódicas (P_a) e catódicas (P_c) aumentaram gradualmente com as varreduras sucessivas. Estes resultados evidenciam a alteração na composição ativa do complexo Ni(II)(Phen)₂ como resultado do processo de varredura repetido, que pode ser atribuído ao enriquecimento progressivo da espécie $[(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ni(III)ONi(III)(OH)(Phen)}_2]^-$ convertida a partir de Ni(II)(Phen)₂ na superfície do eletrodo. A resposta voltamétrica obtida é semelhante as descritas anteriormente na literatura para oxidação eletroquímica de complexos de níquel em meio alcalino (CISZEWSKI; STEPANIAK, 2012; GOLIKAND et al., 2006; MOUSAVI et al., 2016).

Para investigar o efeito do pH no comportamento voltamétrico, voltamogramas cíclicos do rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE foram registrados em soluções de NaOH nas concentrações 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , 0,1 e 1,0 mol L⁻¹. Nas soluções cujas concentrações de NaOH eram menores que 0,1 mol L⁻¹, adicionou-se NaCl para manter a concentração total de eletrólito em 0,1 mol L⁻¹ (CARDOSO et al., 2009). O gráfico da Figura 13 mostra o efeito do pH sobre as correntes de pico catódicas e anódicas e sobre o potencial de pico médio (média dos potenciais de pico anódico e catódico).

Figura 13 - Correntes de pico e potenciais de pico médio do processo redox do Ni(II)(Phen)₂ suportado em rGO em função do pH da solução. $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: próprio autor

Como pode ser observado, o aumento do pH da solução provoca um aumento das correntes anódicas e catódicas, além de deslocar o potencial de pico médio para potenciais menos positivos, o que indica que os íons OH⁻ estão envolvidos no processo redox. Uma relação linear entre o potencial de pico médio e o pH é observado, e uma inclinação de 78,5 mV / pH é obtida, indicando um processo redox com 1,5 prótons por transferência de elétrons. Com base neste resultado, e relatos anteriores da literatura a reação redox ocorrida durante o processo de varredura de potencial pode ser descrita como (CARDOSO et al., 2009).



Na literatura a oxidação de Ni(II)(DMG)₂ e outros complexos de Ni como Ni-porfirina na superfície do eletrodo, tem sido explicada pela equação abaixo (GOLIKAND et al., 2006; GOLABI; NOZAD, 2004):



Esta explicação, entretanto, não considera o tipo de ligante coordenante (ex: DMG, Phen, porfirinas, etc) o que provoca o equívoco de que estes compostos de coordenação são dissociados. O composto de coordenação de Ni(II)(Phen)₂ é altamente estável (constante de estabilidade $\beta_2 = 10^{17,1}$), e pouco solúvel e a dissociação deste composto em uma solução alcalina requer altas temperaturas (CARDOSO et al., 2009; DE DONCKER et al., 1985).

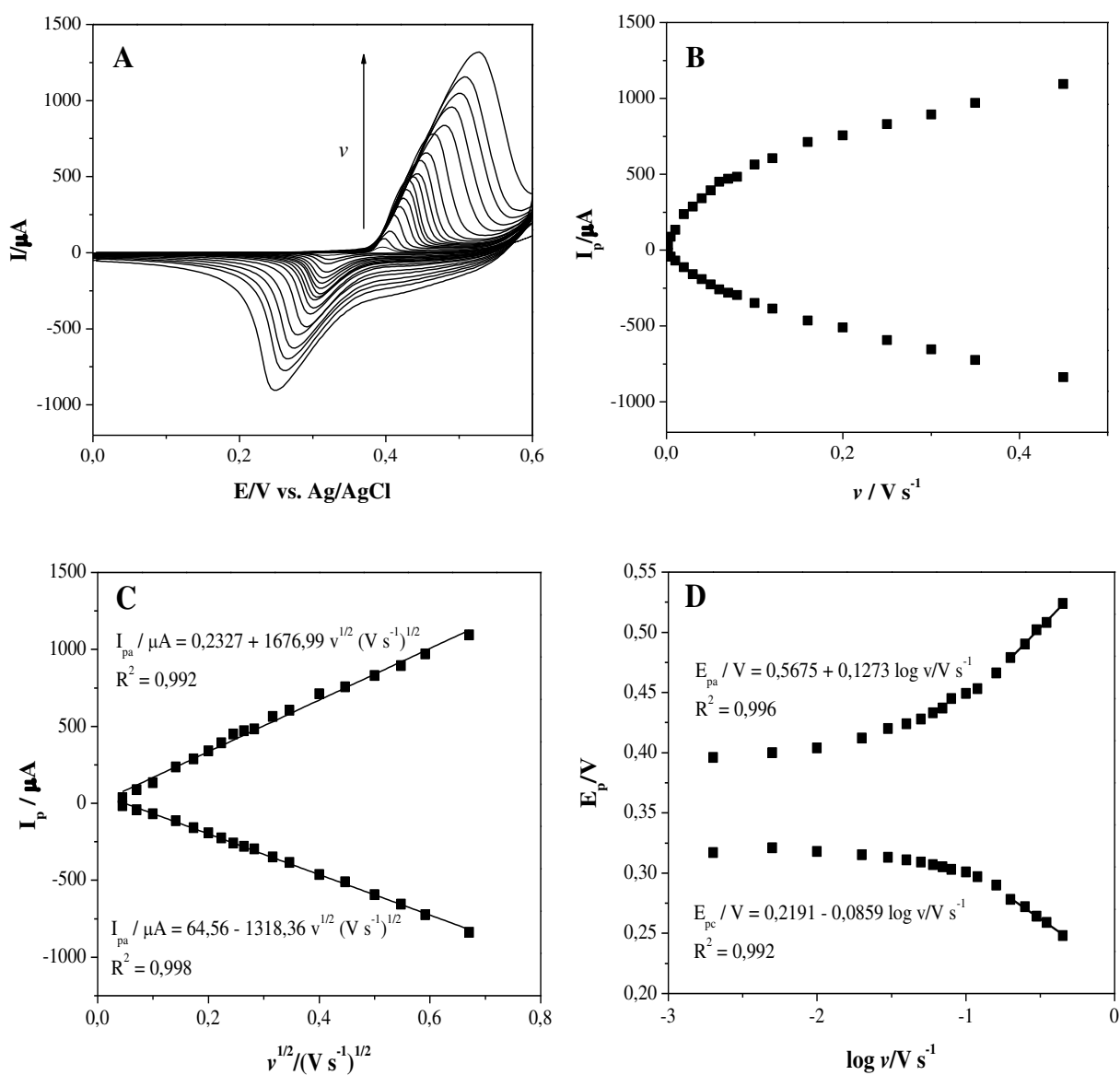
4.2.3 Estudo da velocidade de varredura de potencial

O efeito da velocidade de varredura do potencial para o comportamento voltamétrico do rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE foi investigado no intervalo de 0,002 a 0,45 V s⁻¹ em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ (Figura 14A). Não foi observado uma relação linear entre a velocidade de varredura e as correntes de pico anódicas e catódicas (Figura 14B). Entretanto, como mostrado na Figura 14C, as correntes de pico variaram linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, sugerindo que o processo redox do complexo [(Phen)₂(H₂O)Ni(III)ONi(III)(OH)(Phen)₂]⁻ no eletrodo de grafite pirolítico é um processo de difusão, o que reflete a difusão relativamente lenta de OH⁻ na superfície do eletrodo (ZHENG; SONG, 2009).

O aumento da velocidade de varredura provocou um deslocamento nos potenciais de pico anódico no sentido positivo, e nos potenciais de pico catódico no sentido negativo, aumentando a separação entre os potenciais de pico (ΔE_p). Por exemplo, os valores de ΔE_p foram 79 e 288 mV a 2 e 500 mV s⁻¹, respectivamente. Mesmo a baixas velocidades de varredura as separações de potencial de pico foram superiores ao valor de 60 mV esperado para sistemas reversíveis. Isto sugere que em NaOH 1,0 mol L⁻¹ o par redox do Ni(II)(Phen)₂ tem um comportamento quase-reversível.

Como mostrado na figura 14D, em velocidades de varredura de potencial elevadas, o potencial de pico E_p é proporcional ao logaritmo da velocidade de varredura devido a limitação cinética. Baseado na teoria de Laviron (1979) a constante de velocidade de transferência de carga aparente (ks) e o coeficiente de transferência de elétrons (α) foram calculados.

Figura 14 - (A) Voltamogramas cíclicos do rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, deaerada com N₂, em diferentes velocidades de varredura (0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,1; 0,12; 0,16; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,45 V s⁻¹). (B) Correntes de pico versus a velocidade de varredura. (C) Correntes de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura. (D) Potenciais de pico versus o logaritmo da velocidade de varredura.



Fonte: próprio autor

Tabela 4 - Valores das correntes de pico anódicas e catódicas, razão entre I_{pa}/I_{pc} , potenciais de pico anódicos e catódicos, valores de ΔE_p e E° , para rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE.

ν (V s ⁻¹)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa}/I_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	E° (V)
0,002	34,89	17,15	2,034	0,396	0,317	0,079	0,357
0,005	87,34	43,02	2,030	0,400	0,321	0,079	0,361
0,01	133,90	69,83	1,918	0,404	0,318	0,086	0,361
0,02	235,90	112,90	2,089	0,412	0,315	0,097	0,364
0,03	287,00	159,90	1,795	0,420	0,313	0,107	0,367
0,04	340,40	191,90	1,774	0,424	0,311	0,113	0,368
0,05	393,40	226,10	1,740	0,428	0,309	0,119	0,369
0,06	449,80	258,60	1,739	0,433	0,307	0,126	0,370
0,07	470,80	281,00	1,675	0,437	0,305	0,132	0,371
0,08	483,80	296,20	1,633	0,445	0,303	0,142	0,374
0,10	563,80	348,10	1,620	0,449	0,301	0,148	0,375
0,12	604,10	385,20	1,568	0,453	0,297	0,156	0,375
0,16	711,40	464,10	1,533	0,466	0,290	0,176	0,378
0,20	755,80	510,60	1,480	0,479	0,278	0,201	0,379
0,25	829,00	593,10	1,398	0,490	0,272	0,218	0,381
0,30	892,80	654,80	1,363	0,502	0,264	0,238	0,383
0,35	970,30	724,70	1,339	0,508	0,259	0,249	0,384
0,45	1094,00	838,70	1,304	0,524	0,248	0,276	0,386

Fonte: próprio autor

Para $\Delta E_p > 200/n$ mV, o gráfico $E_p = f(\log \nu)$ produz duas linhas retas cujas inclinações são iguais a $-2,3RT/\alpha nF$ e $2,3RT/(1-\alpha)nF$ para o pico catódico e anódico, respectivamente. Os valores encontrados para as inclinações de E_p versus $\log \nu$ foram 0,1273 para os picos catódicos e 0,0859 para os picos anódicos. Dessa forma, o valor médio de α calculado foi 0,61. O valor de k_s pode ser calculado a partir da Equação 12 (LAVIRON, 1979):

$$\log k_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \left(\frac{RT}{nF\nu} \right) - \frac{\alpha(1-\alpha)nF\Delta E_p}{2,3RT} \quad (12)$$

onde R é a constante dos gases ideais, F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons envolvidos no processo redox. O valor de k_s calculado foi $0,56 \text{ s}^{-1}$.

4.3. Resposta Eletrocatalítica do rGO/Ni(II)(Phen)₂ para Oxidação de Etanol

4.3.1 Efeito do suporte rGO no comportamento eletroquímico

A Figura 15A apresenta voltamogramas cíclicos de rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE (curva vermelha), PGE (curva preta), rGO/PGE (curva verde) e Ni(II)(Phen)₂/PGE (curva azul) em solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com N_2 , a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Na Figura 15B são representadas as respostas dos diferentes eletrodos na presença de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.

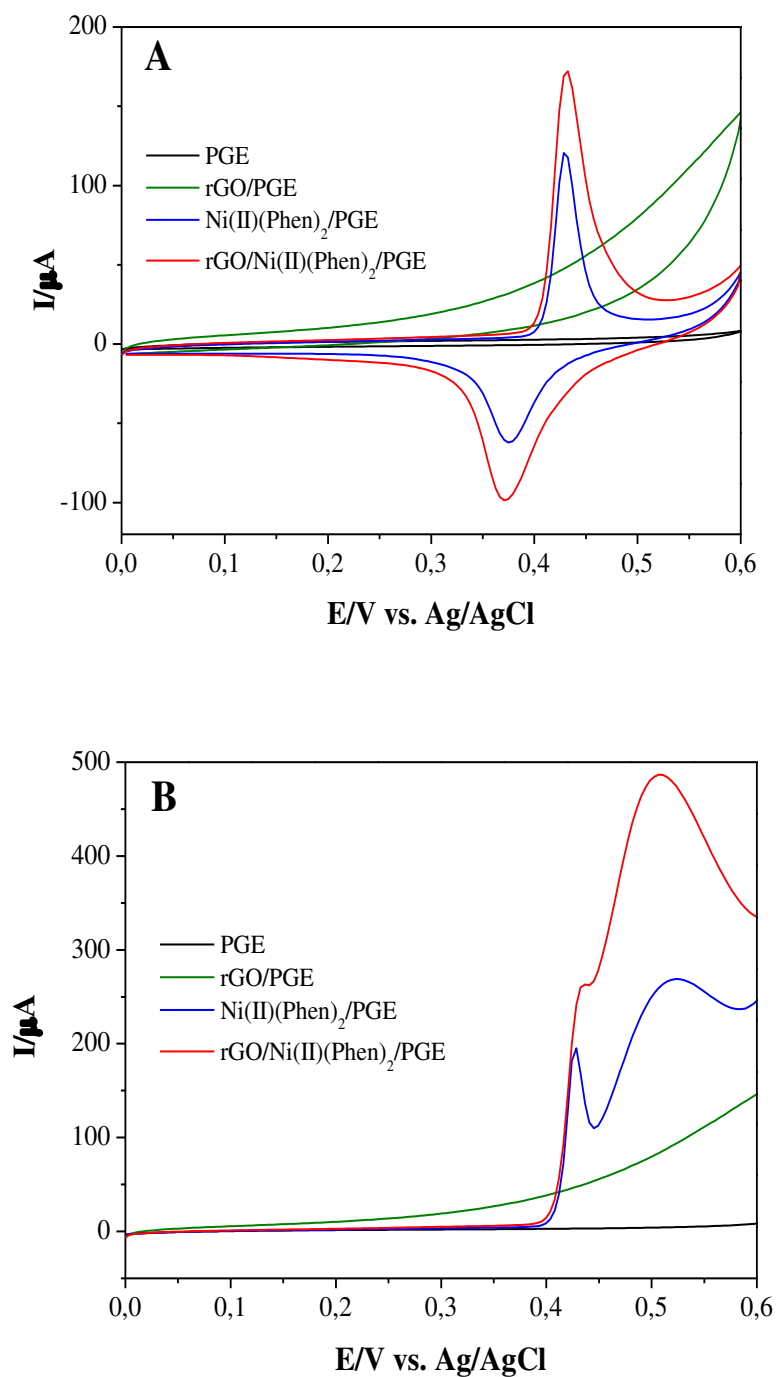
Na presença do eletrólito suporte não foram observados picos redox para o PGE e rGO/PGE na faixa de potencial aplicada (Figura 15A). Para rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE verificou-se a formação de um par de picos redox bem definidos, com correntes de pico elevadas ($I_{pa} = 158 \text{ } \mu\text{A}$), correspondentes a transição entre os diferentes estados de oxidação do níquel. O eletrodo modificado com Ni(II)(Phen)₂ sem rGO, apresentou picos redox na mesma região de potencial, entretanto, as correntes de pico obtidas foram menores ($I_{pa} = 112 \text{ } \mu\text{A}$). O aumento nas correntes de pico anódica e catódica para a modificação com rGO, é atribuído ao aumento da quantidade do complexo Ni(II)(Phen)₂ na superfície do eletrodo proporcionada pela grande área superficial do rGO (SOO et al., 2015).

A partir dos voltamogramas cíclicos do rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE e Ni(II)(Phen)₂/PGE na ausência de etanol, a concentração superficial do complexo foi calculada com a seguinte equação (BARD; FAULKNER, 1980):

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (13)$$

onde Γ é a concentração superficial de $[(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ni(III)ONi(III)(OH)(Phen)}_2]^-$ em mol cm^{-2} , Q é a carga sob o pico de oxidação, A é a área geométrica da superfície do eletrodo de grafite pirolítico e n o número de elétrons transferidos na reação redox. A partir dos voltamogramas apresentados na Figura 14A, as concentrações superficiais do complexo Ni(II)(Phen)₂ foram calculadas sendo $1,74 \times 10^{-8}$ e $8,97 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, para rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE e Ni(II)(Phen)₂/PGE.

Figura 15 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em NaOH 0,5 mol L⁻¹ para PGE, rGO/PGE, Ni(II)(Phen)₂/PGE e rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE na ausência de etanol e (B) na presença de 0,02 mol L⁻¹ de etanol (sentido anódico). Velocidade de varredura 0,02 V s⁻¹.



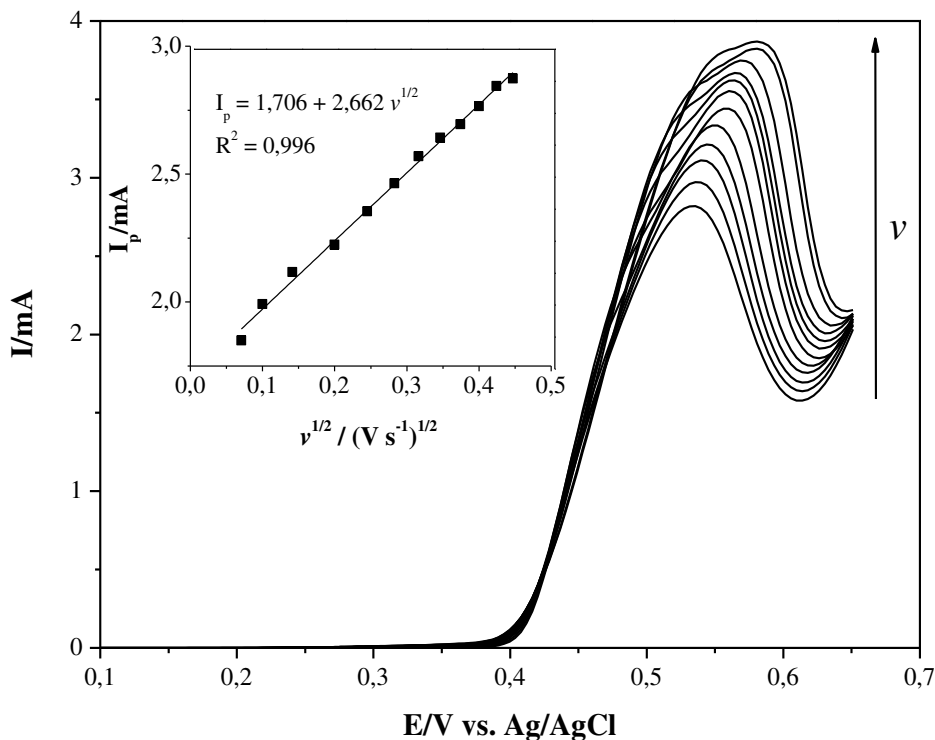
Fonte: próprio autor

A Figura 15B mostra que a oxidação do etanol não ocorre na faixa de potencial aplicada sobre o PGE e rGO/PGE. Por outro lado, rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE e Ni(II)(Phen)₂/PGE exibiram a formação de um novo pico anódico em 0,50 e 0,52 V, respectivamente, que corresponde a oxidação de etanol. Nota-se que o Ni(II)(Phen)₂ utilizado de forma isolada apresenta corrente de pico para oxidação de etanol inferior à do material compósito. Estes resultados sugerem que o rGO/Ni(II)(Phen)₂ melhora a transferência de carga entre o eletrodo e o etanol. O pico de oxidação do etanol aparece em um potencial mais positivo em relação ao pico de oxidação do Ni(II), o que indica que a espécie Ni(III) gerada na oxidação do complexo é a responsável pela atividade catalítica (MOUSAVI et al., 2016).

4.3.2 Efeito da velocidade de varredura na eletro-oxidação de etanol

A Figura 16 mostra voltamogramas cíclicos da eletro-oxidação de etanol (0,2 mol L⁻¹) na superfície de rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE em diferentes velocidades de varredura de potencial (0,005-0,2 V s⁻¹). Como pode ser observado o aumento da velocidade de varredura provoca um aumento nas correntes de pico anódicas, assim como um deslocamento do potencial de pico anódico no sentido positivo, o que confirma a limitação cinética da reação eletroquímica (MOUSAVI et al., 2016). Como mostra a figura inserida a corrente de pico anódica varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), com a equação de $I_p/\text{mA} = 1,706 + 2,662 v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$ e $R^2 = 0,996$. Este comportamento sugere que a oxidação de etanol sobre rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE é controlada pela difusão do etanol da solução para a superfície do eletrodo (HASSANINEJAD-DARZI; GHOLAMI-ESFIDVAJANI, 2016).

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos (sentido anódico) do rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, na presença de etanol 0,2 mol L⁻¹, em diferentes velocidades de varredura (0,005-0,20 V s⁻¹). Figura inserida: I_p versus $v^{1/2}$.

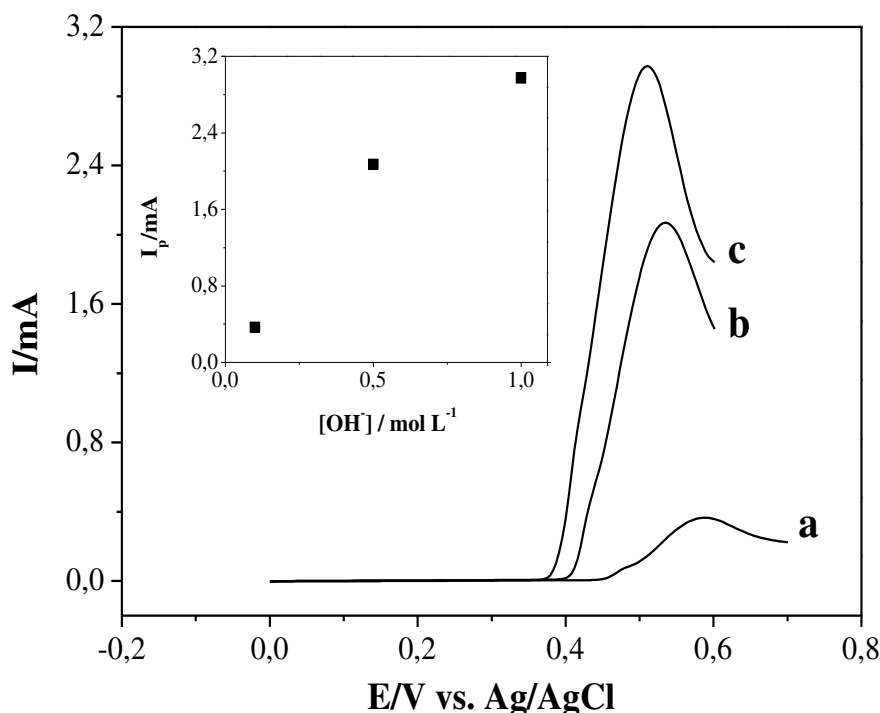


Fonte: próprio autor

4.3.3 Efeito da concentração de OH⁻ na eletro-oxidação de etanol

A Figura 17 mostra a oxidação catalítica de etanol em soluções de NaOH nas concentrações 0,1, 0,5 e 1,0 mol L⁻¹. Os íons OH⁻ estão envolvidos no mecanismo de formação do intermediário responsável pela atividade catalítica do eletrodo modificado (JAFARIAN et al., 2011; WANG et al., 2015). Dessa forma, já se esperava que sua concentração no eletrólito suporte influenciasse sobre a resposta obtida, como de fato foi observado. Com o aumento da concentração de OH⁻, há um deslocamento do pico correspondente a oxidação de etanol para potenciais menores. Além disso, como mostrado na Figura 17 (interna), a corrente catalítica da oxidação do álcool também aumenta com o aumento da concentração de OH⁻.

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos (sentido anódico) obtidos para rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE em soluções contendo (a) 0,1 (b) 0,5 e (c) 1,0 mol L⁻¹ de NaOH. A concentração de etanol em cada solução é de 0,1 mol L⁻¹. Figura inserida: I_p versus a concentração de OH⁻. Velocidade de varredura 0,02 V s⁻¹.

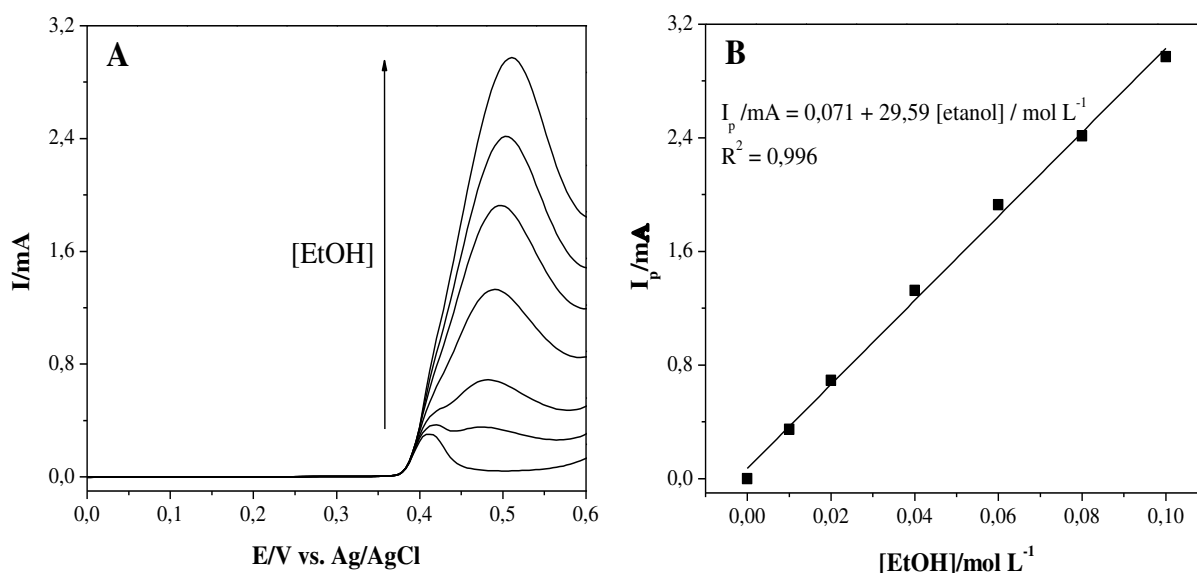


Fonte: próprio autor

4.3.4 Efeito da concentração de etanol

A Figura 18A mostra voltamogramas cíclicos (sentido anódico) da oxidação de etanol sobre rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE obtidos a partir da variação da concentração de etanol no meio (0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 mol L⁻¹). Pode-se observar que o pico correspondente a oxidação do etanol cresce com o aumento da concentração de etanol e que ocorre um pequeno deslocamento do potencial de pico no sentido positivo. Além disso, a medida que se aumenta a concentração de etanol no meio, observa-se que o pico correspondente a transição Ni²⁺/Ni³⁺, sofre uma deformação, que pode ser atribuída aos produtos que são gerados na oxidação de etanol, e também passam a ser oxidados. Este efeito é mais acentuado nas concentrações mais altas de modo que o processo de oxirredução de Ni²⁺/Ni³⁺ não pode mais ser visualizado. A Figura 18B mostra a dependência da corrente de pico catalítica e a concentração de etanol na célula. Verifica-se uma relação linear na faixa de concentrações estudadas (0-0,1 mol L⁻¹).

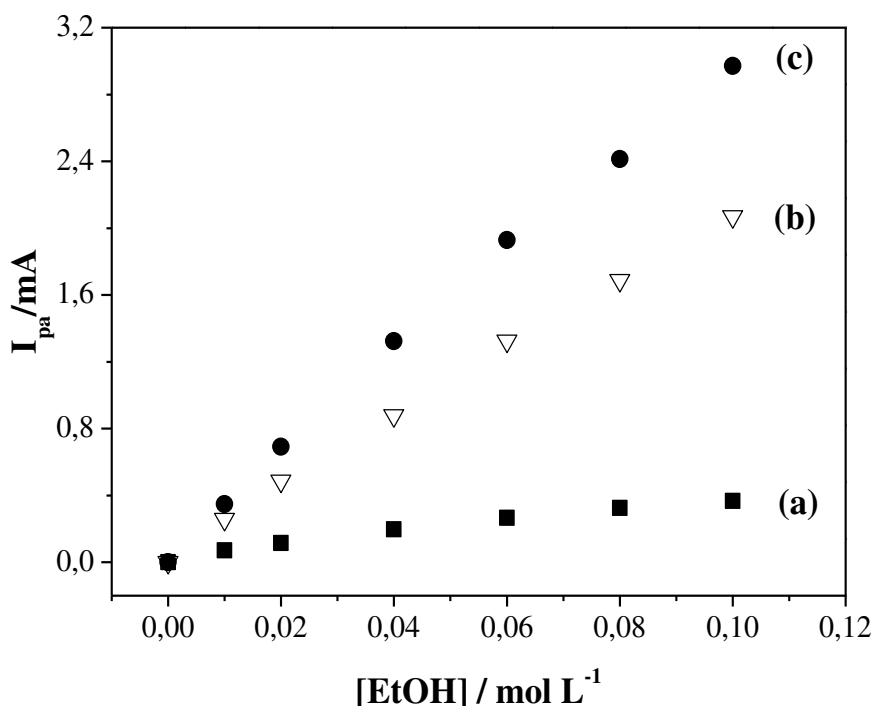
Figura 18 - A) Voltamogramas cíclicos (sentido anódico) do rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE em diferentes concentrações de etanol (0, 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,1 mol L⁻¹). (B) I_p versus a concentração de etanol. Concentração de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e velocidade de varredura 0,02 V s⁻¹.



Fonte: próprio autor

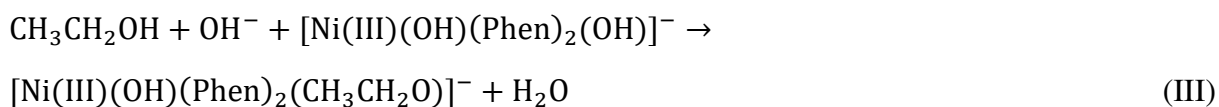
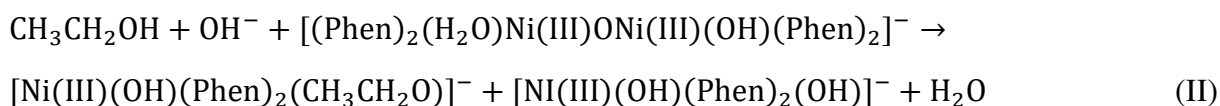
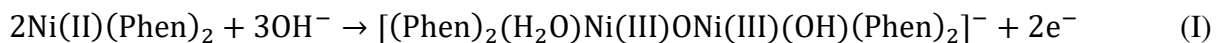
A Figura 19 mostra a dependência da corrente de pico de oxidação em relação a concentração de etanol em diferentes concentrações de OH⁻. Nas três concentrações, as correntes de pico aumentaram linearmente com a concentração de etanol na faixa de 0-0,1 mol L⁻¹. Entretanto fica evidente que na concentração 0,1 mol L⁻¹ de OH⁻ as correntes de pico foram bastante inferiores em comparação as concentrações 0,5 e 1,0 mol L⁻¹. Estes resultados sugerem que o íon OH⁻ desempenha um papel importante na oxidação catalítica do etanol e que a oxidação do álcool é limitada pela difusão nestas soluções. A literatura também mostrou esse comportamento para a eletro-oxidação de etanol em meio básico sobre eletrodo modificado com complexo de níquel, o que foi explicado pela participação direta do íon OH⁻ no processo de oxidação (CARDOSO et al., 2009).

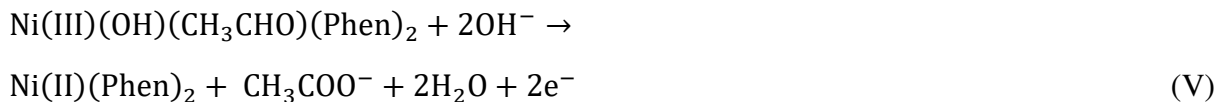
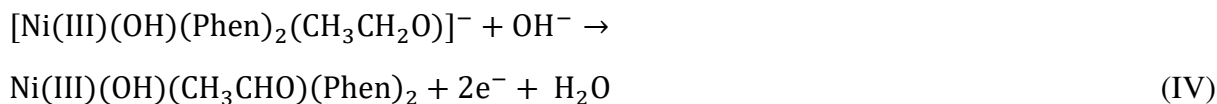
Figura 19 - Correntes de pico versus a concentração de etanol no intervalo de 0,01 a 0,1 mol L⁻¹ em diferentes concentrações de OH⁻ (mol L⁻¹): (a) 0,1; (b) 0,5 e (c) 1,0.



Fonte: próprio autor

Considerando que a carga do catalisador, a concentração de OH⁻ e a concentração de álcool têm fortes efeitos sobre as correntes catalíticas para a oxidação de etanol, o mecanismo para a reação de oxidação de etanol catalisada pelo complexo Ni(II)(Phen)₂ é proposto a seguir baseado na literatura (CARDOSO et al., 2009; GOLIKAND et al., 2006; KÖTZ; YEAGER, 1980).



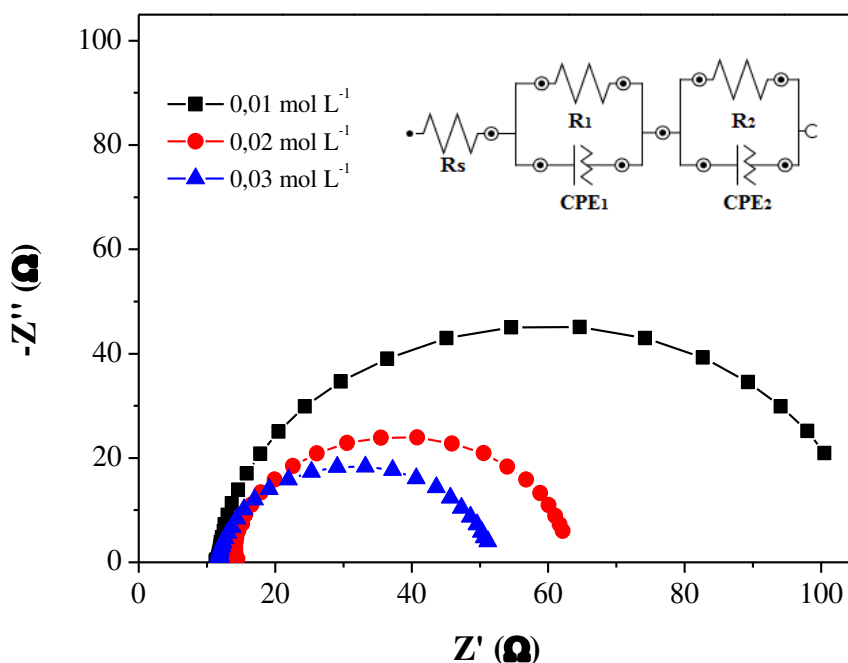


O mecanismo proposto considera uma reação envolvendo 4 elétrons, resultando como produto de reação o ácido acético, que é o principal produto da EOR em meio alcalino (AN; ZHAO; LI, 2015). O Ni(II)(Phen)_2 gerado na reação (V) será novamente oxidado a $[(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ni(III)ONi(III)(OH)(Phen)}_2]^-$ de acordo com a reação (I), dando continuidade ao ciclo da reação catalítica. É importante ressaltar que este mecanismo é baseado na literatura disponível, para uma melhor compreensão dos passos envolvidos na reação são necessários estudos adicionais.

4.3.5 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica permite a investigação das características de transferência de carga, caracterizadas pelas mudanças da resposta impedimétrica na interface eletrodo-solução. Diagramas de Nyquist obtidos para as concentrações 0,01; 0,02 e 0,03 mol L⁻¹ de etanol, em NaOH 1 mol L⁻¹, no potencial fixo de 0,6 V, são apresentados na Figura 20. Pode-se observar que o diâmetro do semicírculo diminui com o aumento da concentração de etanol, isto é, a resistência à transferência de carga eletroquímica é reduzida. Este comportamento confirma que a concentração de etanol está envolvida na velocidade da reação eletrocatalítica (ZHAN et al., 2015) da oxidação de etanol pelo $\text{rGO/Ni(II)(Phen)}_2$.

Figura 20 - Diagramas de Nyquist do rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE, em diferentes concentrações de etanol (0,01; 0,02 e 0,03 mol L⁻¹) em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Potencial fixado em 0,6 V vs. Ag/AgCl. Figura inserida: Circuito equivalente compatível com os diagramas de Nyquist.



Fonte: próprio autor

O circuito equivalente compatível com os resultados obtidos é apresentado na Figura inserida. R_s representa o eletrodo de trabalho e a resistência da solução (resistência ôhmica), R_1 e CPE_1 são a resistência e o elemento de fase constante (correspondente à capacitância de dupla camada), respectivamente, que estão relacionados ao processo de oxidação do Ni(II). CPE_2 e R_2 representam a capacitância de dupla camada e a resistência à transferência de carga associada à eletro-oxidação do etanol (JAFARIAN et al., 2011). Os valores de R_1 e R_2 referentes à concentração de etanol 0,03 mol L⁻¹, obtidos por ajustes dos resultados experimentais, foram 39,9 e 79,5 Ω, respectivamente.

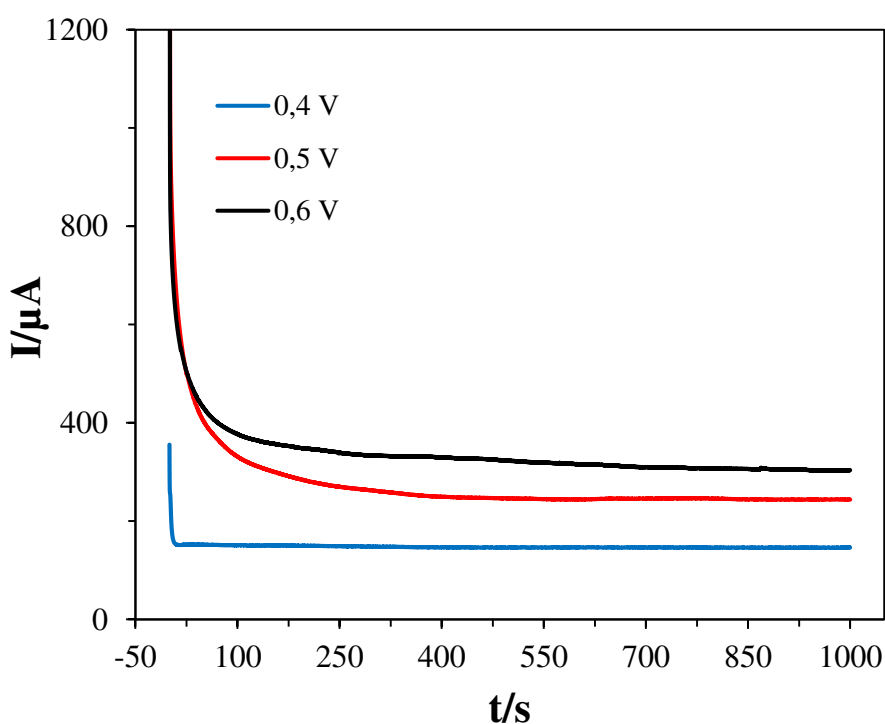
4.3.6 Estudo cronoamperométrico

A técnica de cronoamperometria foi utilizada para avaliar o desempenho e a estabilidade eletrocatalíticos do rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE, observando o seu comportamento em função do tempo de operação em um potencial fixo. A importância deste estudo está baseada no fato de que alguns catalisadores apresentam bom desempenho nos estudos voltamétricos, porém sob longos períodos de operação sofrem desativação. No caso de eletrodos baseados em níquel a

diminuição da corrente de oxidação de etanol com o tempo pode ser devido a perda de atividade do óxido de níquel (HASSAN; HAMID, 2011). A Figura 21 mostra as respostas cronoamperométricas obtidas em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de etanol 0,02 mol L⁻¹, nos potenciais 0,4; 0,5 e 0,6 V. Estes potenciais foram escolhidos com base nos experimentos voltamétricos realizados anteriormente.

No potencial 0,4 V, correspondente ao início da oxidação de etanol, a estabilidade da corrente gerada é alcançada em poucos segundos, entretanto, o valor da corrente obtida é baixo (149,5 µA). Nos potenciais 0,5 e 0,6 V as curvas apresentaram um decaimento abrupto seguido de um decaimento lento nos primeiros segundos, provavelmente devido à eliminação de impurezas superficiais resultantes da oxidação incompleta do etanol. A partir de aproximadamente 200 s o eletrodo atinge estabilidade eletroquímica frente a eletro-oxidação de etanol, mantendo praticamente o mesmo valor de corrente no decorrer do tempo restante.

Figura 21 - Respostas cronoamperométricas rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE obtidas em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de etanol 0,02 mol L⁻¹ nos potenciais 0,4; 0,5 e 0,6 V.

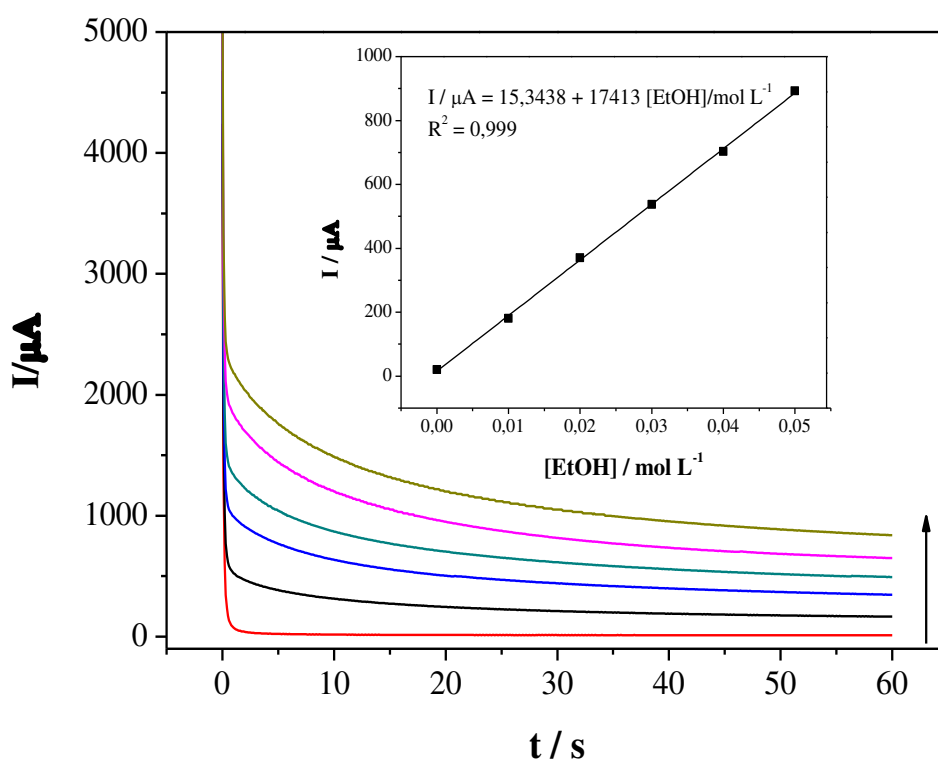


Fonte: próprio autor

Após avaliar as respostas cronoamperométricas em diferentes potenciais, estudou-se também o efeito da concentração de etanol, no potencial fixo de 0,5 V. Na Figura 22 estão

representadas as curvas de corrente versus tempo na ausência e nas concentrações 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,05 mol L⁻¹ de etanol. Como pode ser observado, as correntes obtidas são controladas pela quantidade de etanol adicionada, apresentando um crescimento a medida que a concentração de etanol aumenta. O gráfico da concentração versus a corrente (figura inserida) mostra uma relação linear ($R^2 = 0,999$), no intervalo de estudado (0-0,05 mol L⁻¹), com a equação: $I / \mu A = 15,3438 + 17413 [EtOH] / mol L^{-1}$.

Figura 22 - Curvas cronoamperométricas do rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE obtidas em NaOH 1,0 mol L⁻¹, potencial 0,5 V, na presença de 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,05 mol L⁻¹ de etanol.



Fonte: próprio autor

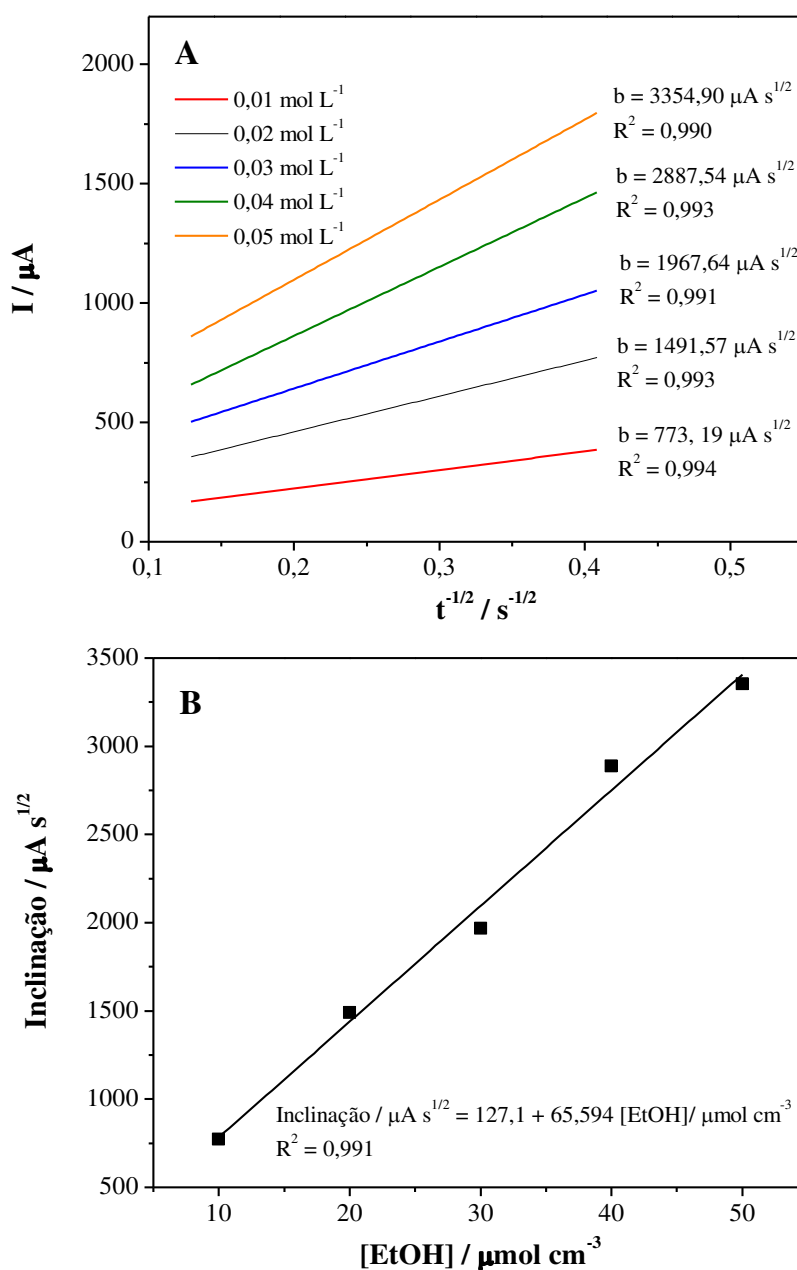
Para uma espécie eletroativa como o etanol, com um coeficiente difusional D , a resposta de corrente sob controle difusional é descrita pela equação de Cottrell (BARD; FAULKNER, 1980):

$$I = nFAD^{1/2}c\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (18)$$

onde D é o coeficiente difusional do etanol (cm² s⁻¹), c é a concentração (mol cm⁻³) do etanol na solução, A é a área do eletrodo (cm²) e n o número de elétrons transferidos durante o

processo. Pela equação de Cottrell pode-se observar que um gráfico I vs $t^{-1/2}$ é linear, e que a partir da inclinação deste o valor de D pode ser calculado. Gráficos deste tipo, para várias concentrações de etanol, são mostrados na Figura 23A, construídos com base nos resultados da Figura 22.

Figura 23 - (A) Gráficos de Cottrell obtidos das curvas cronoamperométricas da oxidação de 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 mol L⁻¹ de etanol. (B) Relação entre as inclinações das retas de Cottrell com as concentrações de etanol.



Fonte: próprio autor

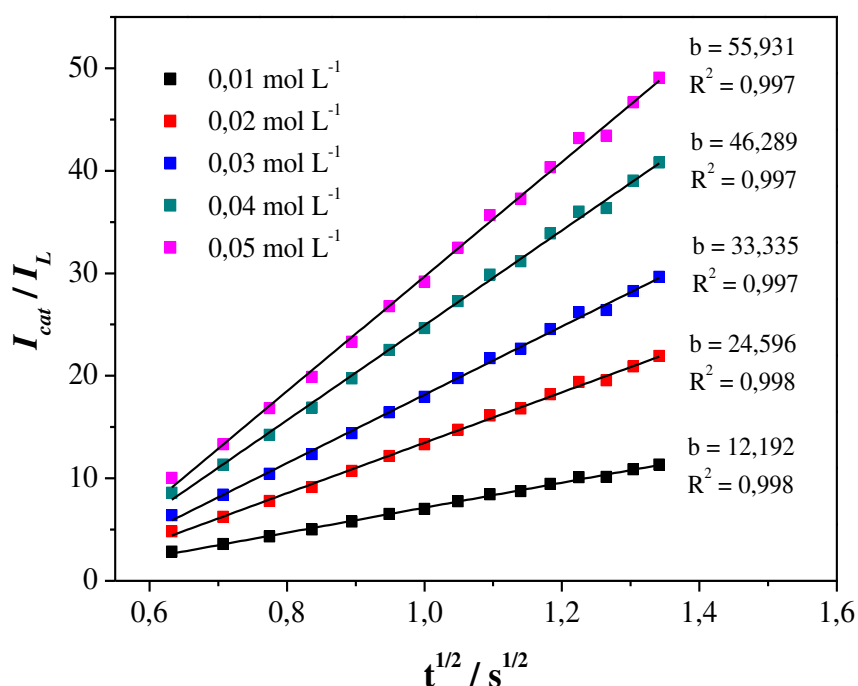
As inclinações destas retas foram plotadas contra as concentrações de etanol (Figura 23B), obtendo-se um coeficiente angular de $65,594 \mu\text{A s}^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Com este coeficiente angular e utilizando a equação de Cottrell, calculou-se o coeficiente de difusão do etanol, que foi de $4,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este resultado encontra-se próximo aos valores reportados por Ehsani et al. (2009) ($4,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e Jia et al. (2013) ($7,36 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

A cronoamperometria também foi utilizada para avaliar a constante de atividade catalítica (k_{cat}). Em tempos intermediários, quando a corrente de oxidação foi dominada pela velocidade da reação eletrocatalítica do etanol, a corrente catalítica I_{cat} pode ser escrita como se segue (GALUS, 1976):

$$\frac{I_{cat}}{I_L} = \pi^{1/2} (k_{cat} c_0 t)^{1/2} \quad (19)$$

sendo I_{cat} e I_L as correntes na presença e na ausência de etanol, respectivamente, e k_{cat} , c_0 e t são a constante de velocidade catalítica ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$), concentração de etanol (mol L^{-1}) e tempo transcorrido (s), respectivamente. A partir das inclinações dos gráficos I_{cat}/I_L versus $t^{1/2}$ (Figura 24) para todas as concentrações, o valor médio de k_{cat} calculado foi $1,26 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Figura 24 - Gráfico I_{cat}/I_L versus $t^{1/2}$ para diferentes concentrações (0,01; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,05 mol L^{-1}) de etanol.



Fonte: próprio autor

A Tabela 5 apresenta uma comparação entre a constante de velocidade catalítica (k_{cat}) obtida no presente e outros valores de k_{cat} reportados na literatura para eletro-oxidação de etanol, utilizando eletrodos modificados com níquel. O valor de k_{cat} obtido para rGO/Ni(II)(Phen)₂/PGE é maior do que o dos sistemas de oxidação descritos na literatura, o que demonstra que o sistema em estudo é o que apresenta melhor atividade catalítica para oxidação de etanol, nas condições estudadas.

Tabela 5 - Comparação da constante de velocidade catalítica (k_{cat}) de diferentes eletrodos modificados com Ni, reportados na literatura, para eletro-oxidação de etanol.

Eletrodo	Eletrólito	k_{cat} (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	Referência
Ni-MW-NP/CPE	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	5,76 x 10 ⁵	Hassaninejad-darzi (2016)
Ni-Cr ₂ O ₃ /C	NaOH 1,0 mol L ⁻¹	0,047	Hassan; Hamid (2011)
Ni-B-5/NPC	KOH 1,0 mol L ⁻¹	1,03 x 10 ⁵	Zhang et al. (2014)
Ni/Al LDH/NMCC	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	0,1198 x 10 ⁴	Karim-Nezhad et al. (2012)
NiCo ₂ O ₄ /GCE	NaOH 1,0 mol L ⁻¹	2,80 x 10 ³	Zhan et al. (2015)
NiNC-4	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	3441	Shi et al. (2017)
NiNC-3	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	2646	Shi et al. (2016)
G/Ni	NaOH 1,0 mol L ⁻¹	2,6 x 10 ³	Jafarian et al. (2012)
Ni/p(NMA)/MCPE	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	2,56 x 10 ⁴	Raoof et al. (2013)
Ni/NZM/CPE	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	1,23 x 10 ⁶	Abrishamkar; Izadi (2013)
Ni-SOD-CS/CPE	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	2,14 x 10 ⁴	Rahimnejad et al. (2015)
GE/POAP-SDS/Ni	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	1,31 x 10 ⁵	Jafarian et al. (2011)
rGO/Ni(II)(Phen)/PGE	NaOH 1,0 mol L ⁻¹	1,26 x 10 ⁷	Este trabalho

5. CONCLUSÃO

O eletrodo de grafite pirolítico modificado pelo compósito rGO/Ni(II)(Phen)₂ exibiu excelente atividade eletrocatalítica para reação de eletro-oxidação de etanol nas condições otimizadas. O aumento significativo das correntes de oxidação comparado ao eletrodo modificado apenas com o complexo (Ni(II)(Phen)₂/PGE) comprova a influência e o melhor desempenho do compósito contendo o óxido de grafeno reduzido. As correntes de pico referentes a oxidação do álcool exibiram um crescimento (comportamento) linear com o aumento da concentração de etanol, demonstrando a possível utilização desse material como um sensor para a análise de etanol. As curvas cronoamperométricas obtidas mostraram que a partir de 200 s o valor da corrente permanece praticamente constante, o que confirma a estabilidade do eletrodo proposto. Diante dos resultados apresentados neste estudo, e considerando a simplicidade e baixo custo de obtenção, o compósito rGO/Ni(II)(Phen)₂, apresenta-se como alternativa viável como eletrocatalisador e material anódico na reação de oxidação do etanol.

6. REFERÊNCIAS

- ABRISHAMKAR, M.; IZADI, A. Nano-ZSM-5 zeolite: synthesis and application to electrocatalytic oxidation of ethanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 56-60, 2013.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim do Etanol. Nº 09, 2017. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em 20/07/2017.
- AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4214-4228, 2016.
- ALEKSANDRZAK, M.; KUKULKA, W.; MIJOWSKA, E. Graphitic carbon nitride/graphene oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for photoluminescence and photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 398, p. 56-62, 2017.
- AN, L.; ZHAO, T. S.; LI, Y. S. Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1462-1468, 2015.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3431-3450, 2010.
- BADWAL, S. P. S.; GIDDEY, S.; KULKARNI, A.; GOEL, J.; BASU, S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications—A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 145, p. 80-103, 2015.b
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: wiley, 1980.
- BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1, 10-Phenanthroline: a versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 17, p. 2096-2180, 2010.
- BRAGG, W. L. **The Crystalline State**. London: Bell, 1949.
- BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Cyclic voltammetry and linear sweep techniques. **Electrochemistry. Principles, Methods and Applications, Oxford University Press, UK**, p. 174-198, 1993.
- CARDOSO, W. S.; DIAS, V. L.; COSTA, W. M.; RODRIGUES, I. A.; MARQUES, E. P.; SOUSA, A. G.; BOAVENTURA, J.; BEZERRA, C. W. B.; SONG, C.; LIU, H.; ZHANG, J.;

MARQUES, A. L. B. Nickel-dimethylglyoxime complex modified graphite and carbon paste electrodes: preparation and catalytic activity towards methanol/ethanol oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 1, p. 55-64, 2009.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, p. 796-804, 2006.

CISZEWSKI, A.; STEPNIAK, I. Preparation, characterization and redox reactivity of glassy carbon electrode modified with organometallic complex of nickel. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 462-467, 2012.

CONTRERAS, J.L.; SALMONES, J.; COLÍN-LUNA, J.A.; NUNO, L.; QUITANA, B.; CORDOVA, I.; ZEIFERT, B.; TAPIA, C.; FUENTES, G.A. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). **Int. J. Hydrogen Energ.**, v.36, p. 1-19, 2014.

DE DONCKER, K.; DUMAREY, R.; DAMS, R.; HOSTE, J. The use of 1, 10-phenanthroline in minimizing the nickel interference in determinations of bismuth and antimony by hydride generation/atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 169, p. 339-341, 1985.

DU, Q.; ZHENG, M.; ZHANG, L.; WANG, Y.; CHEN, J.; XUE, L.; DAI, W.; JI, G.; CAO, J. Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3897-3903, 2010.

EHSANI, A.; MAHJANI, M. G.; JAFARIAN, M.; NAEEMY, A. Electrosynthesis of polypyrrole composite film and electrocatalytic oxidation of ethanol. **Electrochimica Acta**, v. 71, p. 128-133, 2012.

FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 31, n. 1, p. 39-49, 1971.

GALUS, Z. **Fundamentals of electrochemical analysis**. Halsted Press, 1976.

GHANEM, M. A.; AL-MAYOUF, A. M.; SINGH, J. P.; ABITI, T.; MARKEN, F. Mesoporous nickel/nickel hydroxide catalyst using liquid crystal template for ethanol oxidation in alkaline solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 7, p. H453-H459, 2015.

GOLABI, S. M.; NOZAD, A. Electrocatalytic Oxidation of Methanol on a Nickel-Porphyrin IX Complex Modified Glassy Carbon Electrode in Alkaline Medium. **Electroanalysis**, v. 16, n. 3, p. 199-209, 2004.

GOLIKAND, A. N.; ASGARI, M.; MARAGHEH, M. G.; SHAHROKHIAN, S. Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel–dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 588, n. 1, p. 155-160, 2006.

GOLIKAND, A. N.; MARAGHEH, M. G.; IRANNEJAD, L.; ASGARI, M. Electrocatalytic oxidation of methanol on a Nickel (II)-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol complex modified glassy-carbon electrode in alkaline medium. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, n. 2, p. 167-172, 2006.

HAM, H.; VAN K. T.; PARK, N. H.; SO, D. S.; LEE, J. W.; NA, H. G.; KWON, Y. J.; CHO, H. Y.; KIM, H. W. Freeze-drying-induced changes in the properties of graphene oxides. **Nanotechnology**, v. 25, n. 23, p. 235601, 2014.

HASSAN, H. B.; HAMID, Z. Electrodeposited Ni–Cr₂O₃ nanocomposite anodes for ethanol electrooxidation. **international journal of hydrogen energy**, v. 36, n. 8, p. 5117-5127, 2011.

HASSANINEJAD-DARZI, S. K.; GHOLAMI-ESFIDVAJANI, M. Electrocatalytic oxidation of ethanol using modified nickel phosphate nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes paste electrode in alkaline media for fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 44, p. 20085-20099, 2016.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

JAFARIAN, M.; BABAEI, M.; GOBAL, F.; MAHJANI, M. G. Electro-oxidation of alcohols on nickel dispersed in poly-o-aminophenol modified graphite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 652, n. 1, p. 8-12, 2011.

JAFARIAN, M.; HAGHIGHATBIN, M. A.; GOBAL, F.; MAHJANI, M. G.; RAYATI, S. A comparative investigation of the electrocatalytic oxidation of methanol on poly-NiTCPP and poly-TCP/Ni modified glassy carbon electrodes. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 663, n. 1, p. 14-23, 2011.

JAFARIAN, M.; MIRZAPOOR, A.; DANAEE, I.; SHAHNAZI, S. A.; GOBAL, F. A comparative study of the electrooxidation of C1 to C3 aliphatic alcohols on Ni modified graphite electrode. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 9, p. 1819-1824, 2012.

JIA, L. P.; WANG, H. S. Preparation and application of a highly sensitive nonenzymatic ethanol sensor based on nickel nanoparticles/Nafion/graphene composite film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, p. 1035-1042, 2013.

KARIM-NEZHAD, G.; PASHAZADEH, S.; PASHAZADEH, A. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol by carbon ceramic electrode modified with Ni/Al LDH nanoparticles. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 11, p. 1809-1816, 2012.

KIM, J. W.; PARK, S. M. Electrochemical oxidation of ethanol at nickel hydroxide electrodes in alkaline media studied by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Korean Electrochemical Society**, v. 8, n. 3, p. 117-124, 2005.

KONIOS, D.; STYLIANAKIS, M. M.; STRATAKIS, E.; KYMAKIS, E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 430, p. 108-112, 2014.

LAVIRON, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 101, n. 1, p. 19-28, 1979.

LI, W.; YANG, Y. J. The reduction of graphene oxide by elemental copper and its application in the fabrication of graphene supercapacitor. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 6, p. 1621-1626, 2014.

MOUSAVI, Z.; BENVIDI, A.; JAHANBANI, S.; MAZLOUM-ARDAKANI, M.; VAFAZADEH, R.; ZARE, H. R. Investigation of Electrochemical Oxidation of Methanol at a Carbon Paste Electrode Modified with Ni (II)-BS Complex and Reduced Graphene Oxide Nano Sheets. **Electroanalysis**, v. 28, n. 12, p. 2985-2992, 2016.

MURADOV, N. Low to near-zero CO₂ production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2017.

NACEF, M.; AFFOUNE, A. M. Comparison between direct small molecular weight alcohols fuel cells' and hydrogen fuel cell's parameters at low and high temperature. Thermodynamic study. **International journal of hydrogen energy**, v. 36, n. 6, p. 4208-4219, 2011.

NICOLETTI, G.; ARCURI, N.; NICOLETTI, G.; BRUNO, R. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 205-213, 2015.

OURARI, A.; KETFI, B.; ZERROUAL, L. Elaboration of modified poly (Ni II-DHS) films as electrodes by the electropolymerization of Ni (II)-[5, 5'-dihydroxysalen] onto indium tin oxide surface and study of their electrocatalytic behavior toward aliphatic alcohols. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012.

PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 215, p. 9-28, 2017.

PRIOR, T. J.; RUJIWATRA, A.; CHIMUPALA, Y. [Ni(1,10-phenanthroline)₂(H₂O)₂](NO₃)₂: A simple coordination complex with a remarkably complicated structure that simplifies on heating. **Crystals**, v. 1, n. 3, p. 178-194, 2011.

RAHIMNEJAD, M.; HASSANINEJAD-DARZI, S. K.; POURALI, S. M. Preparation of template-free sodalite nanozeolite-chitosan-modified carbon paste electrode for electrocatalytic oxidation of ethanol. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 12, n. 3, p. 413-425, 2015.

RAOOF, J. B.; OMRANI, A.; OJANI, R.; MONFARED, F. Fabrication and Performance Evaluation of Carbon Paste-Poly (N-Methylaniline)-Nickel Composite Electrode toward Electrocatalytic Oxidation of Ethanol. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 50, n. 5, p. 541-546, 2013.

Renewable Fuels Association. **World Fuel ethanol production 2016**. 2016. Disponível em: <<http://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>>. Acesso em 05/12/2017.

- ROTETA, M.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, R.; MEJUTO, M.; RUCANDIO, I. Preparation of graphene thin films for radioactive samples. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 109, p. 217-221, 2016.
- SATHEESH, K.; JAYAVEL, R. Synthesis and electrochemical properties of reduced graphene oxide via chemical reduction using thiourea as a reducing agent. **Materials Letters**, v. 113, p. 5-8, 2013.
- SCHERRER, P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. **Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 2, p. 98-100, 1918.
- SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014.
- SHEN, J.; LI, T.; LONG, Y.; SHI, M.; LI, N.; YE, M. One-step solid state preparation of reduced graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 6, p. 2134-2140, 2012.
- SHI, W.; WANG, Q.; QIN, F.; YU, J.; JIA, M.; GAO, H.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; LI, G. N-doped carbon encapsulated nickel nanoparticles: rational fabrication and ultra-high performance for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 232, p. 332-338, 2017.
- SILVA, M. R.; ÂNGELO, A. C. D.; DALL'ANTONIA, L. H. Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de álcoois em meio alcalino. **Química nova**, v. 33, n. 10, p. 2027-2031, 2010.
- SOLIMAN, A. B.; ABDEL-SAMAD, H. S.; REHIM, S. S. A.; AHMED, M. A.; HASSAN, H. H. High performance nano-Ni/Graphite electrode for electro-oxidation in direct alkaline ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 325, p. 653-663, 2016.
- SOO, L. T.; LOH, K. S.; MOHAMAD, A. B.; DAUD, W. R. W.; WONG, W. Y. An overview of the electrochemical performance of modified graphene used as an electrocatalyst and as a catalyst support in fuel cells. **Applied Catalysis A: General**, v. 497, p. 198-210, 2015.
- STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145-154, 2014.
- SUN, D. W. (Ed.). **Infrared spectroscopy for food quality analysis and control**. Academic Press, 2009.

WANG, M.; WANG, X.; CHEN, M.; YANG, Z.; DONG, C. Nanostructured electrocatalytic materials and porous electrodes for direct methanol fuel cells. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 7, p. 1037-1048, 2016.

WANG, X.; JIA, G.; YU, Y.; GAO, Y.; ZHANG, W.; WANG, H.; CAO, Z.; LIU, J. A new homogeneous electrocatalyst for electrochemical carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 298-302, 2015.

WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. B. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt-and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. **Catalysts**, v. 5, n. 3, p. 1507-1534, 2015.

WILBERFORCE, T.; ALASWAD, A.; PALUMBO, A.; DASSISTI, M.; OLABI, A. G. Advances in stationary and portable fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016.

WU, C.; LIU, L.; TANG, K.; CHEN, T. Studies on an ultrasonic atomization feed direct methanol fuel cell. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 60-66, 2017.

YAN, S.; LI, X.; XIONG, Y.; WANG, M.; YANG, L.; LIU, X.; LI, X.; ALSHAHRANI, L. A. M.; LIU, P.; ZHANG, C. Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using a glassy carbon electrode modified with the nickel (II)-bis (1, 10-phenanthroline) complex and single-walled carbon nanotubes. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 4, p. 1401-1408, 2016.

YULIZAR, Y.; WAHYUNINGSIH, N.; ASRI, N. D.; WATARAI, H. Investigation on the Synergistic Complexation of Ni (II) with 1, 10-Phenanthroline and Dithizone at Hexane-Water Interface Using Centrifugal Liquid Membrane-Spectrophotometry. **Makara Journal of Science**, p. 169-177, 2013.

ZHAN, J.; CAI, M.; ZHANG, C.; WANG, C. Synthesis of mesoporous NiCo₂O₄ fibers and their electrocatalytic activity on direct oxidation of ethanol in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 70-76, 2015.

ZHANG, S. J.; ZHENG, Y. X.; YUAN, L. S.; ZHAO, L. H. Ni-B amorphous alloy nanoparticles modified nanoporous Cu toward ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 428-436, 2014.

ZHEN, X.; WANG, Y. An overview of methanol as an internal combustion engine fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 477-493, 2015.

ZHENG, L.; SONG, J. F. Nickel (II)–baicalein complex modified multiwall carbon nanotube paste electrode and its electrocatalytic oxidation toward glycine. **Analytical biochemistry**, v. 391, n. 1, p. 56-63, 2009.

ZHONG, Y.; ZHEN, Z.; ZHU, H. Graphene: Fundamental research and potential applications. **FlatChem**, v. 4, p. 20-32, 2017.