

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

ADIR HILDO KALINKE

**SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE PLATINA EM UMA MATRIZ ORGÂNICA DE
NEGRO DE FUMO PARA PRODUÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS**

**PONTA GROSSA
2008**

ADIR HILDO KALINKE

**SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE PLATINA EM UMA MATRIZ ORGÂNICA DE
NEGRO DE FUMO PARA PRODUÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS**

**Dissertação apresentada ao programa de
pós-graduação em Química Aplicada da
UEPG como requisito para a obtenção do
título de mestre em Química Aplicada.**

**Orientadora: Professora Dra. Karen
Wohnrath**

**Co-orientador: Professor Dr. Jarem Raul
Garcia**

**PONTA GROSSA
2008**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnico BICEN/UEPG

K14s Kalinke, Adir Hildo
 Síntese de partículas de platina em uma matriz orgânica de
 negro de fumo para produção de eletrodos modificados ./Adir
 Hildo Kalinke. Ponta Grossa, 2008.
 157f.

 Dissertação (Mestrado em Química Aplicada,Universidade
 Estadual de Ponta Grossa

 Orientadora: Profª. Dra. Karen Wohnrath
 Co-orientador : Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

 1. Negro de fumo. 2. Eeonômeros. 3. Eletrodo de pasta
 de carbono 4. Voltametria cíclica. I. Wohnrath, Karen
 II. Garcia, Jarem Raul. III.T

CDD: 541.37

TERMO DE APROVAÇÃO**ADIR HILDO KALINKE****"SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE PLATINA EM UMA MATRIZ ORGÂNICA DE
NEGRO DE FUMO PARA PRODUÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS.**

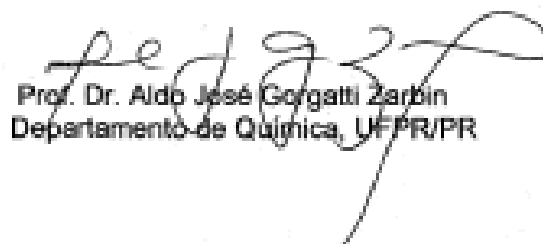
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Karen Wohnrath
Departamento de Química, UEPG/PR



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Departamento de Química, UEL/PR



Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zerbini
Departamento de Química, UFPR/PR

Ponta Grossa, 13 de março de 2008.

“Se Deus é por nós, quem será contra nós?”

Rm.8.31

**Dedico a minha esposa Célia e aos meus filhos
Alana, Alisson e Marja.**

AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus, por determinar os parâmetros éticos e morais e pela presença constante em todos os momentos da minha vida.

Aos meus familiares pela compreensão, apoio e incentivo na realização deste Mestrado, principalmente a minha esposa Célia pelo apoio, incentivo e compreensão e a minha filha Marja pelo apoio nos estudos da língua inglesa e no auxílio nas traduções.

A Profa. Dra. Karen Wohnrath pela orientação, por seu exemplo de dedicação, ética e respeito ao trabalho e a pesquisa científica. Além da experiência na escrita da dissertação e dos trabalhos apresentados nos congressos e encontros de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Jarem pela co-orientação, amizade, pelas horas de laboratório e discussões fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa e elaboração desta dissertação.

A Profa. Dra. Noemi pelo apoio no estudo do planejamento de experimentos.

Ao Prof. Dr. Valtencir Zucolotto (IFSC - USP) pelo fornecimento dos materiais de carbono e de platina utilizados na pesquisa.

Aos professores e colegas do Mestrado em Química Aplicada da UEPG, em especial ao Coordenador Prof. Dr. André Victor e ao Douglas Wellington Migliorini, pelas medidas de difração de raios X e determinação do tamanho das partículas.

Ao professor Dr Luiz Henrique Dal'antonia (UEL) e ao Juca Abramo B. San Martin pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Dr Milton Domingos Michel pelas medidas de MEV/EDX

Aos amigos, Josiane, Patrícia, Paulo, Dyovani, Sandra, Gisele, Tatiane e em especial a Bianca Sandrino pela imensa colaboração, auxílio no laboratório e tratamento dos dados.

RESUMO

Neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia para incorporação de partículas de platina a matrizes de negro de fumo denominadas de Eeonômeros (Kp0; Kp20 e Kpy20). A caracterização dos materiais modificados Kp0/Pt; Kp20/Pt e Kpy20/Pt foi realizada por MEV/EDX; DRX; MET e Voltametria Cíclica (VC). As medidas de MEV acopladas a EDX mostraram que as partículas de platina estavam distribuídas de forma homogênea na matriz orgânica. Já os tamanhos médios das nanopartículas foram estimados entre 3 e 7 nm através de cálculos com a aplicação da equação de Scherrer e confirmados pelas medidas de MET. A VC confirmou a incorporação das partículas pelo aumento das correntes faradaicas nos extremos negativos e positivos devido à geração de oxigênio e hidrogênio atribuídos à presença da platina incorporada aos materiais modificados. Estes materiais modificados foram utilizados na produção de eletrodos e aplicados em eletroanálise através da técnica de VC e utilizados para determinação da dopamina e oxidação do metanol. Os eletrodos modificados com platina (EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt) não apresentaram efeitos de eletrooxidação para a dopamina como era esperado e, portanto não justificaram a modificação do material devido ao alto custo da platina. Entretanto, os eletrodos de EPC/Kp0/Pt e EPC/Kp20/Pt mostraram-se eficientes na eletrooxidação do metanol em todas as concentrações e podem ser utilizados em substituição à platina lisa, pois, aumentaram o número de sítios ativos disponíveis mesmo nas menores concentrações investigadas. Esta área superficial de platina disponível nos eletrodos modificados foi calculada pela diferença das integrais do primeiro e segundo ciclos durante processo de varredura cíclica nas medidas de CO adsorvido considerando-se uma carga de platina lisa de $484\mu\text{C}\cdot\text{cm}^2$.

Palavras-Chave: Negro de fumo, Eeonômeros, eletrodo de pasta de carbono, voltametria cíclica.

ABSTRACT

In this work was developed a methodology for incorporation of platinum particles to carbon black matrices called Eeonomers (Kp0; Kp20 and Kpy20). The characterization of modified materials Kp0/Pt; Kp20/Pt and Kpy20/Pt was performed by SEM / EDX; XRD; TEM and Cyclic Voltammetry (VC). Measures of the SEM coupled to EDX showed that the platinum particles were homogeneous distributed in the carbon matrix. Meanwhile, the average size of nanoparticles were estimated between 3 and 7 nm through calculations with the application of the Scherrer's equation and were confirmed by MET measurements. The VC confirmed the incorporation of particles by the increase of faradaics current in negative and positive extremes of the potential scan range assigned to the generation of oxygen and hydrogen due to the presence of platinum incorporated to the modified materials. These modified materials were used in the production of electrodes and were applied in electroanalysis used for determination of dopamine and for oxidation of methanol. The electrodes modified with platinum (EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt) showed no effects of electrooxidation for dopamine, as was expected and therefore, did not justify a modification of the material due to the high cost of platinum. Nevertheless, the electrodes of Kp0/Pt and Kp20/Pt were efficient in electrooxidation of methanol in all concentrations and can be used to replace the smooth platinum, since it increased the number of available active sites even in smaller concentrations investigated. This surface area of available platinum in the modified electrodes was calculated by the difference of integrals of the first and second cycles during the process of cyclical scanning in measures of CO adsorbed considering a load of platinum smooth at $484 \mu \text{C.cm}^2$.

Key words: Carbon black, Eeonomers, carbon paste electrodes, Cyclic Voltammetry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática das formas alotrópicas do carbono: grafite, diamante, fulereno e nanotubo	6
Figura 2	Estruturas bidimensional (A) e tridimensional (B), prováveis do negro de fumo (adaptado de Zucolotto, 1999)	8
Figura 3	Fórmula estrutural da dopamina (adaptada de Oliveira, 2004)	24
Figura 4	Reação de oxidação da dopamina para dopaminaquinona (adaptada de Oliveira, 2004)	26
Figura 5	Fórmula estrutural da dopamina (adaptada de Oliveira, 2004)	30
Figura 6	Difração de raios X e a equação de Bragg	33
Figura 7	Representação esquemática da preparação eletrodo de pasta de negro de fumo utilizado neste trabalho	40
Figura 8	Espectros FTIR para o negro de fumo produzido por tecnologia de plasma	41
Figura 9	Espectros de Absorção na região do Infravermelho obtidos em pastilhas de KBr com (A) Kp0 e (—) pó de Kp0/Pt com 16% de Pt(—), (B) pó de Kp0 modificado com ácido fórmico	47
Figura 10	Imagem de MEV acoplada ao sinal de EDX de amostras de Kp0/Pt com (A) com 16% de Pt, (B) com 49% de Pt e (C) com 58% de Pt com ampliação de 500x	48
Figura 11	Imagem (mapping) de MEV acoplada ao sinal de EDX de amostras de Kp0/Pt com (A) com 37% de Pt, (B) Kp20/Pt com 37% de Pt e (C) Kpy20/Pt com 37% de Pt com ampliação de 500x	49
Figura 12	Imagem de MEV acoplada ao sinal de EDX de amostras de Kp0/Pt com (A) com 37% de Pt, (B) Kp20/Pt com 37% de Pt e (C) Kpy20/Pt com 37% de Pt com ampliação de 500x	51
Figura 13	Difratogramas de Raios X (—) para o Kp0, (—) Kp0/Pt com 16% de Pt, (—) Kp0/Pt com 37% de Pt, (—) Kp0/Pt com 49% de Pt e (—) para o Kp0/Pt com 58% de Pt	52
Figura 14	Planos (111); (222); (002); (022) e (113) da platina determinados para os picos de difração nas amostras sintetizadas	53
Figura 15	Difratogramas de Raios X (—) para o Kp20, (—) Kp20/Pt com 16% de Pt, (—) Kp20/Pt com 37% de Pt e (—) para o Kp20/Pt com 58% de Pt	54
Figura 16	Difratogramas de Raios X (—) para o Kpy20, (—) Kpy20/Pt com 16% de Pt, (—) Kpy20/Pt com 37% de Pt e (—) para o Kpy20/Pt com 58% de Pt	55

Figura 17	Função de ajuste da fwhm do padrão CeO ₂ em relação a 2 θ	56
Figura 18	Imagens de MET das amostras de (A) Kp0/Pt com 16% de Pt, (B) Kp0/Pt com 37% de Pt, (C) Kp0/Pt com 49% de Pt e (D) Kp0/Pt com 58% de Pt.....	62
Figura 19	Histogramas das amostras de (A) Kp0/Pt com 16% de Pt, (B) Kp0/Pt com 37% de Pt, (C) Kp0/Pt com 49% de Pt e (D) Kp0/Pt com 58% de Pt	63
Figura 20	Imagens de MET das amostras de (A) Kp20/Pt com 16% de Pt, (B) Kp20/Pt com 37% de Pt, (C) Kp20/Pt com 58% de Pt.....	65
Figura 21	Histogramas das amostras de (A) Kp20/Pt com 16% de Pt, (B) Kp20/Pt com 58% de Pt	65
Figura 22	Imagens de MET das amostras de (A) Kpy20/Pt com 16% de Pt, (B) Kpy20/Pt com 37% de Pt, (C) Kpy20/Pt com 58% de Pt.....	66
Figura 23	Histogramas das amostras de (A) Kpy20/Pt com 37% de Pt	67
Figura 24	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos sem Pt e com 16% de Pt a 30 mV.s ⁻¹ para (A) EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt pH= 1,0; 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ ; (B) EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt pH= 1,0; 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ ; (C) EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt pH= 3,0; 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ ; (D) EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt pH= 3,0; 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ ; (E) e EPC/Kp0/Pt pH= 3,0; 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , desaerado	69
Figura 25	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos sem Pt e com 16% de Pt a 30 mV.s ⁻¹ para (A) EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt pH = 1,0; 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ ; (B) EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt pH= 1,0; 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ ; (C) EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt pH= 3,0; 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ ; (D) EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt pH= 3,0; 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	70
Figura 26	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos sem Pt e com 16% de Pt a 30 mV.s ⁻¹ para (A) EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt pH= 1,0; 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ ; (B) EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt pH= 1,0; 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ ; (C) EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt pH= 3,0; 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ ; (D) EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt pH= 3,0; 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	71
Figura 27	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com 16% de Pt em pH 1,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl	74
Figura 28	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt	76

Figura 29	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt	77
Figura 30	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt	79
Figura 31	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt	80
Figura 32	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 37% de Pt	82
Figura 33	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 37% de Pt	82
Figura 34	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 37% (m/m) de Pt	84
Figura 35	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 37% de Pt	84
Figura 36	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 49% de Pt	86
Figura 37	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 49% de Pt	86
Figura 38	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 49% de Pt.....	88
Figura 39	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Kp0 e Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 49% de Pt.....	88
Figura 40	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 58% (m/m) de Pt.....	90

Figura 41	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 58% de Pt.....	91
Figura 42	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 58% de Pt	92
Figura 43	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 58% de Pt	93
Figura 44	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.....	95
Figura 45	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.....	96
Figura 46	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.....	98
Figura 47	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.....	99
Figura 48	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt	101
Figura 49	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.....	102
Figura 50	Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.....	104
Figura 51	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.....	105
Figura 52	Regressões lineares dos eletrodos de EPC/Kp0/Pt com 16% de Pt e EPC/Kp0/Pt com 49% de Pt para as medidas realizadas com adições de dopamina.....	107
Figura 53	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 sem a presença de metanol (A) e na presença de 1,2 mol.L ⁻¹ de metanol em solução H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. H ⁺ /H ₂	108

Figura 54	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0.Pt nas concentrações de (A) 16% de Pt, (B) 37% de Pt, (C) 49% de Pt e (D) 58% de Pt para as concentrações de metanol de 0,1 mol.L ⁻¹ , 0,5 mol.L ⁻¹ , 1,0mol.L ⁻¹ e 2,0mol.L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. H ⁺ /H ₂	109
Figura 55	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp20.Pt nas concentrações de (A) 16% de Pt, (B) 37% de Pt, e (C) 58% de Pt para as concentrações de metanol de 0,1 mol.L ⁻¹ , 0,5 mol.L ⁻¹ , 1,0 mol.L ⁻¹ e 2,0 mol.L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. H ⁺ /H ₂	111
Figura 56	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (A) EPC/Kp20.Pt com 16% de Pt e (B) EPC/Kp20.Pt 58% de Pt (brancos) em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. H ⁺ /H ₂	111
Figura 57	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kpy20.Pt com carga de (A) 16% de Pt, (B) 37% de Pt, e (C) 58% de Pt para as concentrações de metanol de 0,1 mol.L ⁻¹ , 0,5 mol.L ⁻¹ , 1,0 mol.L ⁻¹ e 2,0 mol.L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs H ⁺ /H ₂	112
Figura 58	Voltamograma cíclico do eletrodo de EPC/Kpy20 (branco) em H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs H ⁺ /H ₂	113
Figura 59	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt, EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt com carga de 16% de Pt para as concentrações de metanol de (A) 0,1 mol.L ⁻¹ , (B) 0,5 mol.L ⁻¹ , (C) 1,0 mol.L ⁻¹ e (D) 2,0 mol.L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs H ⁺ /H ₂	114
Figura 60	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt, EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt com carga de 37% de Pt para as concentrações de metanol de (A) 0,1 mol.L ⁻¹ , (B) 0,5 mol.L ⁻¹ , (C) 1,0 mol.L ⁻¹ e (D) 2,0 mol.L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs H ⁺ /H ₂	115
Figura 61	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt, EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt com carga de 58% de Pt para as concentrações de metanol de (A) 0,1 mol.L ⁻¹ , (B) 0,5 mol.L ⁻¹ , (C) 1,0 mol.L ⁻¹ e (D) 2,0mol.L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs H ⁺ /H ₂	116
Figura 62	Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt para adsorção de CO em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. H ⁺ /H ₂	118
Figura 63	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0.Pt nas concentrações de (A) 16% de Pt, (B) 37% de Pt, (C) 49% de Pt e (D) 58% de Pt para adsorção de CO em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. H ⁺ /H ₂	118
Figura 64	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp20.Pt nas concentrações de (A) 16% de Pt, (B) 58% de Pt para adsorção de CO em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. H ⁺ /H ₂	119
Figura 65	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kpy20.Pt nas concentrações de (A) 16% de Pt, (B) 37% de Pt, (C) 58% de Pt para adsorção de CO em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. H ⁺ /H ₂	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Designação dos compostos de negro de fumo modificados com polímeros	39
Tabela 2	Amostras de Kp0/Pt, Kp20/Pt e Kpy20/Pt com respectivas porcentagens relativas de Pt incorporadas	50
Tabela 3	Tamanhos médios das partículas de Pt em Kp0/Pt, Kp20/Pt e Kpy20/Pt obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostras com valores da fwhm do padrão de CeO ₂ , interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos	57
Tabela 4	Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp0/Pt, com 16% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO ₂ , interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos	57
Tabela 5	Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp0/Pt, com 37% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO ₂ , interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos	58
Tabela 6	Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp0/Pt, com 49% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO ₂ , interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos	58
Tabela 7	Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp0/Pt, com 58% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO ₂ , interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos	59
Tabela 8	Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp20/Pt, com 16% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO ₂ , interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos	59
Tabela 9	Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp20/Pt, com 37% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO ₂ , interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos	60
Tabela 10	Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp20/Pt, com 58% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO ₂ , interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos	60

Tabela 11	Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kpy20/Pt, com 16% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO ₂ , interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos	61
Tabela 12	Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kpy20/Pt, com 58% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO ₂ , interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos	61
Tabela 13	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	75
Tabela 14	Efeitos calculados para os eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	75
Tabela 15	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	78
Tabela 16	Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	78
Tabela 17	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (37% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	81
Tabela 18	Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (16% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	81
Tabela 19	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (37% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	83
Tabela 20	Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (37% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	83
Tabela 21	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (49% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	85
Tabela 22	Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (49% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	85
Tabela 23	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (49% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	87
Tabela 24	Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (49% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	89

Tabela 25	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (58% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	89
Tabela 26	Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (58% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	90
Tabela 27	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (58% de Pt) nas concentrações de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	91
Tabela 28	Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (58% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	92
Tabela 29	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	94
Tabela 30	Efeitos calculados para os eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	95
Tabela 31	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	97
Tabela 32	Efeitos calculados para os eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	97
Tabela 33	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	100
Tabela 34	Efeitos calculados para os eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0	101
Tabela 35	Ensaio dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	103
Tabela 36	Efeitos calculados para os eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a 30 mV.s ⁻¹ , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0	103

Tabela 37	Sensibilidade dos eletrodos de Kp0, Kp0/Pt com 16% de Pt Kp0/Pt com 49% de Pt, Kp20 e Kp20/Pt em Na_2SO_4 $0,1\text{mol.L}^{-1}$ a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para adições de dopamina entre $5,0 \cdot 10^{-5}$ e $2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ em quatro datas diferentes	106
Tabela 38	Medidas de voltametria cíclica para adsorção de CO e área superficial de platina disponível nos eletrodos de Kp0/Pt 16%, 37%, 49% e 58% de Pt, Kp20/Pt 1 e com 58% de Pt e Kpy20/Pt 16%, 37% e com 58% de Pt em H_2SO_4 $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ a 30 mV.s^{-1} , vs. H^+/H_2	120

LISTA DE ABREVIATURAS

DA	dopamina
DMFC	célula de combustível de metanol direto
DRX	difração de raios X
EDX	energia espectroscópica de raios X
ΔE	diferença de potencial
ΔE_p	$E_{pa} - E_{pc}$
EDX	raios X por energia dispersiva
E_{pa}	potencial de pico anódico
E_{pc}	potencial de pico catódico
EQM	eletrodo quimicamente modificado
EPC	eletrodo de pasta de carbono
HRTEM	microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
Kp0	negro de fumo
Kp20	negro de fumo com 20% de polianilina
Kpy20	negro de fumo com 20% de polipirrol
I_{pa_1}	Pico de corrente anódica para a primeira medida
I_{pa_2}	Pico de corrente anódica para a segunda medida (replicata)
I_{pa_m}	Pico de corrente anódica média entre a primeira e a segunda medida
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
PAMAM	poliaminoamida
PANI	Polianilina
PEMFC	célula de combustível de membrana de troca de próton
PPh_3	trifenilfosfina
Ppy	Polipirrol
PVP	polivinilpirrolidina
XPS	espectroscopia fotoeletrônica de raios X
VC	voltametria cíclica
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho
NTC	nanotubo de carbono

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1	Apresentação	1
1.2	Revisão bibliográfica	2
1.2.1	Processos eletrocatalíticos	2
1.2.2	Inclusão de agregados metálicos e óxidos metálicos	4
1.2.3	Estruturas do carbono	5
1.2.4	Manufatura e processamento do carbono	8
1.2.5	Compósitos de carbono e materiais poliméricos	10
1.2.6	Aplicações de materiais de carbono	11
1.2.6.1	Baterias	11
1.2.6.2	Produção de metais e químicos	12
1.2.6.3	Células de combustível	13
1.2.6.4	Capacitor de dupla camada	14
1.2.7	Síntese de partículas de platina em matriz orgânica	15
1.2.8	Eletrodos modificados	19
1.2.8.1	Métodos de modificação de superfície de eletrodo	20
1.2.8.2	Eletrodo de pasta de carbono	23
1.2.9	Oxidação da dopamina	24
1.2.10	Oxidação do metanol	26
1.2.11	Fundamentação teórica de alguns métodos analíticos	27
1.2.11.1	Voltametria	27
1.2.11.2	Raios X por energia dispersiva – EDX	31
1.2.11.3	Difração de raios X – DRX	32
1.2.11.4	Microscopia eletrônica de Transmissão – MET	34
1.2.11.5	Planejamento de experimentos	36

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.1	Objetivo geral	38
2.2	Objetivos específicos	38

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1	Síntese dos compósitos em matriz de negro de fumo	39
3.1.1	Síntese de partículas de platina em matriz de negro de fumo	39
3.1.2	Preparo dos eletrodos	40
3.2	Instrumentação e conduta experimental	41
3.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR	41
3.2.2	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X – EDX	42
3.2.3	Voltametria cíclica – CV	42
3.2.4	Otimização de experimentos	43
3.2.5	Difração de raios X – DRX	44

3.2.6	Microscopia eletrônica de transmissão – MET	44
-------	---	----

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1	Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho - FTIR	46
4.2	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acopladas a medidas de EDX	47
4.3	Caracterização por difração de raios X - DRX	51
4.4	Caracterização por MET	61
4.4.1	Medidas de Kp0/Pt	62
4.4.2	Medidas de Kp20/Pt	64
4.4.3	Medidas de Kpy20/Pt	66
4.5	Caracterização por voltametria cíclica - VC	68

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA A ELETROOXIDAÇÃO DA DOPAMINA

5.1	Planejamento fatorial do negro de fumo (EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt)	74
5.1.1	Planejamento fatorial do negro de fumo (EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt) com 16% de Pt	74
5.1.1.1	Ensaio com pH 1,0 E pH 3,0 com concentrações de 0,1mol.L ⁻¹ e 0,5 mol.L ⁻¹	74
5.1.1.2	Ensaio com pH 3,0 E pH 5,0 com concentrações de 0,5mol.L ⁻¹ e 1,0 mol.L ⁻¹	77
5.1.2	Planejamento fatorial do negro de fumo (EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt) com 37% de Pt	81
5.1.2.1	Ensaio com pH 1,0 E pH 3,0 com concentração de 0,1mol.L ⁻¹	81
5.1.2.2	Ensaio com pH 3,0 E pH 5,0 com concentração de 0,1mol.L ⁻¹	83
5.1.3	Planejamento fatorial do negro de fumo (EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt) com 49% de Pt	85
5.1.3.1	Ensaio com pH 1,0 E pH 3,0 com concentração de 0,1mol.L ⁻¹	85
5.1.3.2	Ensaio com pH 3,0 E pH 5,0 com concentração de 0,1mol.L ⁻¹	87
5.1.4	Planejamento fatorial do negro de fumo (EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt) com 58% de Pt	89
5.1.4.1	Ensaio com pH 1,0 E pH 3,0 com concentração de 0,1mol.L ⁻¹	89
5.1.4.2	Ensaio com pH 3,0 E pH 5,0 com concentração de 0,1mol.L ⁻¹	91
5.2	Planejamento fatorial do negro de fumo modificado com PANI (EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt)	93
5.2.1	Planejamento fatorial do negro de fumo modificado com PANI (EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt) com 16% de	93
5.2.1.1	Ensaio com pH 1,0 E pH 3,0 com concentrações de 0,1mol.L ⁻¹ e 0,5 mol.L ⁻¹	94
5.2.1.2	Ensaio com pH 3,0 E pH 5,0 com concentrações de 0,5mol.L ⁻¹ e 1,0 mol.L ⁻¹	96
5.3	Planejamento fatorial do negro de fumo modificado com polipirrol (EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt)	100

5.3.1	Planejamento fatorial do negro de fumo modificado com polipirrol (EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt) com 16% de Pt	100
5.3.1.1	Ensaio com pH 1,0 E pH 3,0 com concentrações de 0,1mol.L ⁻¹ e 0,5 mol.L ⁻¹	100
5.3.1.2	Ensaio com pH 3,0 E pH 5,0 com concentrações de 0,5mol.L ⁻¹ e 1,0 mol.L ⁻¹	102
5.4	Estudo de estabilidade e reprodutibilidade dos eletrodos	105

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA O METANOL

6.1	Para o metanol.....	108
6.2	Medidas eletroquímicas para CO adsorvido	117

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

7.1	Sobre morfologia, voltametria e porcentagem em massa de Pt	122
7.2	Para a dopamina	123
7.2.1	Para Kp0/Pt	123
7.2.2	Para Kp20/Pt	124
7.2.3	Para Kpy20/Pt	124
7.3	Para o metanol	125

CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8.0	Referências bibliográficas	126
-----	----------------------------------	-----

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Na década de 1960 iniciou-se a preparação de novos materiais que apresentassem maior atividade eletrocatalítica. Uma das formas de preparação de novos materiais ocorre pela incorporação de metais nobres em diferentes tipos de pó de carbono, com o objetivo de minimizar a quantidade destes metais, aumentando a área superficial disponível à catálise. Esta metodologia permitiu a preparação de materiais à base de negro de fumo modificados com platina que levaram a produção de eletrodos que podem ser aplicados em métodos eletroanalíticos de baixo custo, na forma de eletrodos, com a possibilidade de aplicação “*in vivo*” diretamente na amostra evitando com isto, a perda e a manipulação excessiva da mesma. Esses eletrodos seriam utilizados na investigação de espécies como a dopamina, amina que atua como um neuro transmissor, cujas baixas concentrações estão associadas a problemas como o mal de Parkinson e esquizofrenia e na oxidação de metanol.

Considerando esta necessidade de preparação de materiais mais eficientes em eletrocatalise, neste trabalho priorizou-se a síntese de novos compósitos, que apresentem características eletroquímicas diferentes de seus compostos de partida, mas que permitam alterar a reatividade e seletividade de eletrodos quimicamente modificados. Conforme será apresentado na revisão bibliográfica, a incorporação de partículas metálicas aos materiais de carbono tais como o negro de fumo é freqüentemente descrita na literatura, no entanto não se encontram referências a respeito da incorporação de metais em compósitos de negro de fumo com polímeros condutores.

Além da preparação desenvolveu-se caracterização dos compósitos citados conforme poderá ser observado no capítulo 4. Além da caracterização foram realizados testes eletrocatalíticos com o objetivo de verificar a atividade dos materiais preparados frente ao processo de oxidação da dopamina e do metanol.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de métodos analíticos para detecção da Dopamina (DA) é de grande interesse, pois ela é utilizada para o tratamento de choque e da hipotensão grave após infarto agudo do miocárdio. A DA atua dilatando os vasos sanguíneos, renais e aumentando dessa forma o fluxo de sangue. Devido à importância da DA, neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia analítica para a detecção deste analito a partir de eletrodos de pasta contendo compósitos de negro de fumo e polímero condutor (polianilina e

polipirrol) com platina, com o objetivo de viabilizar a produção de um dispositivo comercial para a detecção “em linha” da DA durante a produção de fármacos. Um planejamento fatorial foi desenvolvido para otimizar as melhores condições da investigação deste analito nos eletrodos modificados obtidos e os resultados dos mesmos são apresentados no capítulo 5.

A necessidade de geração de energia de forma limpa sem agredir o meio ambiente para suprir o crescente aumento no consumo tem despertado o interesse de muitos grupos de pesquisa. Portanto, desenvolveu-se também um estudo para a utilização dos eletrodos a partir dos materiais compósitos produzidos na oxidação do metanol vislumbrando a possibilidade da aplicação dos mesmos em células de combustível. Para o metanol os resultados são discutidos no capítulo 6.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 PROCESSOS ELETROCATALÍTICOS

O termo *Eletrocatalise* começou a ser usado a partir da década de 60, na discussão da influência do material do eletrodo sobre a cinética da reação eletroquímica de desprendimento de hidrogênio. Nos dias de hoje, o termo tornou-se muito mais abrangente, referindo-se ao efeito da natureza do material do eletrodo sobre a cinética de qualquer reação eletroquímica onde o material atua como um receptor ou doador de elétrons e participa do processo através de etapas de adsorção de reagentes e/ou intermediários (Ticianelli, Camara e Santos, 2005). A eletrocatalise é definida inicialmente como uma catálise heterogênea (Bockris e Reddy, 1972), onde os mecanismos de ação, a cinética e a termodinâmica das reações eletroquímicas dependem da forma como ocorre a adsorção das espécies eletroativas sobre a superfície do eletrodo (Breiter, 1975).

Muitos destes materiais eletrocatalíticos são formados por metais nobres, metais de transição, metais puros de condução eletrônica ou ainda de compostos químicos de semicondução eletrônica, onde a alta condutividade é necessária, pois se deseja evitar perdas de energia através de processos, tais como a queda ôhmica causada pela demanda da alta densidade de corrente inerente aos processos eletroquímicos. Além disso, o material deve apresentar elevada estabilidade química e eletroquímica no contato com eletrólitos agressivos como ácidos e bases fortes, limitando a escolha a alguns metais nobres, óxidos de metais de

transição ou complexos. Entretanto, para a maioria destes materiais a reação eletroquímica é limitada apenas à superfície catalítica, o “*bulk*” do eletrodo não é envolvido no processo (Lamy, 1997).

Para melhorar a ação catalítica, métodos alternativos de preparação de electrocatalisadores são desenvolvidos através da síntese de novos materiais como: metais suportados em carbono e ligas binárias e ternárias de Pt com metais de transição (Salgado e Gonzalez, 2003). A presença de polímeros condutores também pode proporcionar uma melhora na atividade catalítica do material, desde que ele seja estável, para evitar diminuição no desempenho do material, e suficientemente poroso, para não ocorrer limitações de transferência de massa no momento em que as espécies alcancem os sítios catalíticos (Lamy, 1997) e para que a zona de reação seja deslocada da superfície para a massa material tornando a reação eletroquímica mais homogênea e eficiente. O primeiro grande passo na utilização de polímeros condutores na preparação de materiais electrocatalíticos ocorreu na década de 70 com imobilização de espécies na superfície de diferentes tipos de eletrodos (Lane e Hubbard, 1973; Merz e Bard, 1978). Num segundo momento produziram-se eletrodos modificados, nos quais se podiam depositar muitas camadas, proporcionando um aumento na concentração das espécies catalíticas de $10^{-10} - 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ para concentrações da ordem de $10^{-5} - 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-2}$, passando de uma zona de reação bi-dimensional para uma tri-dimensional. Este processo é executado por varias rotas, tais como: *dip coating*, *spin coating*, (*droplet evaporation*), polimerização eletroquímica, polimerização por plasma, ou ainda por aglutinação eletrostática de íons reduzidos (Lamy, 1997).

Nos seus primeiros trabalhos Oyama e Anson (1995) relatam a possibilidade de reação de direcionamento de elétrons para complexos de rutênio e ósmio e o estudo destes materiais incorporados a diferentes polímeros. Outro progresso nesta área é a formação de filmes com diferentes camadas constituídas por policátions ou por poliânions, tais como: polímeros poli(4-vinilpiridina) e poli(ácido acrílico) (Oyama e Anson, 1979). Complexos metálicos ou compostos orgânicos electroativos, tais como a dopamina, quinonas e porfirinas (Bookbinder e Wrighton, 1980 ; Skeika et al., 2007), são adicionados a polímeros e/ou a eletrodos de múltiplas camadas, entretanto, o uso é limitado a dispositivos eletrônicos ou sensores e biosensores (enzimas imobilizadas), onde a rapidez na transferência de elétrons não é essencial. Esta característica exclui sua aplicação em célula de combustível e em síntese orgânica. A interação entre espécies electroativas e polímeros condutores aumenta a possibilidade de preparação de materiais eletródicos.

Dos polímeros, os mais usados como matriz hospedeira são, o polipirrol (Ppy) (Vork e Barendrecht, 1989; Zerbino, Pesetti, Sustersic, 2007), o politiofeno (PTH) e a polianilina (PANI) (Geniès, et al., 1990; Menon, R et al., 2008), por serem bons condutores, além de estáveis dentro das condições experimentais normais (Paust, Veronese, 2007). Outros polímeros como, poliacetileno (CHx) (Naka, K et al., 2007), polifenileno (PPP), polimetiltiofeno (PmeT), politoluidina (Pto), também são utilizados como matrizes hospedeiras de vários tipos de espécies iônicas e moleculares (partículas metálicas, óxidos metálicos, complexos metálicos) com propriedades catalíticas promissoras, dependendo da reação eletroquímica a ser catalisada.

1.2.2 INCLUSÃO DE AGREGADOS METÁLICOS E ÓXIDOS METÁLICOS

Para ser aplicado de maneira prática, catalisadores como platina, devem estar dispersos na forma de pequenas partículas em um substrato adequado, tanto para estabilização como para redução de carga e custo do mesmo (Bergamaski, 2005).

Segundo Lamy (1997) o uso de polímeros condutores como matriz hospedeira de metais ou de partículas de óxidos metálicos levou a obtenção de altas dispersões catalíticas com baixíssima quantidade de metal nobre. O primeiro exemplo deste processo é atribuído a Noufi (1983) ao incorporar ânions de rutênio em uma matriz de polipirrol com a formação de partículas de RuO₂. Outros óxidos de metais como: TiO₂, WO₃ (Beck e Dalhaus, 1993), SiO₂, Ta₂O₅, SnO₂, CeO₂, MnO₂ e ZnO também são incorporados a filmes poliméricos. No entanto, a maioria dos trabalhos se preocupa na inclusão de agregados metálicos dentro de pasta de carbono.

O trabalho com células de combustíveis mostrou a necessidade de incorporar partículas de metais nobres, como platina e paládio em materiais condutores como pastas de carbono para promover eletrocatalise heterogênea. Eletrodos foram produzidos eletroquimicamente por redução de íons complexos de metais como PtCl₆²⁻, Cu²⁺ ou Co²⁺ em matrizes de polímero reduzido (Lamy, 1997). Este processo, entretanto, mostrou limitações devido à baixa condutividade do polímero utilizado como material hospedeiro. Este fato limitou a espessura de filmes a aproximadamente 1 µm, isto mostrou que embora produzidos com êxito, esses catalisadores modificados apresentavam por volta de 10⁻⁸ mol.cm⁻² de metal. Por outro lado, estes resultados mostraram a viabilidade de usar matrizes de polímeros condutores para a inclusão eletroquímica de partículas de metal (Lamy, 1997). Assim, a

eletrodeposição de partículas metálicas pode ser realizada a partir de soluções contendo os íons correspondentes com a aplicação de um valor de potencial fixo ou por um programa de potencial pulsado para fornecer a esses íons locais de nucleação, bem como crescimento do número de locais de nucleação (Tourillon e Gamier, 1984).

As inclusões metálicas ocorrem por dois métodos. O primeiro acontece pela deposição do metal durante o processo de eletropolimerização na solução contendo o monômero e o sal precursor metálico. A dispersão de partículas metálicas, neste caso ocorre dentro da camada do polímero, mas as partículas não estão disponíveis para a eletrocatalise. O segundo ocorre pela eletrodeposição do metal sobre o filme polimérico já formado. Sistemas monometálicos baseados em Pt, Pd, Rh, Co, Cu e também alguns bimetálicos, Pt-Ag, Pt-Sn, Pd-Rh, Pt-Pb, foram desenvolvidos, usando-se um processo similar à deposição eletroquímica. Como exemplo tem-se a deposição de Ni e Cu dentro de filme de Ppy (Coche E Moutet, 1987).

Neste trabalho desenvolveu-se a incorporação de partículas de Pt em material de carbono (negro de fumo) e para melhor entendimento do processo apresentar-se-á a seguir uma revisão de literatura a respeito do carbono.

1.2.3 ESTRUTURAS DO CARBONO

Segundo Lobo et al., (2005), o elemento carbono apresenta várias formas cristalinas e morfológicas com propriedades totalmente diferentes entre si. As formas mais conhecidas são: diamante, grafite, nanotubos, fibras, fulerenos e carbono vítreo. Os carbonos amorfos são um misto de ligações sp^2 , sp^3 e sp , podendo conter hidrogênio em sua estrutura. Ele ocorre nas formas livres como diamante, grafite e fulereno mostradas na Figura 1 (Isao Mochida, Yoon e Qiao, 2006). O cristal de diamante é cúbico com os átomos arranjados na configuração tetraédrica produzindo uma substância sólida muito dura usada como abrasivo industrial. Além disso, é muito reflexivo e produz uma jóia brilhante e preciosa, no entanto, não conduz eletricidade.

A grafite, ao contrário, é ótima condutora. Sua alta condutividade e estabilidade química são características atrativas para o seu uso em eletroquímica. Ela é formada por uma estrutura hexagonal com átomos arranjados em camadas planas onde o espaço entre as camadas é 0,3354 nm, isto facilita o deslizamento entre os planos e permite a sua utilização como lubrificante sólido (Kinoshita, 2001).

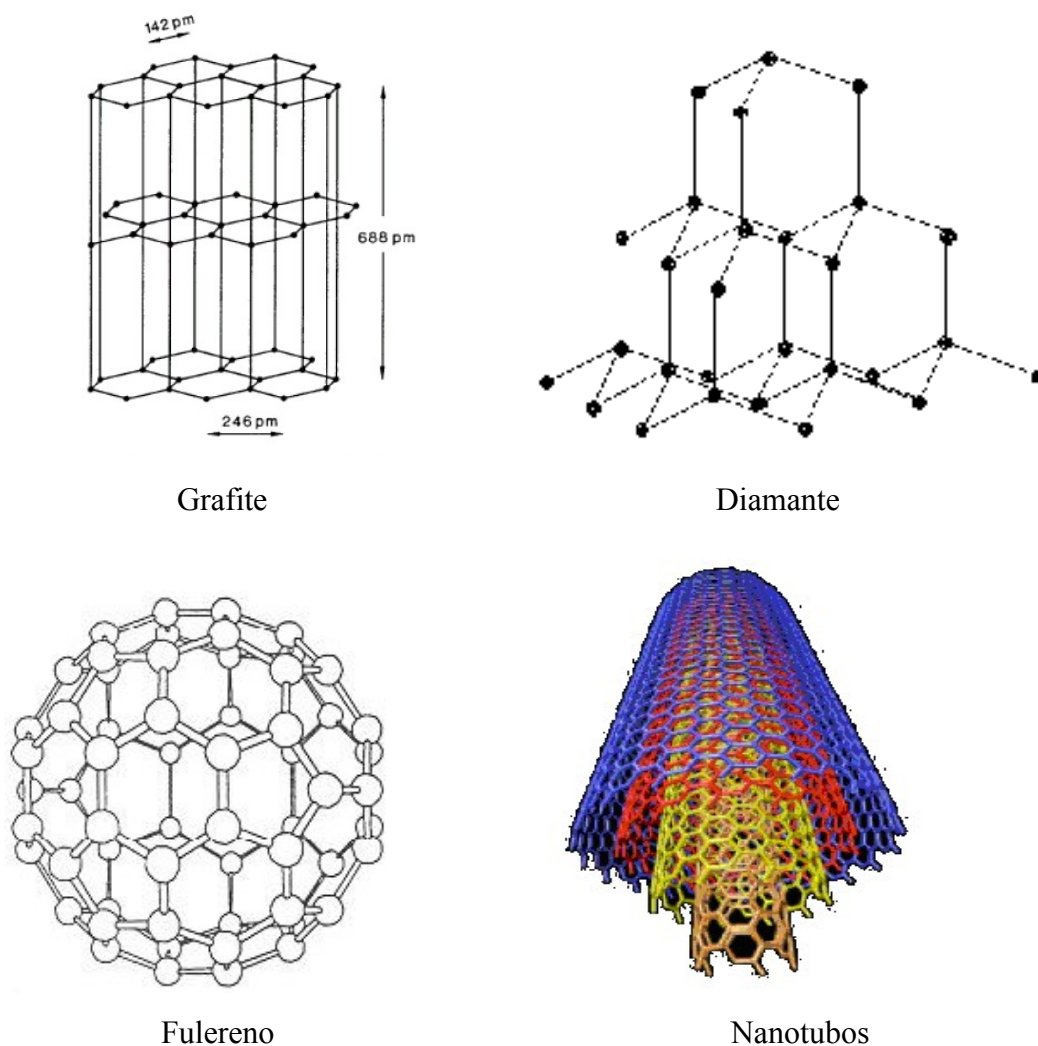


Figura 1 - Representação esquemática das formas alotrópicas do carbono: grafite, diamante, fulereno e nanotubo.

A forma mais exótica do carbono é o fulereno com uma estrutura semelhante a uma bola de futebol, por isso chamado de “BUCKYBALL”. Descoberta em 1985 por H. W. Kroto, R. F. Curl e R. E. Smalley, os quais foram agraciados com o prêmio Nobel de Química pela descoberta em 1996. Sua estrutura contém 60 átomos de carbono na forma de 20 hexágonos e 12 pentágonos arranjados na superfície. Seu nome científico é *Buckminsterfullerene*, devido a Fuller que desenvolveu a sua estrutura conhecida como cúpula geodésica (Kinoshita, 2001).

O carbono na forma de nanotubo (NTC) tem uma faixa de diâmetro de poucos angstroms a dezenas de nanômetros e pode ter comprimento acima de vários

centímetros Os nanotubos de carbono, são formados por arranjos hexagonais de carbono que originam pequenos cilindros, sendo derivado da forma alotrópica do fulereno.

De acordo com a estrutura, existem dois tipos de nanotubos: os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), considerados como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM) formados por um conjunto de nanotubos concêntricos.

O nanotubo se comporta como um metal ou semicondutor, dependendo do tamanho ou do retículo helicoidal (Blum, 2007).

As diferentes estruturas dos NTC atribuem as estes compostos propriedades físicas (condutividade, densidade e dureza). Estas propriedades os tornam atraentes para muitas aplicações, tais como: materiais adsorventes de gases, sensores químicos, reforços mecânicos, compósitos, eletrônica e sistemas para armazenamento de hidrogênio. Sendo assim é fundamental o desenvolvimento de rotas de síntese de nanotubos de carbono para se obter materiais homogêneos com relação à estrutura (MWNT ou SWNT), pureza, número de camadas (para MWNT), diâmetro médio e orientação dos nanotubos (Do Couto, 2006).

O negro de fumo forma mais simples do carbono é constituído por partículas finamente divididas que são obtidas por decomposição térmica (pirólise) ou combustão parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos (Montenegro, Pan e Vianna, 1998) e possui duas propriedades que definem a maioria das suas aplicações: elevado poder de pigmentação e quando misturado com borrachas, elevar substancialmente a resistência mecânica desses materiais. Embora produzido desde a antiguidade o negro de fumo só começou a ser fabricado em escala industrial a partir de 1870, para atender às necessidades da indústria de tintas.

O negro de fumo possui uma grande área superficial, que pode variar de 6 m²/g até 1200 m²/g, e tamanho reduzido das suas partículas, entre 10 nm e 500 nm (Zucolotto, 1999). O processo pelo qual o negro de fumo é produzido é muito semelhante à formação da fuligem em lamparinas, lareiras e motores de combustão. No entanto, enquanto a fuligem é um material indesejável, com propriedades e características variáveis, o negro de fumo possui características bem definidas, que podem ser reproduzidas pelo controle das condições no processo de fabricação. A modificação das condições e no tipo de equipamento utilizado levou ao desenvolvimento de uma grande variedade de negros de fumo, com características adequadas às necessidades da sua aplicação. Estima-se que existam atualmente mais de 50 tipos comerciais de negro de fumo disponíveis (Montenegro, Pan e Vianna, 1998). Segundo o processo de produção adotado ele pode ser classificado nos seguintes grupos principais:

- *Lampblack* - negro de fumo de lamparina;

- *Channel black* - negro de fumo de canal;
- *Thermal black* - negro de fumo térmico;
- *Furnace black* - negro de fumo de fornalha;
- *Acetylene black* - negro de fumo de acetileno.

O negro de fumo de fornalha corresponde a 95% do total produzido no mundo, devido aos custos mais reduzidos e por cobrir a grande maioria das aplicações existentes (Montenegro, Pan e Vianna, 1998).

Segundo Zucolotto (1999), o negro de fumo é uma estrutura semicristalina formado basicamente de carbono (83 a 99%) além de oxigênio, hidrogênio e pequenas quantidades de enxofre, sendo intermediário entre o estado cristalino e o amorfo apresentando camadas não organizadas tridimensionalmente e mais distanciadas que na grafite. Uma representação esquemática deste material pode ser vista na Figura 2.

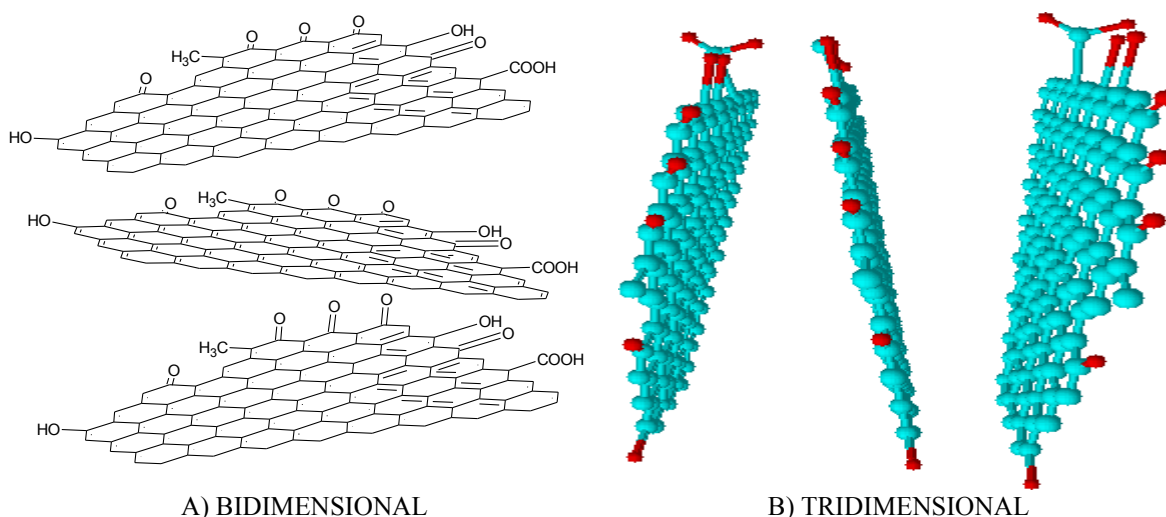


Figura 2 – Estruturas bidimensional (A) e tridimensional (B), prováveis do negro de fumo (adaptado de Zucolotto, 1999).

1.2.4 MANUFATURA E PROCESSAMENTO DO CARBONO

O carbono obtido depende muito do precursor carbonizado. Uma terminologia específica para nomear as estruturas que são grafitizáveis e não grafitizáveis é adotada. Carbonos mecanicamente duros são não grafitizáveis (Isao Mochida, Yoon e Qiao, 2006). Ao contrário os macios podem ser grafitizados. Carbonos duros são obtidos por

carbonização de precursores termosolidificados (fenol, resina de formaldeído, álcool furfural e copolímeros de divinil estireno), celulose, carvão e casca de coco. A impossibilidade de carbonos duros formarem a estrutura da grafite por aquecimento está relacionada à presença de anéis de ligação que impedem o movimento e a reorientação dos átomos de carbono para formar a estrutura ordenada em camadas. A carbonização de precursores como o coque de petróleo, óleo e o piche de carvão vegetal formam carbonos macios. Nestes materiais a formação passa por uma fase intermediária que facilita a ordenação tri-dimensional onde os átomos da superfície estão mais livres para rearranjar-se, mas, no interior o movimento é impedido pela presença de átomos de carbono vizinhos que impedem a formação de camadas. A grafite é encontrada na natureza na forma de flocos, veias ou microcristalina, conforme o tamanho e a forma das partículas. Grafite sintética ou artificial é produzida por aquecimento de precursores de carbono como coque de petróleo em temperaturas de 2800 °C ou mais (Kinoshita, 2001). Variedades de carbonos amorfos como: negro de fumo, carbono ativo e carbono vítreo estão disponíveis. Com exceção do carbono vítreo, as demais apresentam alta área superficial, grande porosidade e partículas pequenas. Negro de fumo tem áreas de superfície maiores que 1000 m²/g e partículas menores que 50 nm e possui densidade (2,25 g/cm³), muito menor que a grafite (Zucolotto, 1999). Carbonos ativos são granulares obtidos por carbonização de madeira, carvão vegetal, casca de coco e outras cascas de frutas. O carbono resultante é ativado por tratamento com gás (ativação com vapor de água) ou por processamento químico. O produto final é um material com área superficial maior que 1000 m²/g e microporos menores que 2 nm. Esta microporosidade contribui para a adsorção e aplicações como remoção de espécies orgânicas e inorgânicas não desejáveis na água.

De forma geral, os materiais carboníferos têm muitas propriedades interessantes como resistência à corrosão, disponibilidade na forma pura, baixo custo, alta condutividade térmica, estabilidade dimensional e mecânica, baixo peso e facilidade de manuseio, disponibilidade nas variedades de estruturas físicas e facilidade de fabricação e transformação da estrutura do composto (Kinoshita, 2001). Além disso, alta condutividade elétrica, estabilidade química e baixo custo são características fundamentais para a aplicação na eletroquímica. Devido a estas propriedades, os materiais carboníferos são muito usados como aditivos para aumentar a condutividade eletrônica dos eletrodos positivos e negativos, além de seu emprego em eletrodos (Pereira e Kubota, 2004). A seguir será apresentada uma descrição de compósitos obtidos a partir dos materiais de carbono.

1.2.5 COMPÓSITOS DE CARBONO E MATERIAIS POLIMÉRICOS

De acordo com Pereira, Santos e Kubota(2002) os materiais compósitos são formados pela combinação de duas ou mais fases de diferente natureza. Cada fase mantém suas características individuais, mas a mistura deve apresentar novas características físicas, químicas ou biológicas.

Já Zucolotto (1999) afirma que são materiais obtidos pela mistura ou combinação de macroconstituintes insolúveis entre si com forma e composição química diferentes, constituindo uma classe de materiais heterogêneos e multifásicos que apresentam um grande aumento nas suas propriedades mecânicas ou elétricas. Esses materiais são obtidos pela combinação de materiais cerâmicos e poliméricos, cerâmicos e metálicos, poliméricos e metálicos.

Compósitos formados por carbono e polímeros com características condutoras são utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, como exemplo, o uso de compósitos de grafite-epóxi na determinação amperométrica de pesticidas (Pereira, Santos e Kubota, 2002). Estes materiais são inertes quimicamente, apresentam grande intervalo de potencial de trabalho, baixa resistência (aproximadamente $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) e baixa corrente residual. Os polímeros envolvidos nestes materiais fornecem certa estabilidade, assim como os compósitos formados adquirem características eletroquímicas particulares.

A utilização de polímeros condutores é freqüente na preparação de compósitos com carbono. O grande interesse nestes polímeros deve-se a possibilidade de aplicações como componente ativo em baterias, sensores, dispositivos eletrocromáticos, capacitores, diodos emissores de luz (Pereira, Santos e Kubota, 2002). O seu uso como eletrodo em baterias garante maior condutividade para os processos (Liu et al., 1990). As vantagens destes materiais devem-se à alta capacidade de estocagem de energia, baixo peso e boa resistência mecânica (Oyama et al., 1995), além de uma energia de ativação menor que a de muitos cátodos inorgânicos (Takehara e Kanamura, 1993).

Segundo Castro (2004), o desenvolvimento tecnológico de materiais poliméricos permitiu às indústrias o desenvolvimento de novos produtos. Uma das mais importantes propriedades destes novos materiais é a capacidade isolante tanto para altas freqüências quanto para altas voltagens. Os polímeros conjugados, por sua vez apresentam propriedades semicondutoras e são conhecidos desde a década de 70. Estes materiais são

opacos, insolúveis e infusíveis, características que dificultam seu processamento e os tornam inferiores aos demais polímeros conhecidos. Dentre os polímeros condutores a polianilina e o polipirrol são dois dos mais estudados (Castro, 2004).

A PANI e seus derivados constituem uma família de polímeros conjugados onde os orbitais p_z do nitrogênio contribuem para a conjugação e apresentam características diferentes dos demais sistemas policonjugados. Estas características devem-se principalmente aos centros básicos (amina e imina) na cadeia polimérica. Ela foi sintetizada pela primeira vez por Lethby em 1862 através da oxidação eletroquímica da anilina em ácido sulfúrico. Sua maior importância está na estabilidade da sua forma condutora em condições ambientais, na facilidade de polimerização, dopagem e baixo custo do monômero. (Castro, 2004).

De acordo com Sutton e Vaughan (1996), depois de descobertas as propriedades condutoras do polipirrol em 1979, as pesquisas relacionadas a este material se intensificaram principalmente pelo seu amplo potencial tecnológico. Segundo Nalwa (1997), o Ppy é o polímero condutor mais frequentemente utilizado em aplicações industriais devido às propriedades condutoras e facilidade de obtenção de homopolímeros ou compósitos com ótimas propriedades mecânicas. O Ppy é usado para blindagem eletromagnética com comportamento anti-radar, em plásticos com comportamento antiestático, em sensores capazes de detectar espécies gasosas e até em baterias recarregáveis de lítio como cátodo. O Ppy pode ser sintetizado em solução na presença de um oxidante químico, por oxidação em um substrato condutor ou eletropolimerização (De Oliveira Kaibara, 2004).

1.2.6 APLICAÇÕES DE MATERIAIS DE CARBONO

Muitas são as aplicações dos materiais de carbono, mas o emprego mais antigo foi na escrita e como um agente corante. A fuligem e derivados foram os primeiros a serem utilizados, enquanto que a grafite foi a primeira empregada em aplicações comerciais. As aplicações comerciais para eletrodos de grafite estão descritas a seguir.

1.2.6.1 BATERIAS

A aplicação do carbono na eletroquímica teve início em 1792 com a descoberta por Alexandro Volta (Tolentino e Rocha-Filho) de que o carvão vegetal poderia

substituir metais em experimentos galvânicos. Provavelmente a primeira aplicação prática de materiais carbonáceos em baterias deve-se a Georges Leclanche em 1866 (Dutra e Almeida) nas células que levam o seu nome. A versão mais moderna para a esta célula é a alcalina de dióxido de manganês (Brooke, 2002). Outros materiais de carbono, tais como acetileno negro e grafite são usados para aumentar a condutividade dos eletrodos positivos nas baterias alcalinas. As partículas representam uma importante função nas baterias, especialmente quando negro de fumo é usado para aumentar a condutividade eletrônica. A capacidade da célula de Leclanche depende da quantidade e tipo de negro de fumo usado. Geralmente, 55% em volume de negro de fumo misturado com dióxido de manganês rendem a capacidade máxima. Esta composição está de acordo com o mínimo de resistividade elétrica da mistura do eletrodo. A alta condutividade, inatividade química e o baixo custo são os benefícios para o uso de carbono para material do eletrodo destas baterias.

1.2.6.2 PRODUÇÃO DE METAIS E QUÍMICOS

Carbono apresenta uma importante função na indústria eletroquímica na produção de muitos materiais químicos como cloro, alumínio (Beck, 2001) e substâncias químicas orgânicas (Weinberg, 2002). Carbono atua como um sítio de eletrodo onde ocorrem reações eletroquímicas e os produtos são formados. Esses eletrodos de carbono são formados pela moldagem de misturas de pó de grafite e piche em pedaços sólidos e então aquecidos a altas temperaturas. O piche é convertido para carbono e mantém a sua estrutura. O desenvolvimento da grafite artificial em 1899 pela Acheson Graphite Co. estimulou o uso de eletrodos na produção eletroquímica de cloro, alumínio e outros químicos. Esses eletrodos de grafite levaram a um grande aumento na vida útil, bem acima dos carbonos amorfos que eram usados. O eletrodo de grafite tem a capacidade de sustentar altas correntes, o que proporciona um crescimento na velocidade das reações, além de serem muito resistentes à corrosão e choques térmicos. Entretanto, os eletrodos são consumidos e devem ser periodicamente trocados. Por exemplo, de 2 a 4 Kg de carbono são consumidos por tonelada de cloro produzido, e a vida dos eletrodos é de somente 6 a 24 meses. A formação de dióxido de carbono proveniente da grafite durante a produção de cloro é o responsável pelo gradual consumo do eletrodo. A situação é mais dramática na produção de alumínio onde acima de 325 kg de carbono são consumidos por tonelada de alumínio produzido. No caso da produção

de cloro, eletrodos de óxido de metal têm substituído os eletrodos de grafite nas células comerciais. (Kinoshita, 2001).

1.2.6.3 CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Células de combustíveis são dispositivos que convertem a energia química de uma reação diretamente em energia elétrica e térmica. As tradicionais máquinas de aquecimento que são usadas para gerar energia elétrica operam pela seguinte rota de conversão:

Energia química → **aquecimento** → **movimento mecânico** → **eletricidade**

Ao contrário, células de combustível seguem a rota:

Energia química → **reação eletroquímica** → **eletricidade**

É visível por essas rotas que células de combustível produzem energia diretamente das reações eliminando a necessidade de aquecimento e processos mecânicos. Este processo utiliza materiais de eletrodo que catalisem as reações eletroquímicas envolvidas no processo. Numa célula de combustível típica, gases combustíveis são fornecidos continuamente para o ânodo, um oxidante é fornecido continuamente para o cátodo e as reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos para produzir corrente elétrica. Os três maiores componentes que constituem o coração da célula de combustível são, o eletrodo combustível (ânodo), o eletrodo de oxigênio (cátodo) e o eletrólito. Esses componentes são empilhados em estruturas finas que podem ocupar uma área de até 1 m², e espessura menor do que a fração de 1cm. Uma célula simples consiste de um ânodo, eletrólito e cátodo, que são separados de uma célula adjacente na pilha por uma placa bipolar de separação. O combustível (tipicamente gás hidrogênio), e o oxidante (tipicamente oxigênio do ar) fluem num pequeno canal que pode ser parte da placa bipolar. Esta placa serve como um caminho de condução de elétrons através da célula combustível (pilha), ela deve ser eletroquimicamente condutiva e não pode ser permeável aos gases utilizados. Esta configuração possibilita a fabricação de pilhas combustíveis com mais de 400 células arranjadas em séries (Kinoshita, 2001).

Segundo Gonzalez (1999) as reações em eletrodos são tipicamente heterogêneas, onde acontece a transferência de carga entre o reagente e o substrato. Para que aconteça a transferência de carga em eletrodos metálicos é necessário que a energia do elétron no reagente seja igual à energia do nível de Fermi no substrato. Esta situação é encontrada no

caso de um metal livre imerso numa solução que contém um sistema redox em equilíbrio. Tanto a oxidação de um combustível como as reduções de oxigênio não ocorrem de forma espontânea, pois ambas são irreversíveis e devem ser promovidas por outros meios. Uma forma de acelerar estas reações é trabalhar em temperaturas mais altas ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$), mas estes dispositivos ficam limitados a algumas aplicações estacionárias. Entretanto, quando o substrato metálico tem a capacidade de adsorver o reagente, a probabilidade de se atingir uma situação energética favorável à transferência de cargas, em temperaturas mais baixas aumenta consideravelmente, chegando a acontecer espontaneamente. Os materiais que possuem estas propriedades são chamados de eletrocatalisadores e essas características fazem da platina um dos eletrocatalisadores mais eficientes para uma série de reações de interesse em tecnologia eletroquímica.

1.2.6.4 CAPACITOR DE DUPLA CAMADA

Um capacitor é um componente eletrônico passivo que armazena energia na área eletrostática presente numa interface de duas fases (sólido/líquido ou sólido/sólido). Em uma forma mais simples, um capacitor consiste de duas placas condutoras separadas por um dielétrico. A capacitância é diretamente proporcional à área superficial das placas e inversamente proporcional à separação entre as placas. Num capacitor de dupla camada (também chamado de capacitor eletroquímico), podem ser utilizados dois eletrodos de carbono, que são separados por um eletrólito líquido, tal como ácido sulfúrico. O carbono por sua alta área superficial (aproximadamente $1000\text{ m}^2/\text{g}$) e alta condutividade, constitui um material atrativo para uso em capacitor. Além disso, carbono é relativamente estável no ambiente do capacitor.

A distinção entre uma bateria e um capacitor eletroquímico não é bem definida. A bateria realiza uma reação eletroquímica que envolve material ativo no eletrodo. Neste caso, atividade significa que ocorre uma transferência de elétrons entre o material ativo e espécies na solução através da interface sólido/líquido. Ao contrário num capacitor eletroquímico ideal que utiliza carbono, o eletrodo representa uma função passiva. Ou seja, a superfície do eletrodo somente participa para servir como sítio para acumular espécies carregadas e não ocorre transferência de elétrons através da interface sólido/líquido (Kinoshita, 2001).

1.2.7 SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE PLATINA EM MATRIZ ORGÂNICA

De acordo com Gonzalez (1999), a prática demonstra que um simples agregado de partículas de catalisador não é a melhor solução para obter eficiências elevadas. Pesquisas levaram ao desenvolvimento dos chamados eletrocatalisadores dispersos ou suportados. Nestes materiais, as partículas do eletrocatalisador são ancoradas em um suporte adequado, como a grafite. Diferentes métodos permitem fabricar esses catalisadores suportados com partículas de platina de 2 a 6 nm de diâmetro. Na década de 60 os catalisadores produzidos eram formados de partículas de platina pura com carga de 4 a 10 mgPt. cm⁻². Na década de 80, essa carga foi reduzida para 0,4 mgPt. cm⁻² e, nos últimos anos, para apenas 0,1-0,2 mgPt. cm⁻².

Materiais em escala nanométrica, com partículas inorgânicas na faixa de 1 a 100 nm, possuem propriedades diferentes dos materiais de origem. Essas propriedades eletrônicas, óticas, químicas e magnéticas são exploradas nos mais diferentes setores. As aplicações em materiais avançados requerem a síntese de partículas com um controle preciso de forma, tamanho, composição e estrutura. Entretanto, existem limitações na fabricação para que as dimensões nanométricas sejam mantidas e produtos de interesse sejam produzidos. As características das partículas são obtidas pelo controle das etapas de nucleação e crescimento na matriz, a qual deve apresentar capacidade de limitar este crescimento, formando partículas isoladas e distribuídas dentro da mesma. Materiais que se prestam a esta aplicação são as zeólitas, membranas, micelas, vesículas, células e filmes poliméricos (Do Couto, 2006). A nucleação pode ser alcançada através da formação *in situ* de sementes que servirão de núcleo para o crescimento das partículas desejadas. Estas sementes são os agentes nucleantes (Viau, Fievet e Fievet, 1996).

A cristalização, no entanto, é a formação de partículas sólidas dentro de uma fase homogênea, podendo ocorrer a partir do vapor, de um líquido em fusão ou de uma solução. Na formação de cristais dois passos são necessários: o surgimento de uma nova partícula denominado de nucleação e o crescimento desta partícula (MacCabe, 1993). A nucleação é a formação dos pequenos agregados cristalinos estáveis na solução (Jancic e Grootsholten, 1984). Já de acordo com Braun, Appel e Schmal (2004) a nucleação é um processo onde as moléculas precursoras do material particulado crescem em pequenos núcleos

e o crescimento é um processo no qual as moléculas precursoras, de tamanho inicial entre 1 a 2 nm, aumentam para diâmetros na faixa de 10 a 30nm.

A estabilidade é um problema importante dos compósitos (partícula/matriz), pois a agregação pode levar à deterioração dos grupos funcionais. Entretanto, é bem conhecido que nas condições ambientes as nanopartículas são estabilizadas pela morfologia dos poros e interação com a matriz (He e Kunitake, 2004). Zeng et al., (2007) descrevem a formação de nanopartículas de prata em macroporos de uma matriz natural pela redução de íons Ag^+ em solução aquosa processados *in situ*, sem a necessidade de qualquer agente estabilizante. Os poros da matriz serviram como compartimentos para a nucleação, crescimento e formação de partículas de prata em escala nanométrica bem como controle de nucleação durante a reação de redução.

Crespilho et al., (2005) relatam a fabricação de filmes automontados de dendrímeros poliamidoamina (PAMAM) incorporando nanopartículas de platina alternados com ácido polivinilsulfônico. As estruturas Pt-PAMAM foram obtidas via redução química de ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6), em presença de PAMAM, usando o ácido fórmico como agente redutor. Um tamanho médio de partículas de 3 nm foi estimado usando a equação de Scherrer [1] aplicada aos parâmetros obtidos dos difratogramas de raios X dos filmes com multicamadas:

$$t = 0,9 \lambda / B \cos \theta_B \quad [1]$$

onde t é o tamanho médio das partículas, λ é o comprimento de onda de RX (1,5406 Å), B é a largura do pico de difração até a metade da altura em radianos aplicado no pico e θ_B é o ângulo máximo de pico. Estes resultados foram confirmados por meio de medidas de microscopia de transmissão eletrônica (MET) para uma camada PAMAM.

A síntese de nanopartículas de Pt foi monitorada com espectroscopia de ultravioleta visível (UV-VIS) pela medida de decrescimento na intensidade da banda para 375 nm, determinada por absorção eletrônica de íons hexacloroplatinato (PtCl_6^{2-}). Estes filmes mostraram ser completamente tolerantes para a oxidação de metanol para potenciais abaixo de 1,0 V, fato este atribuído à presença da platina.

Já Yang et al., (2003) relatam a preparação de nanopartículas de platina em núcleos de dendrímeros PAMAM, as quais foram depositadas na forma de filmes em monocamadas. Nanopartículas de platina foram preparadas em solução aquosa de

Dendrímeros PAMAM terminadas em carboxila, geração 4,5. As partículas obtidas foram tratadas por precipitação seletiva a fim de refinar a distribuição de tamanhos. As nanopartículas apresentaram tamanho médio de 4,0 nm. Medidas de microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM) mostraram que o encapsulamento de átomos de platina foi gradualmente rearranjado como nanocristais metálicos após um período de tempo.

Zhang et al., (2005) descrevem a preparação de nanopartículas de platina suportadas em uma grande variedade de substratos, tais como: carbono aerogel, negro de fumo, sílica aerogel, sílica, γ -alumina e filme de Nafion 112 através de uma rota com fluido supercrítico. Os poros de substratos e de filmes de Nafion foram impregnados com o precursor organometálico dimetil (1,5-ciclooctadieno) platina II (PtMe_2COD) em presença do fluido supercrítico. Em seguida a platina foi reduzida para platina elementar por aquecimento em presença de gás nitrogênio. Os nanocompósitos resultantes foram investigados por medidas de MET, as quais demonstram que as partículas estavam uniformemente dispersas nos substratos com tamanho médio de 1,2 a 6,4 nm.

Mu et al., (2005) citam a preparação de partículas de platina em nanotubos de carbono (NTCs). Nanopartículas de platina que foram modificadas por moléculas orgânicas de trifetilfosfina (PPh_3), foram depositadas em nanotubos de carbono multiparedes por moléculas orgânicas que atuaram como uma conexão de ligação. O material compósito assim preparado mostrou altíssima atividade eletrocatalítica e tolerância superior à presença de espécies de envenenamento para a oxidação de metanol, do que o catalítico comercial E-TEK. O tamanho das nanopartículas de Pt, menores que 4 nm e a morfologia dos compósitos Pt/NTC foram observados por microscopia MET e HRTEM. A técnica mostrou ser viável para produzir compósitos Pt/NTC, que terão grande potencial em aplicações de células de combustível de metanol direto (DMFC). Por sua vez, Bock et al. (2004) mostram um método para síntese e preparação de colóides de PtRu e subsequente deposição dos mesmos em negro de fumo de alta área superficial. O mecanismo da reação de oxidação é usado para transformar o solvente etilenoglicol em ácido glicólico ou, dependendo do pH, para ânion glicolato, enquanto sais precursores de Pt^{4+} , e Ru^{3+} são reduzidos. O ânion glicolato serve como estabilizador para os colóides de PtRu, e por isso o tamanho dos mesmos é controlado via pH para a solução de síntese, tendo apresentado uma variação de 0,7 a 4 nm. Medidas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostraram que o catalisador PtRu é cristalino. O catalisador preparado exibiu aumento de atividade para a reação de oxidação do metanol, quando comparado com dois catalisadores

comerciais. Liu et al., (2004), também descrevem a preparação, por microondas, de nanopartículas de Pt e colóides de PtRu suportados em carbono usando poliol como auxiliar do processo. Exames de MET mostraram partículas pequenas quase esféricas e medidas de DRX mostraram que o catalisador de Pt e PtRu possuem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. A eletrooxidação de metanol por esses catalisadores foi investigada a temperatura ambiente por voltametria cíclica e amperométrica. Os resultados mostraram que a liga catalítica foi mais ativa do que a platina pura. Da mesma forma o catalisador preparado por tratamento de aquecimento foi mais ativo do que o tratado sem aquecimento, devido ao sucesso na remoção da camada orgânica que é interferente na reação de oxidação de metanol. Xue et al., (2005), também citam a preparação de um catalisador de Pt-Ru/C usando líquido iônico imidazol como solvente, destacando que a alta atividade catalítica do mesmo na oxidação de metanol (DMFC) é melhor do que um catalisador comercial E-TEK. O catalisador foi obtido pela mistura de H_2PtCl_6 e $RuCl_3$ com negro de fumo e acetona. Medidas de DRX, MET e espectroscopia fotoeletrônica de RX (XPS) foram utilizadas para estudar a morfologia e tamanho médio das partículas.

Em seu trabalho, Thompson et al., (2001), relatam a eletroredução de platina proveniente de um ácido complexo ($H_3Pt(SO_3)_2OH$) sobre carbono vítreo e negro de fumo para serem usados como eletrodos em células de combustível de membrana polimérica. Os eletrodos platinizados foram caracterizados por voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia de dispersiva (EDXS), demonstrando que as partículas de platina apresentaram um tamanho médio de 50 nm, sendo maiores do que o desejado, que pode ser atribuído à agregação de pequenas partículas de platina.

Kholodovich e Simonov (2005) citam a preparação do catalisador Pt/C numa concentração de 0,01 a 0,55 $\mu\text{mol (Pt)}/\text{m}^2$ para carbonos tipo Sibunit. No entanto, quando carbonos altamente desordenados como carvão ativo e negro de fumo são usados como suporte atinge-se uma dispersão máxima de 0,18 $\mu\text{mol (Pt)}/\text{m}^2$, independentemente do tipo de carbono. A diferença entre os dois grupos é explicada pelas diferenças nos estados de adsorção dos precursores de platina. A dispersão de Pt foi medida pelo método de quimissorção de pulso de CO.

Chen e Xing (2005) relatam o desenvolvimento de um método de preparação de um material formado por nanopartículas de Pt em negro de fumo para ser usado como uma membrana catalítica de troca de próton em célula de combustível. O método envolve o uso de polivinilpirrolidina (PVP), para evitar a agregação das partículas e assim

reduzir o seu tamanho. Foi estabelecido que nanopartículas mediadas por PVP são menores que as obtidas sem PVP. Nanopartículas de Pt bem dispersadas com carregamento de metal de 5% a 35% foram obtidas em negro de fumo. A morfologia das partículas de Pt suportadas em negro de fumo foi investigada por MET e difração de raios X. Altas concentrações de PVP não resultaram em altas atividades das áreas superficiais, e isto foi atribuído ao efeito de passivação do polímero PVP em medidas eletroquímicas, no entanto, a área de atividade do catalisador é alta e pode ser mantida em altos níveis quando o carregamento de Pt for de 35%.

Spinacé et al., (2004) descrevem a produção de suportados de Pt/C pelo método do ácido fórmico desenvolvido no Instituto de Química de São Carlos-USP com a finalidade de preparar catalisadores de platina dispersa suportada em carbono para estudos em células a combustível do tipo PEMFC. O método do ácido fórmico consiste na preparação de eletrocatalisadores via redução química, visando alta atividade catalítica e quantidade reduzida de metal nobre. Foi demonstrado que os eletrocatalisadores Pt/C preparados pelo método do ácido fórmico apresentaram alta atividade catalítica, tanto para a reação de oxidação de hidrogênio no ânodo, quanto para a reação de redução de oxigênio no cátodo. Posteriormente, este método foi adaptado para preparação de ligas de platina com certos metais de transição visando aplicações na eletro-oxidação de metanol e de etanol. Nestes casos, o método mostrou-se também eficiente para a preparação de catalisadores para as reações estudadas. A metodologia de preparação de eletrocatalisadores pelo método do ácido fórmico é bastante simples: inicialmente o pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot, $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é adicionado a uma solução de ácido fórmico e a mistura é aquecida a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma solução contendo os sais de platina e do co-catalisador é adicionada em etapas. Para o controle do andamento da redução, utiliza-se o iodeto de potássio como reagente externo, com a finalidade de indicar a presença de platina em solução (vermelho intenso). Após a redução total da platina não se observa mais o tom avermelhado e novas adições da solução contendo os íons metálicos podem ser realizadas. Após a redução total da platina o catalisador é filtrado, seco e triturado.

Os materiais após modificação são utilizados na produção de eletrodos modificados e aplicados como sensor de alguma espécie de interesse, portanto, para uma melhor compreensão apresentaremos a seguir uma revisão de literatura sobre o assunto.

1.2.8 ELETRODOS MODIFICADOS

A denominação de eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente utilizada na eletroquímica por Murray et al., (1975 e 1980) e Moses (1976) para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos. O objetivo maior dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo / solução para alterar a reatividade e seletividade de um material base frente a uma determinada reação de transferência de elétrons, permitindo o desenvolvimento de eletrodos para várias aplicações em catálise de reações orgânicas e inorgânicas e a transferência de elétrons em moléculas de interesse (Pereira, Santos e Kubota, 2002). Desta forma, avanços tecnológicos na área dos EQM's encontram aplicações nas mais variadas áreas de atuação, por exemplo, na saúde pública, onde sensores *in vivo* podem ser usados na detecção de drogas em situação de emergência. Além disso, sensores com rápida detecção, alta sensibilidade e especificidade são requisitos importantes em hospitais ou laboratórios satélites. Os sensores também têm enorme aplicação nas indústrias de alimentos e bioprocessos, onde o monitoramento rápido é muito valioso, ou ainda em processos ambientais onde, tanto a indústria quanto os órgãos de vigilância necessitam de sensores para análise quantitativa ou diferencial de efluentes industriais tais como misturas gasosas, óleos, compostos orgânicos voláteis e metais pesados (Pereira, Santos e Kubota, 2002).

O eletrodo modificado é formado por um material base e uma camada do modificador químico e sua preparação depende das características analíticas desejadas. O material base deve apresentar características eletroquímicas favoráveis e ser apropriado para o método de imobilização selecionado. Dentre os materiais mais utilizados estão o ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono. As maiores aplicações analíticas de EQM's são as técnicas voltamétricas ou amperométricas, mas também podem ser empregados como eletrodos íons-seletivos. Para que o uso de um EQM se justifique, o mesmo deve aumentar a sensibilidade ou seletividade de uma determinação.

Na seqüência será apresentada uma revisão de literatura sobre os métodos de modificação dos eletrodos.

1.2.8.1 MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE ELETRODO

Segundo Labuda (1992) os métodos mais importantes utilizados para a introdução de um agente modificador sobre o eletrodo base consistem em (i) adsorção

irreversível direta, (ii) ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, (iii) recobrimento com filmes poliméricos ou ainda (iv) preparação de eletrodos à base de pasta de carbono com um modificador pouco solúvel em água.

(i) - ADSORÇÃO

A adsorção consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado e na exposição, em geral por imersão, do eletrodo a esta solução. Inicialmente as adsorções foram realizadas em eletrodos de platina, porém, na maioria dos trabalhos que se sucederam utilizaram eletrodos de grafite e carbono vítreo. A técnica de adsorção é bastante usada devido à sua simplicidade e eficiência na maioria dos casos. No entanto, apresenta a desvantagem de produzir EQM's com no máximo uma monocamada do modificador imobilizado, fato este que limita a faixa de resposta linear. Por outro lado, a adsorção é um processo de equilíbrio, o que pode levar à ocorrência de dessorção do modificador para o meio durante sua utilização, resultando na perda de reprodutibilidade e redução da vida útil do EQM preparado desta forma (Labuda, 1992).

(ii) - LIGAÇÃO COVALENTE

Outra forma de imobilizar o agente modificador é através da ligação covalente, na qual o modificador é ligado covalentemente ao substrato do eletrodo. Reações de silanização, envolvendo organosilanos e óxidos presentes à superfície do eletrodo, são bastante exploradas. Eletrodos metálicos, quando oxidados em meio ácido, são recobertos com uma fina camada de óxido. Desta forma, um eletrodo metálico, após ser oxidado, pode ser silanizado e posteriormente reagir com outra molécula, incorporando o grupo funcional que se queira imobilizar, ligado covalentemente. Como os eletrodos à base de carbono apresentam grupos funcionais contendo oxigênio, tais como ácidos carboxílicos, álcoois (fenóis), anidridos e cetonas (quinonas) cuja concentração pode variar conforme reação de oxigenação de átomos de carbono presentes no material do eletrodo, estes são passíveis de modificação. Portanto, a modificação de eletrodos à base de carbono baseia-se na manipulação da reatividade de seus grupos funcionais oxigenados, frente a reagentes como aminas, cloreto de tionila, organosilanos e outros. O método de modificação via ligação

covalente é bastante estável em relação aos demais métodos, contudo, requer maior tempo para a realização, gera cobertura com no máximo uma monocamada imobilizada, além de ser mais difícil de executar. Seu emprego é de especial interesse para a imobilização de enzimas, sendo amplamente empregado nesta área (Labuda, 1992).

(iii) - FILMES POLIMÉRICOS

Esta técnica consiste no recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos condutores ou permeáveis ao eletrólito de suporte e à espécie de interesse (Labuda, 1992). Ao contrário das técnicas vistas anteriormente, a modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas da espécie ativa na superfície modificada, ampliando consideravelmente a resposta eletroquímica. (Labuda, 1992). Desta forma, filmes poliméricos têm sido empregados em eletrodos quimicamente modificados e usados no desenvolvimento de sensores para proteger a superfície dos eletrodos de impurezas, bloquearem interferentes, imobilizarem biocomponentes, incorporar mediadores e fornecer biocompatibilidade. Devido à grande variedade das características dos polímeros, podem-se explorar suas propriedades conforme o interesse. Dessa forma, polímeros eletroativos, quimicamente ativos (com propriedades ligantes ou de troca-iônica para pré-concentração) e inertes (apenas exclusão de interferentes) são freqüentemente utilizados. No geral, os filmes poliméricos são classificados em 4 classes: condutores, de troca-iônica, não-condutores e de membranas compostas. Filmes poliméricos condutores são amplamente usados devido à característica de aumentar a velocidade de transferência de elétrons. Geralmente os filmes poliméricos de troca-iônica possuem um componente redox ativo, como a polivinilpiridina ou o Nafion. Os polímeros não-condutores são freqüentemente usados por sua característica de permeabilidade seletiva. Estes tipos de filmes poliméricos são empregados em biossensores para prevenir interferentes, impurezas sobre a superfície do eletrodo, imobilizar biocomponentes e mediadores de tal forma que estes não sejam lixiviados para a solução. A espessura típica para estes filmes formados por eletropolimerização é cerca de 10 nm. Membranas compostas oferecem características de se combinar efetivamente com mais de um filme, embora exista a possibilidade de se obter filmes com as mesmas propriedades utilizando-se outras classes de filmes poliméricos. A literatura mostra um trabalho desenvolvido por Koopal (Koopal et al, 1992), onde este procedimento é empregado na preparação de um biossensor para glicose.

(iv) - MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos são formados pela combinação de materiais de naturezas diferentes. Materiais à base de carbono formam fases condutoras ideais na elaboração de materiais compósitos, o que os torna muito empregados em sensores amperométricos. Por exemplo, os biossensores empregando enzimas imobilizadas vêm sendo largamente utilizados em materiais à base de grafite-epóxi para o desenvolvimento de biossensores empregando glicose oxidase. Estas oxidases são compatíveis com matrizes de grafite e vários materiais poliméricos, tais como resinas epóxi, silicone, poliéster, poliuretano e Teflon. Estes biocompósitos têm sido empregados para medidas de glicose baseadas na oxidação direta do peróxido de hidrogênio produzido na reação enzimática. Esta classe de materiais vem sendo aplicada com sucesso na determinação de diferentes analitos, tais como etanol, lactato, acetilcolina, dopamina. (Labuda, 1992).

1.2.8.2 ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO

Adams (1958) foi responsável pelo desenvolvimento do primeiro eletrodo de pasta de carbono para ser usado em uma faixa de potenciais onde o eletrodo de mercúrio não pudesse ser aplicado.

Segundo Pereira, Santos e Kubota (2002) os eletrodos preparados à base de pasta de carbono oferecem versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo, modificação adequada e facilidade de renovação da superfície. Devido a essas propriedades, os eletrodos à base de pasta de carbono são os mais usados em eletroanálise. Pasta de carbono é uma mistura de grafite em pó e um líquido orgânico (aglutinante) imiscível em contato com soluções aquosas. A superfície dos eletrodos de pasta apresenta muitas possibilidades de interações. O aglutinante serve para fixar a pasta ao eletrodo, preencher as cavidades entre as partículas isolando no contato com soluções aquosas. Uma das principais vantagens deste material na construção de sensores é a possibilidade de modificação interna do eletrodo, diferentemente do que ocorre com os eletrodos sólidos convencionais, em que a modificação ocorre apenas na superfície. Isto significa que é possível a co-imobilização de enzimas, cofatores, mediadores e estabilizadores sem a necessidade de adição de reagentes durante a determinação. De acordo com Vieira, Lupetti e Fatibello (2003) o pó de grafite deve ter

tamanho uniforme, alta pureza química e baixa capacidade de adsorção de oxigênio e impurezas eletroativas. O aglutinante por sua vez é um líquido orgânico quimicamente inerte de baixa volatilidade, livre de impurezas, eletroinativo, imiscível com a solução. O negro de fumo bem como outros materiais de carbono podem ser modificados com polímeros, íons metálicos ou complexos metálicos. Segundo Bourdo e Viswanathan (2005) o maior número de modificações é realizado com polímeros como: PANI e Ppy, mas esses polímeros quando associados ao negro de fumo têm apresentado menor condutividade do que isolados.

Os eletrodos uma vez modificados são utilizados na detecção de espécies de interesse. Neste trabalho, empregaram-se os eletrodos na oxidação da dopamina, portanto na seqüência apresentar-se-á uma descrição deste processo.

1.2.9 OXIDAÇÃO DA DOPAMINA

Aminas biogênicas como dopamina, norapinefrina, epinefrina, indoleaminas e serotonina pertencem à classe das catecolaminas e atuam como neurotransmissores em funções cerebrais. A dopamina é encontrada em tecidos e amostras biológicas em concentrações na ordem de $1,0 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹. Desta forma, parâmetros como sensibilidade e seletividade apresentam grande importância no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a detecção e quantificação deste neurotransmissor (Blum, 2007). Segundo Herlinger (1995), algumas doenças como mal de Parkinson e esquizofrenia estão associadas aos baixos níveis de dopamina. E de acordo com Oliveira (2004), a Dopamina (DA) é uma precursora metabólica da noradrenalina e da adrenalina, que atua em receptores específicos, presentes no sistema nervoso central, nos vasos mesentéricos, renais e nas coronárias. Sua fórmula molecular é C₉H₁₂O₂N e sua fórmula estrutural representada na Figura 3.

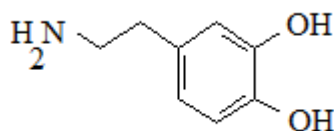


Figura 3 - Fórmula estrutural da dopamina (adaptada de Oliveira, 2004).

Esta amina estimula os receptores adrenérgicos do sistema nervoso simpático. Também atua sobre os receptores dopaminérgicos nos leitos vasculares renais,

mesentéricos, coronarianos e intracerebrais, produzindo vasodilatação. Os efeitos são dependentes da dose. Em doses baixas (0,5 a 2 mcg/Kg/min.) atua predominantemente sobre os receptores dopaminérgicos, produzindo vasodilatação mesentérica e renal. A vasodilatação renal dá lugar a um aumento do fluxo sanguíneo renal, da taxa de filtração glomerular, da excreção de sódio e geralmente do volume urinário. Em doses baixas a moderadas (2 a 10 mcg/Kg/min.) também exerce um efeito inotrópico positivo no miocárdio devido a ação direta sobre os receptores beta 1 e uma ação indireta mediante a liberação de norepinefrina dos locais de armazenamento. Destas ações resulta um aumento da contratilidade do miocárdio e do volume de ejeção, aumentando então o gasto cardíaco. A pressão arterial sistólica e a pressão do pulso podem aumentar, sem variação ou com um ligeiro aumento da pressão arterial diastólica. A resistência total periférica não se altera. O fluxo sanguíneo coronário e o consumo de oxigênio do miocárdio geralmente se incrementam. Com doses mais elevadas (10 mcg/Kg/min.) ocorre estímulo dos receptores alfa adrenérgicos, produzindo um aumento da resistência periférica e vasoconstrição renal. Ambas pressões sistólica e diastólica aumentam como resultado do incremento do gasto cardíaco e da resistência periférica (Reynolds, 1996).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de métodos analíticos para detecção da dopamina é de grande interesse, pois ela é utilizada para o tratamento de diversos tipos de choque e da hipotensão grave após infarto agudo do miocárdio, dilatando os vasos sanguíneos, renais e aumentando dessa forma o fluxo de sangue. Diversas metodologias são utilizadas na determinação desse analito, destacando-se os métodos cromatográficos, espectroscópicos e ainda eletroquímicos. Tais técnicas são muito sensíveis, precisas e seletivas, porém apresentam preços elevados. Já nos métodos eletroquímicos, as análises são realizadas diretamente na amostra, evitando-se a manipulação excessiva da mesma, além de serem mais rápidas e de menor custo. A pouca seletividade dos métodos eletroanalíticos, pode ser contornada por meio da utilização de materiais adequados para promover a eletrocatalise do substrato de interesse.

A oxidação desta catecolamina é reversível como observada na Figura 4, onde a dopamina (DA) é eletroquimicamente oxidada a dopaminaquinona com a perda de 2 elétrons (Oliveira, 2004).

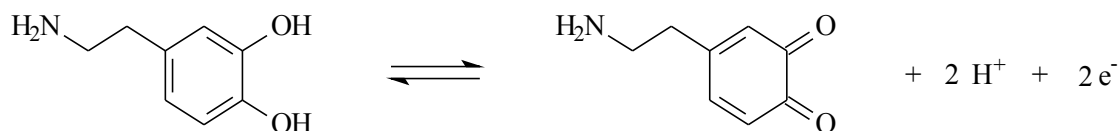
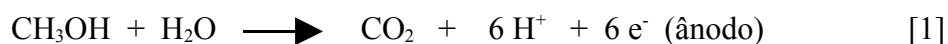


Figura 4 - Reação de oxidação da dopamina para dopaminaquinona (adaptada de Oliveira, 2004).

1.2.10 OXIDAÇÃO DO METANOL

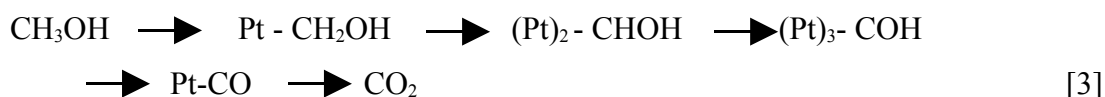
Atualmente a grande aplicação dos materiais nanometálicos suportados refere-se à fabricação de células de combustível de membrana de troca de próton (PEMFC) e de metanol direto (DMFC), por serem fontes de energia limpa que não agridem o meio ambiente (Chen, 2005) e convertem energia química diretamente em energia elétrica com muita eficiência. As células abastecidas com $\text{H}_2(\text{g})$ permitem a obtenção de alta eficiência com baixíssima emissão de poluentes, no entanto, custo de produção, dificuldades na manipulação e armazenamento, devido alta volatilidade do $\text{H}_2(\text{g})$ levam a sua substituição por metanol, possibilitando com isso a produção de células menores e mais práticas, pois o metanol possui alta solubilidade em eletrólitos aquosos, baixo custo, além de apresentar facilidade de manuseio, estocagem e transporte, fornece também uma alta densidade de energia (Bergamaski, 2005). Nestas células o metanol é convertido a CO_2 e H^+ no ânodo com a produção de 6e^- . Então os prótons permeiam pela membrana até o cátodo e reagem com o O_2 reduzido formando H_2O , conforme as reações:



Para estas reações o melhor desempenho a 25°C ocorre na faixa de potencial entre 0,5 e 0,6 V (Paulino, 2006).

Entretanto, a cinética desta reação requer a presença de catalisadores de alta eficiência. A Pt é reconhecida pela sua atividade catalítica e capacidade na quebra das ligações C-H e O-H do metanol (Rao et al., 2005).

Portanto a Pt continua sendo a melhor escolha como nanopartículas suportadas em carbono, por causa da sua atividade eletrocatalítica tanto na oxidação de hidrogênio, metanol e etanol quanto na redução de oxigênio (Liu et al., 2007). Duas situações, no entanto, impedem a comercialização das DMFCs: atividade catalítica inadequada do ânodo e a perda de metanol através da membrana de troca de próton. Portanto, a oxidação anódica do metanol é a razão limitante na eficiência da célula de combustível (Lo, Liao e Huang, 2007). E o outro problema destas células está no fato de que os combustíveis usados produzem certa quantidade de intermediários como: ácido fórmico, aldeído fórmico e monóxido de carbono (CO) que causa o envenenamento da Pt ao ser quimissorvido em seus sítios ativos (Gangeri, Perathoner e Centi, 2006). Esta reação via CO adsorvido envolve várias etapas de desidrogenações que podem ocorrer via ligações C - espécie na superfície, conforme a seqüência proposta abaixo:



Este caminho mostra que vários sítios da Pt são necessários para a oxidação do CO que é fortemente adsorvido na superfície reduzindo a sua eletroatividade. Por isso, Pt lisa não é eficiente na célula de combustível, entretanto, ainda é a mais competente na quebra das ligações C-H e O-H do metanol (Gómez de la Fuente et al., 2006).

1.2.11 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DE ALGUNS MÉTODOS ANALÍTICOS

Neste item serão abordados os métodos que foram aplicados como instrumentos de caracterização dos materiais preparados e na investigação da atividade catalítica dos eletrodos preparados com negro de fumo e materiais poliméricos com e sem Pt.

1.2.11.1 VOLTAMETRIA

Segundo Cantate (2004) a voltametria é uma técnica eletroquímica que aplica sobre o eletrodo de trabalho um potencial contínuo que varia com o tempo e provoca reações de oxidação e redução nas espécies eletroativas presentes na solução. As informações

qualitativas e quantitativas sobre as espécies químicas obtidas a partir desta técnica são representadas em uma curva de corrente-potencial chamado voltamograma. As espécies químicas analisadas são colocadas em uma cela eletroquímica constituída por no mínimo dois eletrodos: o microeletrodo (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de referência, que apresenta uma grande superfície. Ao aplicar uma varredura de potencial aos dois eletrodos, o eletrodo de trabalho assume o potencial aplicado a ele (se polariza) enquanto o de referência mantém seu potencial constante (não se polariza). Isso ocorre em decorrência dos eletrodos apresentarem áreas de tamanho diferente. Os primeiros estudos de voltametria foram feitos por Heyrovsky e Kuceras (1922), utilizando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e, como de referência, um eletrodo de calomelano saturado, sendo esta técnica chamada de polarografia. Atualmente existem várias técnicas de voltametria dentre elas: voltametria de redissolução anódica (*ASV* – “*anodic stripping voltammetry*”), voltametria de redissolução com adsorção (*AdSV* – “*adsorptive stripping voltammetry*”), voltametria cíclica (*CV* – “*cyclic voltammetry*”), voltametria de pulso duplo diferencial (*DDPV* – “*double differential pulse voltammetry*”), eletrodo gotejante de mercúrio (*DME* – “*dropping mercury electrode*”), voltametria de pulso normal diferencial (*DNPV* – “*differential normal pulse voltammetry*”), voltametria de pulso diferencial (*DPV* – “*differential pulde voltammetry*”), voltametria de pulso normal (*NPV* – “*normal pulse voltammetry*”) e voltametria de onda quadrada (*SWV* – “*square shaped wave voltammetry*”) (Cantate, 2004).

(i) - CÉLULAS VOLTAMÉTRICAS

As células eletroquímicas utilizadas em voltametria/polarografia são do tipo eletrolítico e podem ter dois ou três eletrodos. Heyrovsky (Cantate, 2004) utilizou uma célula de dois eletrodos e durante muito tempo usou-se apenas esse tipo de célula. Na célula de dois eletrodos tem-se um eletrodo de trabalho de superfície pequena, ou seja, um microeletrodo. No caso da polarografia o eletrodo de trabalho é um microeletrodo gotejante de mercúrio. O potencial é aplicado no eletrodo de trabalho frente a um eletrodo de referência, usualmente um eletrodo de calomelano saturado, de área superficial grande, para que apenas o eletrodo de trabalho polarize. Essa célula apresenta alguns inconvenientes, pois a corrente da varredura de potencial obriga usar eletrodos de referência grandes para que eles mantenham o potencial constante durante a aplicação de potencial. A passagem de corrente através do eletrodo de referência e reações que ocorrem no mesmo afetam as medidas de concentrações

da ordem de 10^{-4} mol.L⁻¹, pois essa corrente se aproximará do valor da corrente de difusão. Outra limitação é a resistência da célula. Quando esta resistência aumenta, como no caso de meio não aquoso, aumentará a corrente ôhmica que passará através dos eletrodos o que provocará distorções nos polarogramas, tornando inviável a utilização da técnica nessas condições.

Para resolver essas limitações das células de dois eletrodos foi desenvolvida a célula de três eletrodos. O terceiro eletrodo é chamado de eletrodo auxiliar, podendo ser de platina, ouro, carbono vítreo. Ele foi introduzido na célula voltamétrica para assegurar que o sistema opere no modo potenciostático. Nesta célula, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional que pertence ao circuito eletrônico do polarógrafo. O amplificador operacional atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar diminua. A corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios (como eletrólise) no eletrodo de referência. Com este recurso o eletrodo de referência realizará o seu papel sem interferências, que é o de manter o seu potencial constante durante as medidas. Por isto pode-se usar além do eletrodo de trabalho e do auxiliar um eletrodo de referência de dimensões pequenas que facilita o uso de recipientes polarográficos/voltamétricos de tamanho reduzido. De modo geral, a célula de três eletrodos apresenta as seguintes vantagens:

- É mais adequada para soluções diluídas;
- Pode ser usada para soluções de alta resistência (solventes orgânicos, mistura água mais solvente orgânico);
- Pode ser usada com eletrólitos de suporte mais diluídos.

(ii) - VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV)

A técnica de voltametria cíclica consiste em realizar a varredura do potencial direto e inverso em vários ciclos sucessivos sobre o eletrodo de trabalho que varia com o tempo, observando-se os picos catódicos e anódicos da espécie eletroativa. A voltametria cíclica gera um gráfico de corrente em função do potencial aplicado que é denominado de voltamograma. Este fornece informações qualitativas e quantitativas, conforme ilustração da Figura 5. Esta técnica é muito versátil para avaliar os processos de oxidação, redução,

reversibilidade, mecanismos de reações redox, formação de intermediários e adsorção sobre eletrodos (Bard e Faulkner, 1980).

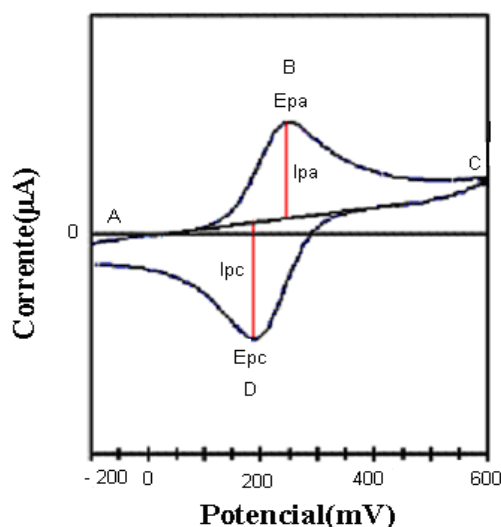


Figura 5 - Voltamograma cíclico clássico e os principais parâmetros obtidos.

Os principais parâmetros analisados nos voltamogramas cíclicos são os potenciais de oxidação (E_{pa}) e redução (E_{pc}) as correntes de picos anódicas (I_{pa}) e catódicas (I_{pc}) como ilustrado na Figura 5.

Se houver adsorção do metal no eletrodo, os picos catódicos e anódicos irão crescer a cada varredura, até que haja saturação na superfície do eletrodo. Este crescimento irá ocorrer no mesmo potencial se o sistema for reversível, isto é, se a quantidade de cargas envolvidas nas varreduras catódicas e anódicas forem idênticas. Do ponto de vista analítico esta técnica é muito limitada atualmente, pois não consegue determinar espécies com concentrações abaixo de 10^{-4} a 10^{-5} mol.L⁻¹ (Cantate, 2004).

De acordo com Brett (1996), para uma reação reversível, ou seja, uma reação que ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface, a equação de Butler-Volmer se reduz na equação de Nernst [4],

$$[4]$$

pois, como a cinética da reação de transferência de carga é rápida, ou seja, $K_s > 10^{-1}$ cm.s⁻¹ (onde K_s é velocidade de transferência de carga), apenas a etapa de transferência de massa dita as regras do processo. A corrente do pico (A) neste caso é dada por:

$$I_{pc} = (2,69 \cdot 10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad [5]$$

sendo n o número de elétrons envolvidos no processo, A a área do eletrodo (cm^2), D_0 o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e C_0 a concentração da espécie em solução ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), v a velocidade de varredura ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

Para uma reação reversível a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Outros critérios para reversibilidade são (i) a razão da corrente de pico anódico e catódico igual à unidade ($I_{pa} / I_{pc} = 1$) e independente de v , desde que o potencial de pico não varie com a velocidade de varredura de potencial e (ii) a diferença de potencial entre o pico anódico e o pico catódico ΔE ($E_{pa} - E_{pc}$) deve ser igual a 59 mV dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo ($\Delta E = 59 \text{ mV}/n$) (Brett, 1996).

No caso de uma reação irreversível, sendo a velocidade de transferência de carga lenta quando comparada com a velocidade de varredura ($K_s < 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), as concentrações das espécies oxidadas (O) e reduzidas (R) não serão mais função apenas do potencial, possuindo um comportamento não nernstiano. Portanto os termos α (coeficiente de transferência) e K_s devem ser considerados. Nestas circunstâncias, a equação que descreve a corrente de pico (I_{pc}) é dada por:

$$I_{pc} = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad [6]$$

Sendo assim, o voltamograma costuma apresentar apenas pico anódico, que irá deslocar-se como aumento da velocidade de varredura. Além disso, este pico varia também com α e K_s .

Para uma reação eletródica quase-reversível ($10^{-1} > K_s > 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), a corrente é controlada tanto pela etapa de transferência de massa como pela etapa de transferência de carga. A equação de Nernst é apenas aproximadamente satisfeita (Bret, 1996).

1.2.11.2 RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA - EDX

A Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais internos dos átomos e os íons excitados mudam de

níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial liberam a energia adquirida em comprimento de onda no espectro de Raios X (www.degeo.ufop.br). Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar a amostra. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição química em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase pontual. O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância (www.degeo.ufop.br). Enquanto o MEV proporciona imagens nítidas o EDX permite sua imediata identificação.

1.2.11.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Raios X é uma radiação eletromagnética com comprimento de onda menor que a luz visível, ou seja, na ordem de 10^{-10} m e são produzidos pelo bombardeamento de um metal por elétrons de alta energia e podem atingir ordem de grandeza das dimensões atômicas. Esses elétrons ao penetrarem no metal são desacelerados e produzem radiação num intervalo contínuo de comprimento de onda (Atkins, 1997). Quando essa radiação atinge a estrutura com certo ângulo, os diferentes planos refletem parte desta radiação com ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência (Barbosa, 2004).

Difração é na verdade uma interferência causada por um corpo colocado na trajetória das ondas que possui dimensões comparáveis ao comprimento de onda da radiação e ao mesmo tempo análogo ao comprimento das ligações e ao espaçamento dos átomos no cristal. A análise da radiação difratada permite localizar a posição detalhada dos átomos mesmo em moléculas como proteínas (Atkins, 1997).

Difração constitui uma técnica analítica não destrutiva de caracterização que revela a estrutura cristalográfica, composição química, propriedades físicas dos materiais e tamanho de partículas. Quando os raios X incidem sobre uma amostra sofrem um espalhamento coerente, ou seja, sem que ocorra perda de energia pelos elétrons. Após a colisão com o elétron o fóton de raios X emitido muda a sua trajetória, mas conserva a mesma energia do fóton incidente. Se os átomos estiverem organizados em uma estrutura cristalina com distâncias próximas ao comprimento de onda da radiação incidente os efeitos de difração são observados em vários ângulos.

Para dois ou mais planos de uma estrutura cristalina a difração dos raios X depende do caminho percorrido e do comprimento de onda da radiação incidente. A lei de Bragg expressa esta relação (eq. 7) é utilizada primordialmente na determinação do espaçamento (d) entre os planos da rede cristalina (Atkins, 1997; Mafud, 2006).

$$n \lambda = 2d \sin\Theta \quad [7]$$

n = ordem de difração (número inteiro)

λ = comprimento de onda da radiação incidente

d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller)

Θ = ângulo de incidência dos raios X medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

A lei de Bragg permite interpretar o ângulo Θ de uma reflexão em termos da separação entre os planos da rede. Se os índices de Miller (hkl) correspondentes aos planos forem conhecidos, pode-se então determinar as dimensões da célula unitária (Atkins, 1997).

A difração mostrada na Figura 6 ocorre pela relação entre fase de duas ou mais ondas e pode ser definida como uma onda de luz composta de um grande número de raios espalhados reforçando-se mutuamente, sendo, portanto, um fenômeno de espalhamento de luz e não envolve interação entre raios X e átomos (Raphael, 2006).

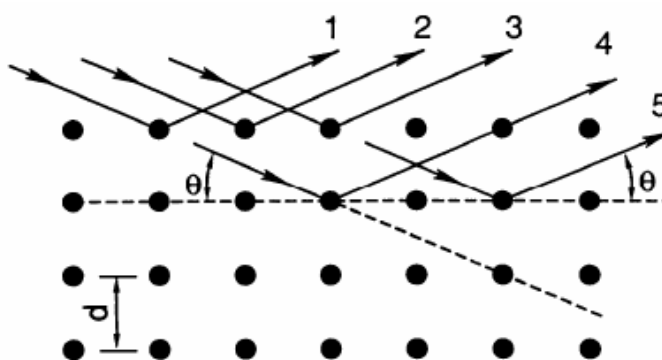


Figura 6 – Difração de raios X e a equação de Bragg (Khan)

1.2.11.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica de caracterização que permite determinar a quantidade, diâmetro médio, distribuição de tamanho, morfologia e distribuição das fases e defeitos cristalinos dos materiais, tais como, discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase (Maciel, 2004).

Na microscopia eletrônica de transmissão um feixe de elétrons acelerado atravessa uma amostra semi-transparente e interage com ela. As diversas interações do feixe com a amostra são caracterizadas por choques elásticos e inelásticos constituindo a essência do mecanismo de contraste para formação da imagem. Os elétrons que atravessam a amostra irão formar a imagem microscópica (Rezende, 2007).

Um microscópio eletrônico de transmissão possui além do feixe de elétrons um conjunto de cinco ou seis lentes magnéticas encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mmHg e várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Os principais componentes do sistema são: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controlada pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva forma a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo as lentes restantes aumentam a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica. Deve-se destacar que embora existam em operação alguns aparelhos cuja tensão de aceleração é de 1000 kV, a maioria dos equipamentos utilizados no estudo de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos) dispõe de tensão de aceleração de até 200 kV. Os microscópios utilizados em biologia (materiais orgânicos naturais) em geral operam na faixa de 60 a 80 kV (Reimer, 1997).

Medidas de MET podem produzir imagem de nível atômico, gerando uma variedade de sinais para descrever a amostra química cristalográfica e produzir as imagens que estão em foco. Na MET todas as espécies estão em foco ao mesmo tempo. Além disso, pode-se gravar a imagem final em diferentes posições debaixo das lentes do instrumento e ele

ainda vai continuar em foco, diferentemente do que ocorre num microscópio de luz visível (Williams e Carter, 1996).

A medida de MET fornece uma imagem real da amostra formada pela interação do feixe de elétrons com a mesma. Esta imagem é obtida quando um feixe de elétrons passa através de lentes e em seguida atinge a amostra. Alguns destes elétrons conseguem atingir o detector e a imagem se forma em uma tela fluorescente pelo contraste entre as regiões que transmitem mais e menos elétrons (Maciel, 2004).

O contraste pode ocorrer por três mecanismos:

- Por absorção em materiais amorfos onde a diferença de espalhamento é causada pela interação do elétron incidente com o núcleo dos átomos da amostra. Ele é tanto mais intenso quanto mais denso for o material, mais espessa a amostra e maior o número atômico do material da amostra. Os feixes espalhados são bloqueados pela abertura da objetiva e produzem o contraste.

- Por difração decorrente de conjunto de planos em materiais cristalinos espaçados de “ d ” obedecendo a lei de Bragg. Os feixes difratados são bloqueados e o contraste se forma entre fases diferentes (“ d ” diferentes) e entre grãos (θ diferentes).

- De fase, quando elétrons com alta coerência passam através da amostra, a fase das ondas se torna irregular devido a espalhamento, aberrações, focagem incorreta e potencial interno da substância e provocam diferenças de intensidade no plano da imagem (Maciel, 2004).

Existem várias formas de alterar o contraste e melhorar as imagens obtidas. Isto pode ser realizado, por exemplo, variando-se a abertura do diafragma da objetiva ou a voltagem de aceleração. Nestes casos, a qualidade das imagens obtidas dependem do operador.

Materiais cristalinos apresentam contraste de difração como resultado do espalhamento elástico de elétrons por planos de átomos na rede cristalina do material. Quando um feixe de elétrons passa por um material cristalino ocorre espalhamento em direções bem definidas e conduzidas pela relação de Bragg. Os elétrons espalhados pelos planos cristalinos são interceptados pelo diafragma da objetiva formam uma imagem de campo claro constituída pelos elétrons não espalhados menos os elétrons difratados, desde que a abertura da objetiva esteja centrada de forma correta no eixo da coluna do microscópio. A difração também forma uma imagem fora do eixo da coluna. Esta imagem pode ser registrada focalizando-se os elétrons difratados que carregam informações sobre a estrutura cristalina da

amostra. Esses elétrons podem ser coletados para formar uma imagem de campo escuro, se o diafragma da objetiva for deslocado do eixo ótico do microscópio. Desta forma, os elétrons não-espalhados são interceptados, mas os elétrons difratados passam pelo diafragma formando a imagem (Rezende, 2007).

Microscopia eletrônica de transmissão e técnicas associadas são ferramentas de caracterização muito poderosas quando usadas apropriadamente e não devem ser usadas isoladamente para resolver problemas em pesquisa e desenvolvimento de materiais (Williams e Carter, 1996).

1.2.11.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Segundo Bonduelle (2000) o planejamento de experimentos pode contribuir pela otimização de grandezas de interesse e na determinação dos fatores influentes sobre essas grandezas e das suas interações e também pode minimizar os efeitos da sua variabilidade sobre o desempenho de um processo. Esse planejamento leva a um melhor desempenho dos processos e atenua a sensibilidade dos fatores que não podem ser controlados

O planejamento possui como vantagens principais: (i) a diminuição do número de ensaios; (ii) o estudo de um número considerável de fatores; (iii) a detecção das interações entre fatores; (iv) a detecção de níveis ótimos; (v) a melhoria da precisão dos resultados; e (vi) a otimização dos resultados.

Segundo Spiegel (1982), citado por Bonduelle (2000) o planejamento de experimentos é um estudo dos métodos da amostragem e dos problemas relacionados. Segundo Goupy (1988) citado por Bonduelle (2000) o princípio essencial do planejamento permite variar ao mesmo tempo todos os níveis de todas as variáveis (chamadas de fatores), a cada experiência. Com o planejamento podem-se estudar vários fatores, mantendo-se o número de ensaios em níveis aceitáveis, pois uma de suas aplicações fundamentais é a busca dos fatores influentes. Através do planejamento pode-se reduzir o tempo de trabalho, diminuindo o número de ensaios, sem restringir a quantidade de fatores, como ocorre no método tradicional da experimentação.

Coleman e Montgomery (1993) propõem as seguintes etapas para o desenvolvimento de um planejamento de experimentos na indústria:

Caracterização do problema;

- Escolha dos fatores de influência e níveis;

- Seleção de variáveis de resposta;
- Determinação de um modelo de planejamento de experimento;
- Condução do experimento;
- Análise dos dados;
- Conclusões e recomendações.

Segundo Amaral (2006) o planejamento de experimentos não substitui o conhecimento do especialista e também não é uma “receita” de como realizá-lo. O conhecimento do especialista e a técnica é que permitem planejamentos mais rápidos, de menor custo e que possibilitem encontrar com base estatística, as respostas aos seus problemas. A maioria das técnicas necessita uma quantidade enorme de cálculos tornando essencial o uso da informática. O grande estímulo para a aplicação do planejamento de experimentos está na utilização de ferramentas computacionais de análise estatística e soluções corporativas que facilitam a concretização das análises, conservação e gerenciamento de dados. A tendência é que estas técnicas sejam mais utilizadas em aplicações práticas.

Com um exemplo da aplicação deste tipo de análise ao desenvolvimento de novos materiais pode-se citar Dias et al., (2002) que desenvolveram a imobilização de azul de metileno em superfície de celulose modificada com dióxido de titânio e fosfato de titânio, aplicando um projeto fatorial em dois níveis e três fatores (2^3). Usaram como fator 1 a concentração do eletrólito cloreto de sódio (NaCl) nas concentrações $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (-) e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (+), como fator 2 pH, 4,0 (-) e 7,0 (+) e fator 3 celulose modificada, dióxido de titânio (-) e fosfato de titânio (+). Após testes de voltametria cíclica adotando como critérios a diferença de potencial (mV) e corrente (μA), constataram ser importantes o fator 1 e o fator 3, bem como a interação entre ambos, chegando à conclusão de que as condições ótimas para o sistema seriam concentração $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl e superfície de celulose modificada com fosfato de titânio em qualquer pH. Rocha et al., (1997), também relatam um planejamento 2^3 para azul de metileno adsorvido na superfície de sílica gel modificada. Os fatores estudados foram a concentração do eletrólito, pH e sílica modificada, usando como resposta a diferença de potencial (ΔE) e a razão de pico de corrente (I_{pa}/I_{pc}), obtidos por voltametria cíclica. Constataram que para a diferença de potencial, o pH e a sílica modificada foram importantes bem como a interação entre ambos já, para relação de corrente, somente o pH foi importante.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo principal a incorporação de partículas de platina em compostos à base de carbono (Econômeros), levando à produção de novos materiais com características condutoras e eletroanalíticas que permitam a construção de eletrodos modificados.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Incorporação de partículas de platina em negro de fumo (Kp0) e em compósitos de negro de fumo modificado com 20% de PANI (Kp20) e negro de fumo modificado com 20% de Ppy (Kpy20);

- Construção de eletrodos de pasta de carbono (EPC) com os materiais sem modificação de Pt (EPC/Kp0, EPC/Kp20 e EPC/Kpy20) e com modificação de Pt (EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt);

- Teste de eletroatividade da dopamina sobre as superfícies dos EPCs e determinação de parâmetros voltamétricos (I_p), para avaliar a sensibilidade do eletrodo frente ao processo de oxidação deste analito;

- Tratamento estatístico dos experimentos através de um planejamento fatorial para otimizar os parâmetros experimentais tais como: eletrólito suporte, pH e tipo de eletrodo (EPC e EPC/Pt), para avaliar a sensibilidade dos eletrodos em relação ao analito Dopamina.

- Teste de eletroatividade do metanol sobre as superfícies dos EPCs e determinação de parâmetros catalíticos para avaliar o uso do eletrodo em células de combustível.

- Medidas de adsorção de CO para determinar a área superficial de Pt disponível para a eletrooxidação de dopamina e metanol.

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS EM MATRIZ DE NEGRO DE FUMO

A composição dos materiais de negro de fumo, denominados de Eeonomers®, provenientes da Eeonyx®, utilizados para a incorporação das partículas de Pt é mostrada na Tabela 1. Os Eeonomers® são obtidos por deposição "*in-situ*" de polianilina ou polipirrol sobre o negro de fumo (Avlyanov, 1999).

Tabela 1 - Designação dos compostos de negro de fumo modificados com polímeros.

Eletrodo de Negro de Fumo	Proporção de Polímero Condutor
Kp0	-
Kpy20	negro de fumo com 20% de polipirrol
Kp20	negro de fumo com 20% de polianilina

3.1.1 INCORPORAÇÃO DE PARTICULAS DE PLATINA EM MATRIZ DE NEGRO DE FUMO

Para a incorporação das nanopartículas de Pt incorporadas ao Eeonômero, utilizou-se ácido cloroplátínico, H_2PtCl_6 (Aldrich) para se obter materiais modificados nas seguintes concentrações 16%, 37%, 49% e 58% de Pt. A incorporação foi realizada por meio da adição de 10,0 mL da solução de H_2PtCl_6 a 10 mg de Eeonômero (Eeonyx®). A esta mistura adicionou-se 10 mL de água deionizada e agitou-se (agitação magnética) por 2 horas, em temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se 10mL de ácido fórmico (Aldrich) a10% para reduzir a platina, e manteve-se à agitação por mais 12 horas. Lavou-se o sólido com água deionizada por várias vezes medindo o pH do sobrenadante, até que o mesmo atingisse um valor em torno de 6,5 a 6,8 indicando que não existia mais ácido fórmico presente no sólido. Transferiu-se a suspensão para um funil de placa sinterizada e filtrou-se a vácuo. Por último secou-se o sólido em uma estufa a 40 °C por 4 h. (adaptado de Spinacé et al., 2004).

3.1.2 PREPARO DOS ELETRODOS

As pastas de carbono foram preparadas com Eeonômeros (da Eeonyx®) não modificados (kp0, Kp20 e Kpy20) e com os Eeonômeros modificados com platina (Kp0/Pt, Kp20/Pt e Kpy20/Pt). Para a preparação, macerou-se o material não modificado e modificado sobre uma placa de vidro, com gotas de óleo mineral (Nujol®), como agente aglutinante. Misturou-se a pasta até a obtenção de uma massa homogênea. Esta pasta foi colocada na extremidade do eletrodo (Figura 7), comprimindo-se a extremidade deste sobre a placa de vidro contendo a pasta até que estabelecesse um bom contato entre a barra cilíndrica de cobre e a pasta compactada. Homogeneizou-se a superfície da pasta contida no eletrodo fazendo-se movimentos circulares “em forma de oito” sobre a placa de vidro. Obtiveram-se então o eletrodo de pasta de carbono contendo o negro de fumo (EPC/Kp0, EPC/Kp20 e EPC/Kpy20) e o eletrodo de pasta de carbono contendo o negro de fumo modificado com a Pt (EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt). Para a estabilização da pasta, colocaram-se os eletrodos em uma solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

O eletrodo, esquematizado na Figura 7, é constituído por uma barra cilíndrica de cobre (com diâmetro interno de 0,4 cm), inserido em uma seringa com diâmetro interno de 0,5 cm, de modo a formar uma cavidade de 0,3 cm de profundidade na sua extremidade.

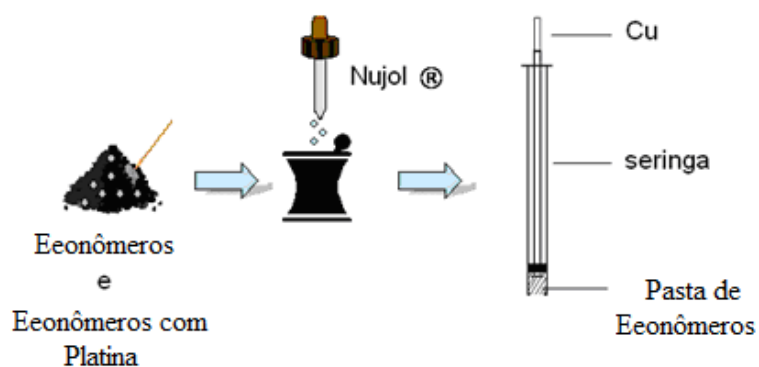


Figura 7 - Representação esquemática da preparação eletrodo de pasta de negro de fumo utilizado neste trabalho.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO E CONDUTA EXPERIMENTAL

3.2.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – FTIR

Foram realizadas medidas de Espectroscopia na região do Infravermelho (Fourier Transform Infrared Spectrometry) com pó dos Eeonômeros modificados (tratado com ácido cloroplátinico e ácido fórmico) e sem modificação com partículas de Pt, com o objetivo de verificar se a incorporação das partículas de Pt causa modificações observáveis nas funções químicas presentes na superfície das partículas de negro de fumo e dos seus compósitos com polímeros. Este tipo de caracterização foi idealizado baseando-se no trabalho de Juan et al. (2003), que apresentaram o espectro de infravermelho do negro de fumo (Figura 8) produzido por tecnologia de plasma. Neste espectro os autores identificaram a presença de estruturas superficiais, onde o espectro mostra bandas C-C de grupos aromáticos e uma grande quantidade de grupos contendo nitrogênio (-NH, - CN) bem como grupos - CH, - OH e - COOH.

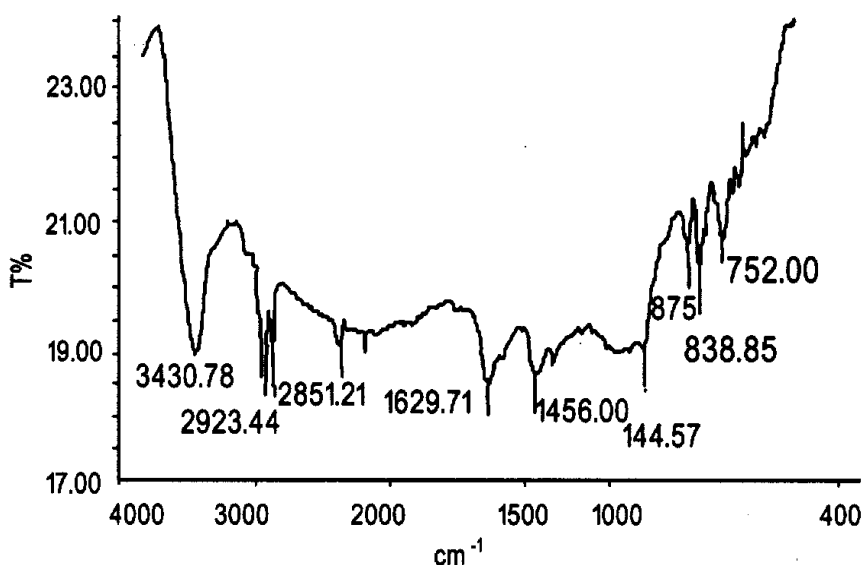


Figura 8 - Espectros FTIR para o negro de fumo produzido por tecnologia de plasma (Juan et al. ,2003).

As medidas de infravermelho foram obtidas por meio da preparação de pastilhas de KBr (Aldrich grau espectroscópico) contendo os materiais citados acima. O equipamento utilizado foi o espectrômetro SHIMADZU FTIR modelo 8400.

3.2.2 RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA – EDX

A análise de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), acoplada a microscopia eletrônica de varredura (Oxford INCA 300 X-ray microanalysis) foram realizadas em Microscópios Eletrônicos de Varredura FEI Quanta 200 e SHIMADZU SSX -550.

3.2.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA - VC

A caracterização do comportamento eletroquímico dos materiais preparados foi realizada, principalmente, por meio de medidas de voltametria cíclica.

Os voltamogramas cíclicos no estudo da Dopamina foram obtidos em um potenciostato Microquímica (MQPG-01) a uma velocidade de varredura de $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, na faixa de potencial entre 0,1 e 1,5 V. Como solução eletrolítica utilizou-se uma solução de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Um eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) foi utilizado como referência e, como eletrodos de trabalho a pasta de Eeonômeros e pasta de Eeonômeros modificados com partículas de platina. Como contra-eletrodo utilizou-se um fio de platina com aproximadamente $3,6 \text{ cm}^2$ de área.

Já para o estudo com metanol os voltamogramas cíclicos foram obtidos por meio de um potenciostato Microprocessor Controlled Potentiostat (OMNI-101) com velocidade de varredura de $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e concentrações de metanol de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na presença de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como eletrólito utilizando como referência o eletrodo normal de hidrogênio (H^+/H_2), como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de platina com aproximadamente $3,6 \text{ cm}^2$ de área.

Nas medidas de adsorção de CO (CO_{ads}), os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um Potentiostat/Galvanostat Autolab (PGSTAT 30) a uma velocidade de varredura de $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizando como referência o eletrodo normal de hidrogênio(H^+/H_2), como contra-eletrodo utilizou-se um fio de platina com aproximadamente $3,6 \text{ cm}^2$ de área.

Para calcular a área superficial de platina disponível procedeu-se a seguinte sequência de passos: Inicialmente borbulhou-se na solução suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) gás nitrogênio (N_2) por 15 minutos. Em seguida efetuou-se a adsorção de CO produzido pela reação de ácido sulfúrico com ácido fórmico durante 10 minutos a um potencial polarizado a 150 mV vs H^+/H_2 seguido de novo borbulhamento de gás nitrogênio na solução por mais 15

minutos para remover o CO dissolvido na solução. Após este procedimento efetuou-se a varredura em dois ciclos. A área superficial da platina foi calculada pela diferença das integrais entre o primeiro e o segundo ciclo.

Os eletrodos que apresentaram melhores respostas eletroquímicas foram utilizados em um estudo de sensibilidade para avaliar as suas características de estabilidade e reprodutibilidade. A sensibilidade de um método é a sua capacidade de discriminação entre amostras de um analito com teores semelhantes (Brum, 2007). A sensibilidade dos eletrodos na presença de dopamina com concentrações variando entre $5,0 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ foi determinada pelo coeficiente angular das equações da reta (**b**) que depende da inclinação da curva analítica, obtida pela correlação entre as correntes de oxidação de picos (I_{pa}) e as concentrações de dopamina.

3.2.4 OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

Para avaliar parâmetros de análise como, concentração do eletrólito, pH e tipo de eletrodo e determinar os níveis ótimos de aplicação dos mesmos e conseqüentemente as melhores condições para determinação dos parâmetros eletroanalíticos neste trabalho desenvolveu-se inicialmente um planejamento fatorial de três fatores em dois níveis (2³), empregando como fator 1 o eletrodo de pasta de negro de fumo (Kp0), sendo o não modificado nível menos (-) e modificado com partículas de platina nível mais (+). Como fator 2 utilizou-se a concentração do eletrólito, sendo nível menos (-) a concentração 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ e como nível mais (+) a concentração 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄. Como fator 3 usou-se o pH, sendo nível menos (-) o pH = 1,0 e nível mais (+) o pH= 3,0. O parâmetro adotado como resposta foi a corrente de pico anódico (I_{pa}). A partir da avaliação dos efeitos e das possíveis interações entre os mesmos o projeto foi desenvolvido no sentido de buscar os melhores efeitos, tendo como objetivo a detecção da Dopamina nas menores concentrações possíveis.

Da mesma forma realizou-se um planejamento para a Kp20 e Kpy20, sem modificação e com modificação, nos mesmos parâmetros realizados para o negro de fumo.

Após os primeiros ensaios e a constatação de que a concentração do eletrólito não exercia influência, um novo planejamento em dois níveis e dois fatores foi desenvolvido (2²) para o Kp0 e Kp0/Pt. Neste novo planejamento fixou-se a concentração em 0,1 mol.L⁻¹ e variou-se o pH e a concentração nos mesmos valores do planejamento anterior.

3.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX

Uma das formas de caracterizar as partículas de Pt incorporadas nos materiais a base de negro de fumo foi por meio de medidas de difração de raio X, as quais permitem a determinação da estrutura cristalina e do tamanho dos cristalitos formados nas amostras Eeonômeros/Pt. Com este objetivo foram realizadas medidas de difração de raio X em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando tubo de cobre, fendas de divergência e espalhamento iguais a $0,5^\circ$, fenda de recepção igual a 0,30 mm. Foram realizadas medidas em modo de varredura contínua, entre 5° e 120° , com velocidade de $4^\circ/\text{min}$. Nas mesmas condições de coleta, foi realizada a varredura de uma amostra padrão de CeO_2 , sinterizado a 1450°C , por 4 h. Este padrão foi utilizado para levar em consideração a largura-total-à-meia-altura (fwhm) introduzida pelo instrumento nas medidas das fwhm da amostra Kp0/Pt.

Como amostra padrão e amostra em estudo não apresentam o mesmo padrão de difração, os picos diferem em posição, foi então necessário obter uma função de ajuste da fwhm em relação ao ângulo de difração do padrão para que a fwhm do padrão fosse interpolada para as posições em 2θ graus da amostra Eeonômero/Pt. Assim, a subtração da contribuição instrumental na fwhm da amostra Eeonômero/Pt pode ser realizada, sem que ocorressem erros grosseiros quando a equação de Scherrer foi utilizada (Scherrer, 1918).

A contribuição instrumental foi subtraída da fwhm da amostra Eeonômero/Pt, a fim de obter o alargamento físico ($fwhm_{\text{física}}$), que fornece o tamanho de cristalito. Esta subtração foi realizada por meio da aproximação de Gauss, (eq. 8).

$$fwhm_{\text{física}} = \sqrt{(fwhm_{\text{amostra}})^2 - (fwhm_{\text{padrão}})^2} \quad [8]$$

Após isto se utilizou a equação de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito, considerando o comprimento de onda da radiação em Å e a $fwhm_{\text{física}}$ em radianos, a fim de obter o tamanho de cristalito em Å.

3.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET

Com o objetivo de determinar o tamanho dos cristalitos e verificar a morfologia das amostras estudadas foram efetuadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão. As medidas foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão

FEI-TECNAI 12 operado com uma tensão de 100 kV. As amostras de Kp0/Pt com 16% de Pt, Kp0/Pt com 37% de Pt, Kp0/Pt com 49% de Pt, Kp0/Pt com 58% de Pt, Kp20/Pt com 16% de Pt, Kp20/Pt com 37% de Pt, Kp20/Pt com 58% de Pt, Kpy20/Pt com 16% de P, Kpy20/Pt com 37% de Pt e Kpy20/Pt com 58% de Pt foram dispersas em uma solução 1% de CTAB (brometo de cetil trimetil amônio) e colocadas sobre a tela de cobre (3mm de diâmetro, 300 mesh) recoberta previamente com FORMVAR (poliacetato de vinila) e com cobertura de carbono em SPUTTER COATER BALTEC SCD 050.

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - FTIR

O material de partida, bem como o material obtido após a incorporação de Pt foram analisados por medidas de Espectroscopia na região do Infravermelho. Estas medidas foram obtidas em pastilhas de KBr contendo o pó de Eeonômeros, e o pó de Eeonômeros /Pt (tratado com ácido cloroplátinico e ácido fórmico). Os espectros obtidos são ilustrados na Figura 9.

O espectro de FTIR obtido a partir da matriz base Kp0 (Figura 9A) apresenta bandas características dos grupos presentes na estrutura do negro de fumo (Figura 2), tais como: uma banda em *ca.* 3450 cm^{-1} atribuída à deformação axial da ligação **C-O-H**, uma banda em *ca.* 1575 cm^{-1} atribuída à ligação **C=C** referente à presença de grupos quinóides, uma banda em *ca.* 1226 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação **O-H**, um ombro em *ca.* 1145 cm^{-1} (sobreposto à banda em *ca.* 1226 cm^{-1}) atribuído ao estiramento axial da ligação **C-O** e uma banda de baixa intensidade, em *ca.* 663 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação **O-C-O** (Silverstein, Bassler e Morril, 1979)I.

Esta caracterização indica que o material Kp0 apresenta principalmente átomos de **C**, de **O** e de **H** em sua composição, sendo que a presença de **S** e de **N** não pôde ser identificada, como descrito por Juan e colaboradores (2003). Já o espectro obtido a partir do Kp0/Pt (Figura 9B) apresenta tanto as bandas observadas para Kp0 quatro bandas em *ca.* $2921, 2860, 1380\text{ cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas às transições vibracionais da ligação **C-H** referentes à presença de ácido fórmico, provavelmente adsorvidos sobre a superfície do Kp0. Chien e Jeng (2006), descrevem a geração de grupos funcionais (O-H, C-H, C=O, C-O) na superfície de nanotubo de carbono e espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR) com as bandas características destes grupos.

Para confirmar que as bandas que surgiram no material durante o processo de incorporação de Pt, realizou-se uma medida com Kp0 em presença de ácido fórmico, conforme mostrado na figura 9B. Esta Figura mostra bandas características do Kp0 e do ácido fórmico.

Figura 9 - Espectros de Absorção na região do Infravermelho obtidos em pastilhas de KBr com (A) Kp0 e (—) pó de Kp0/Pt com 16% de Pt(—), (B) pó de Kp0 modificado com ácido fórmico.

A análise FTIR foi realizada para identificar a presença de bandas que de acordo com Silverstein (1979), indicariam a incorporação da platina. Entretanto, os espectros de infravermelho obtidos possibilitaram a identificação das mudanças físicas da matriz de Kp0 que possibilitasse a identificação da inclusão das partículas de Pt ao material. Por este motivo outros experimentos foram realizados.

Também é importante ressaltar que foram efetuadas medidas FTIR para as amostras dos Eeonômeros modificados com polímeros (Kp20 e Kpy20). No entanto, não foi possível a obtenção dos espectros, pois, mesmo em concentrações muito baixas a absorção foi tão intensa que não permitiu a passagem da radiação na região do infravermelho, impossibilitando a identificação de bandas de absorção.

4.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV), ACOPLADAS A MEDIDAS DE EDX.

As imagens de MEV obtidas com os materiais Kp0 e Kp0/Pt não foram conclusivas no sentido de esclarecer mudanças causadas pela inclusão das partículas de Pt. Entretanto, quando se acopla o sinal de EDX da Pt à imagem de MEV do material Kp0/Pt com 16%, 49% e 58% de Pt, observa-se a presença de partículas de Pt homogeneamente dispersas na matriz de carbono (pontos vermelhos na Figura 10). A mesma distribuição é apresentada pela amostra com 37% de Pt (não mostrada). Os pontos verdes nas Figuras 10B e 10C representam as partículas de carbono.

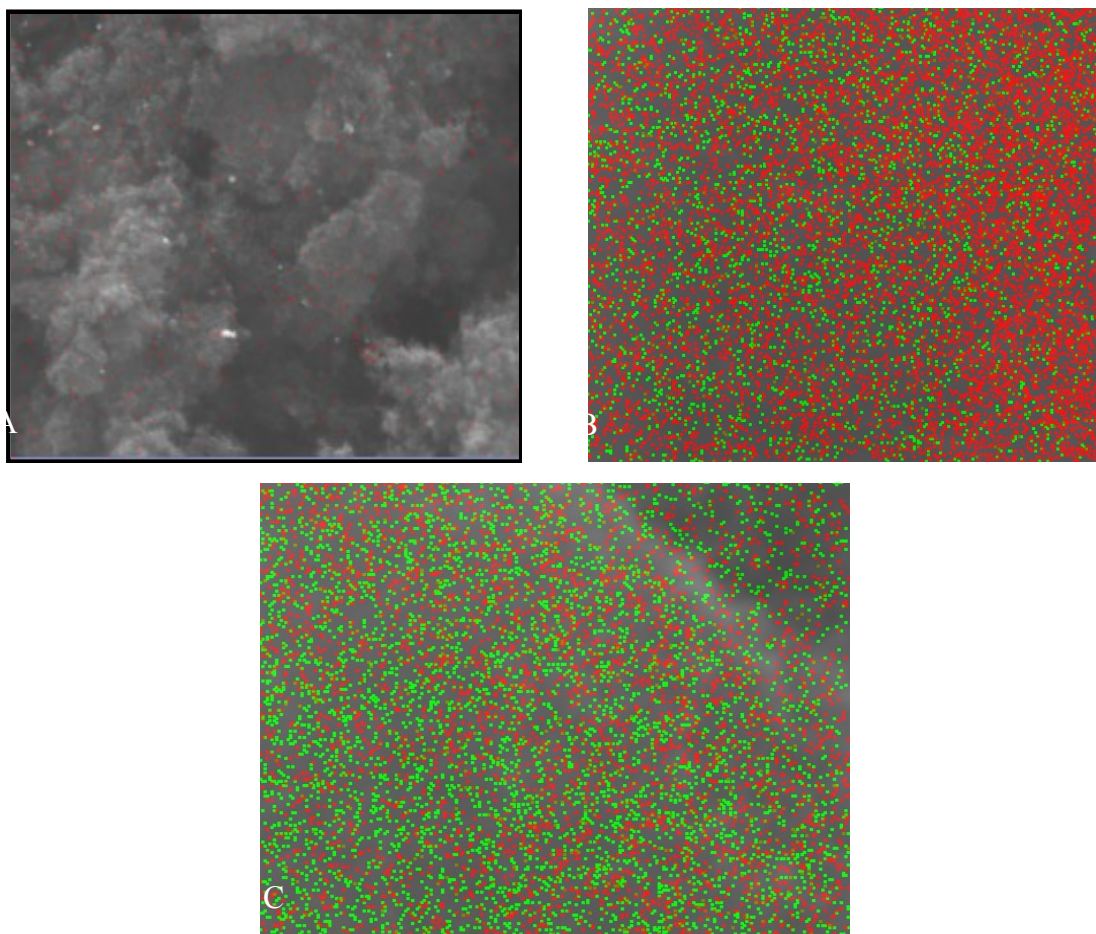


Figura 10 - Imagem de MEV acoplada ao sinal de EDX de amostras de Kp0/Pt com (A) com 16% de Pt, (B) com 49% de Pt e (C) com 58% de Pt com ampliação de 500x. █

A Figura 11 mostra as imagens (MAPPING) de MEV acopladas a EDX com um aumento de 500x para as amostras de Kp0/Pt, Kp20/Pt e Kpy20/Pt com 37% de Pt incorporada.

A amostra de Kp0/Pt (Figura 11A) confirma a distribuição homogênea das partículas de Pt, já comentada anteriormente, com uma porcentagem relativa em massa de 6,0%, conforme Tabela 2. A amostra de Kp20/Pt (Figura 11B) com concentração relativa em massa de 6,6% de forma semelhante também apresenta as partículas de Pt distribuídas de forma bastante homogênea e com concentração das partículas de Pt em alguns pontos da mesma. Entretanto, para a amostra de Kpy20/Pt (Figura 11C) a porcentagem relativa em massa é menor (2,0%). Pode-se notar ainda que as partículas de Pt apresentam-se concentradas formando aglomerados em pontos da amostra e não estão distribuídas de forma tão uniforme quanto as amostras de Kp0/Pt e Kp20/Pt.

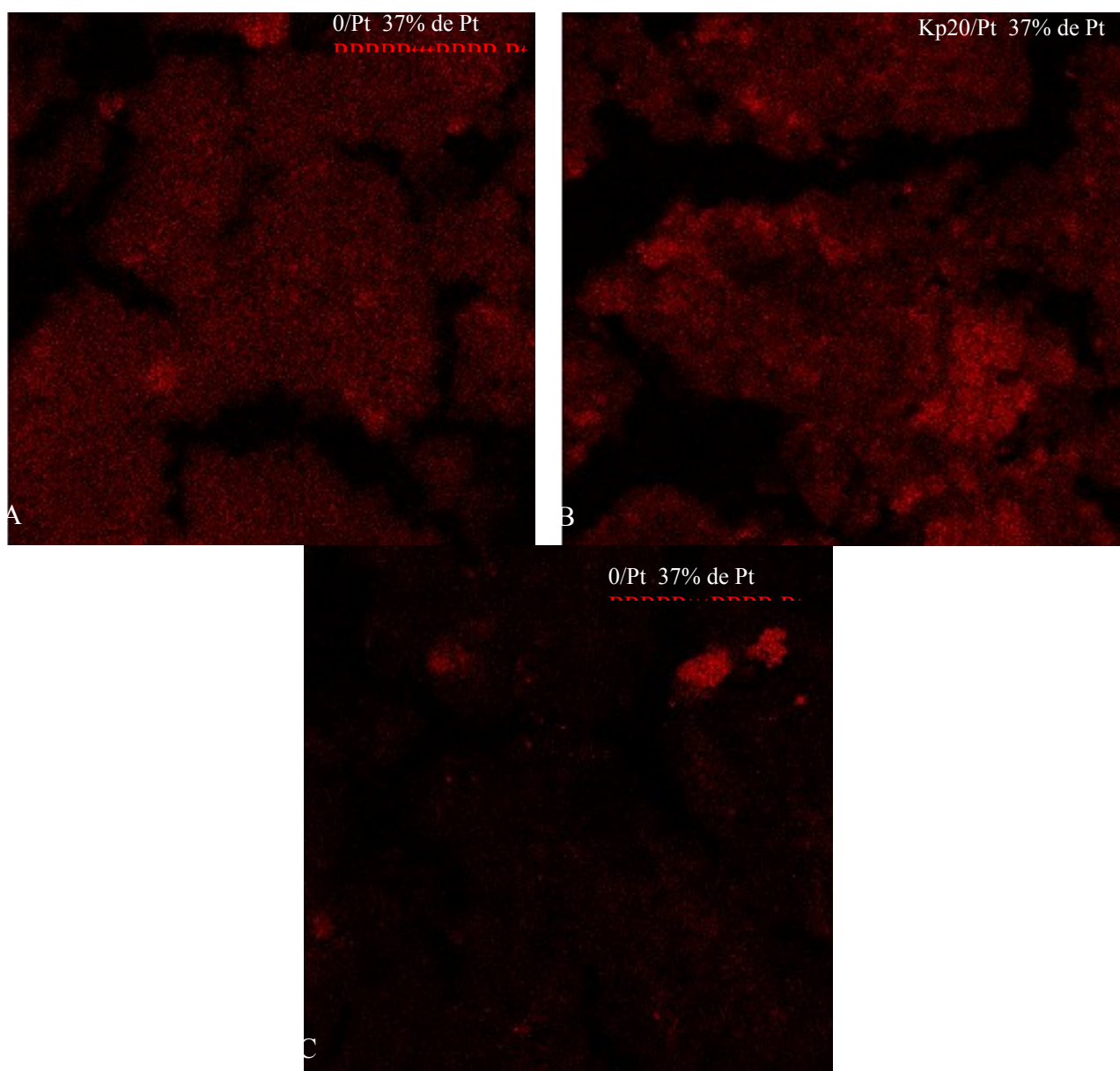


Figura 11 – Imagem (mapping) de MEV acoplada ao sinal de EDX de amostras de Kp0/Pt com (A) com 37% de Pt, (B) Kp20/Pt com 37% de Pt e (C) Kpy20/Pt com 37% de Pt com ampliação de 500x.

A tabela 2 apresenta as porcentagens relativas de massas de Pt para as amostras de Kp0/Pt em concentrações de 16%, 37%, 49% e 58% de Pt; e para as amostras de Kp20/Pt e Kpy20/Pt nas concentrações de 16%, 37% e 58%. Para as amostras de Kp0/Pt verifica-se o aumento da porcentagem relativa com o aumento da concentração de Pt, destacando-se que da concentração de 49% para 58% houve um pequeno decréscimo no percentual relativo de Pt, mas essa diferença não é expressiva e pode-se considerar que as duas amostras apresentam a mesma carga de platina incorporada. Para as amostras de Kp20/Pt, verificam-se resultados semelhantes nas mesmas concentrações aos do Kp0/Pt,

mostrando desta forma uma coerência entre os procedimentos de síntese realizados e os percentuais de Pt efetivamente incorporadas. No entanto, para as amostras de Kpy20/Pt, nota-se um baixo percentual relativo de Pt incorporadas diferentemente das amostras Kp0/Pt e Kp20/Pt. Este baixo percentual relativo de Pt incorporado a estas amostras pode ser atribuído ao polipirrol já presente nas mesmas e que conseqüentemente dificulta a incorporação das partículas de platina a matriz de Kpy20.

Tabela 2 – Amostras de Kp0/Pt, Kp20/Pt e Kpy20/Pt com respectivas porcentagens relativas de Pt incorporadas

<i>AMOSTRAS</i>	<i>PORCENTAGEM EM MASSA DE Pt (%)</i>
Kp0/Pt com 16% de Pt	4,0
Kp0/Pt com 37% de Pt	6,0
Kp0/Pt com 49% de Pt	15,0
Kp0/Pt com 58% de Pt	13,0
Kp20/Pt com 16% de Pt	3,6
Kp20/Pt com 37% de Pt	6,6
Kp20/Pt com 58% de Pt	15,0
Kpy20/Pt com 16% de Pt	1,0
Kpy20/Pt com 37% de Pt	2,0
Kpy20/Pt com 58% de Pt	0,1

As amostras de Kp0/Pt, Kp20/Pt e Kpy20/Pt com 37% de Pt incorporadas representadas na imagem com aumento de 500x na Figura 12, mostram que a área superficial da amostra de Kp0/Pt (12A) não apresenta espaços vagos como às amostras de Kp20/Pt e Kpy20/Pt (12B e 12C). Este fato ocorre devido à dispersão do material e a colocação dos mesmos no suporte durante a preparação para se obter as medidas de MEV/EDX.

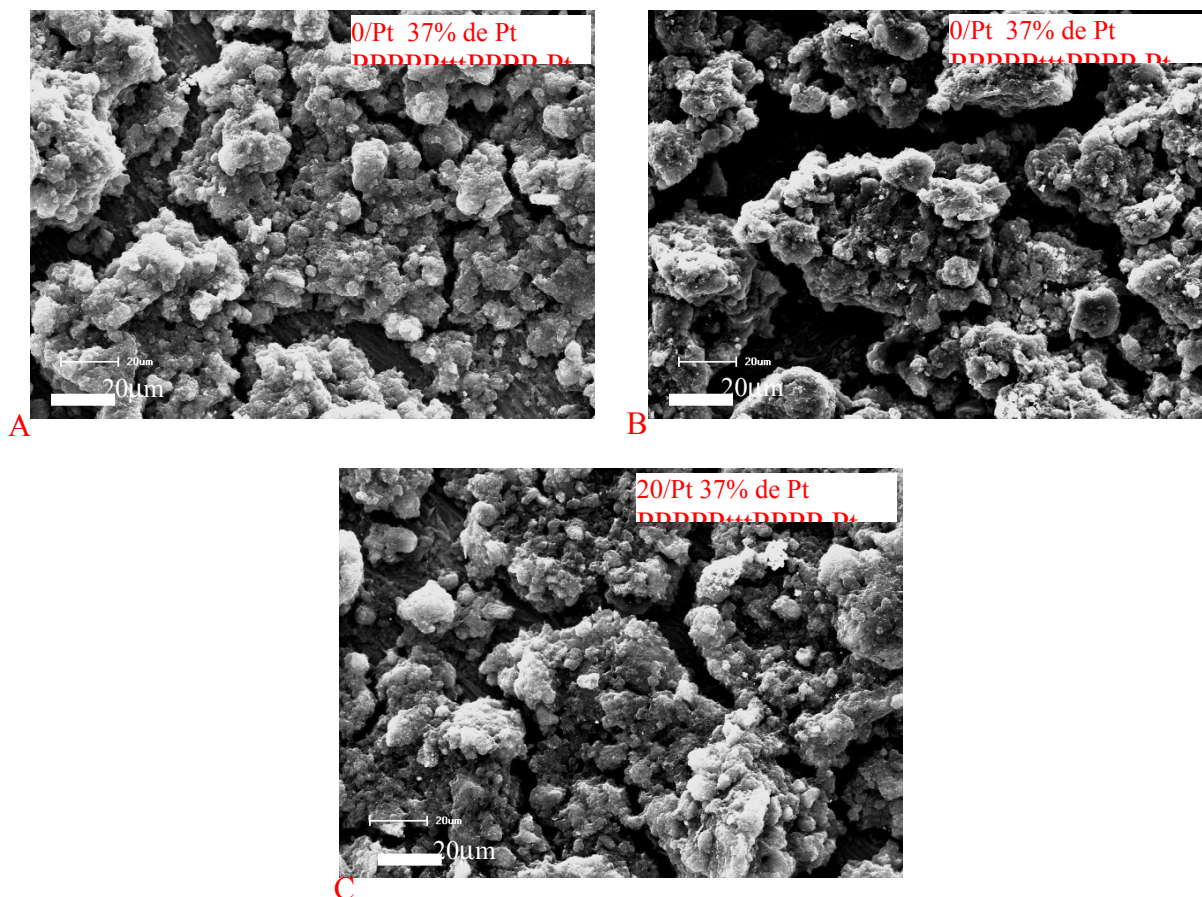


Figura 12 - Imagem de MEV acoplada ao sinal de EDX de amostras de Kp0/Pt com (A) com 37% de Pt, (B) Kp20/Pt com 37% de Pt e (C) Kpy20/Pt com 37% de Pt com ampliação de 500x. █

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de EDX indicaram a presença de Pt, na forma de partículas dispersas de forma uniforme. Porém estas medidas não dão informações a respeito do tamanho nem da estrutura das partículas formadas. Por este motivo foram realizadas medidas de difração de Raios X dos materiais estudados.

Os difratogramas de Raios X para o Kp0/Pt obtidos com diferentes quantidades de platina são mostrados na Figura 13. Pode-se observar nesta figura que os quatros materiais preparados apresentam partículas de platina metálica com estrutura cúbica de face centrada (fcc) cujo padrão de difração apresenta cinco picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 67^\circ, 81^\circ$ e 86° que são associados respectivamente aos planos (111), (002), (022), (113) e (222) (Neto, 2005; 2007). Nota-se também a existência de um pico de difração em

aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, atribuído ao negro de fumo não modificado (Zarbin, Bertholdo e Oliveira, 2002)

Figura 13 - Difratoogramas de Raios X (—) para o Kp0, (—) Kp0/Pt com 16% de Pt, (—) Kp0/Pt com 37% de Pt, (—) Kp0/Pt com 49% de Pt e (—) para oKp0/Pt com 58% de Pt.

Estes planos (111), (222), (002), (022) e (113) da platina determinados para os cinco picos de difração das amostras analisadas são apresentados a seguir, na figura 14.

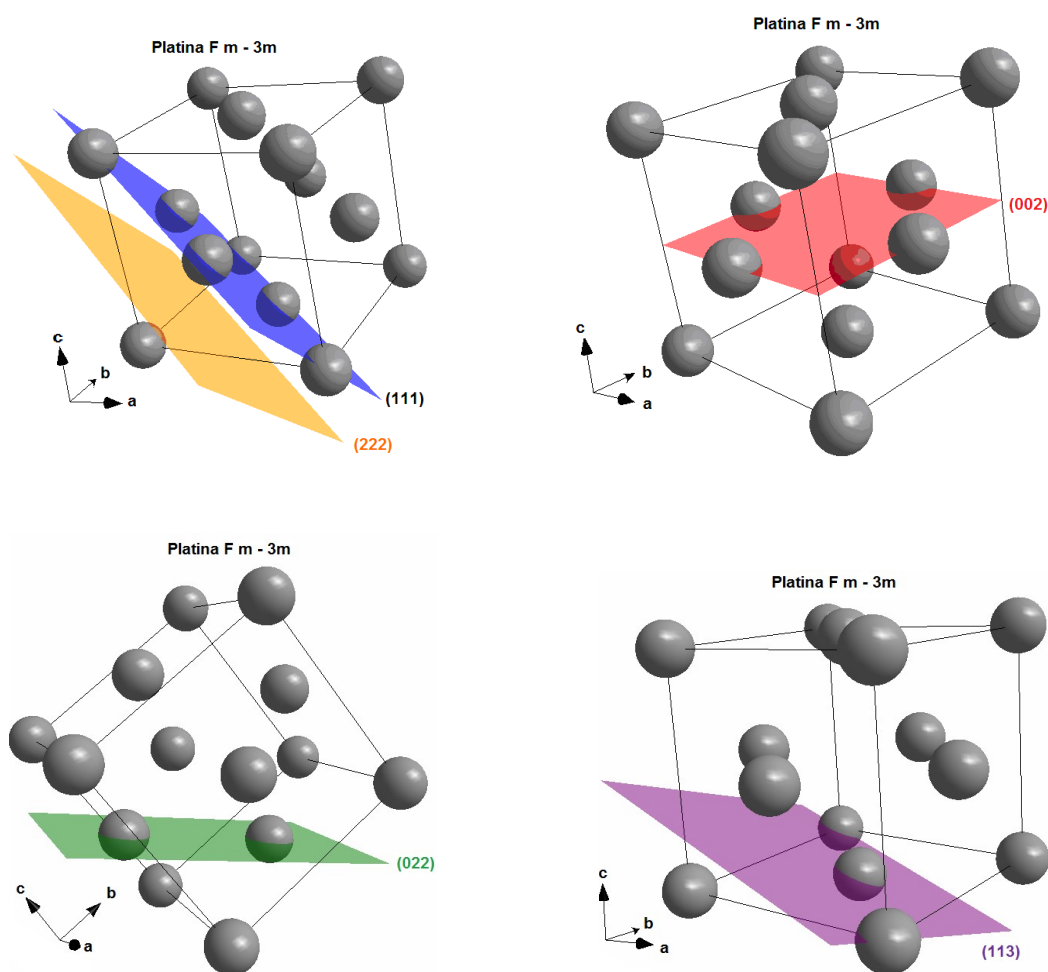


Figura14 – Planos (111); (222); (002); (022) e (113) da platina determinados para os picos de difração nas amostras sintetizadas.

Os padrões de difração para as amostras de Kp20/Pt são apresentados na Figura 15. Da mesma forma que as amostras de Kp0/Pt estes compósitos apresentam os mesmos cinco picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 46° , 67° , 81° e 86° , associados aos planos (111), (002), (022), (113) e (222), respectivamente, característicos da estrutura fcc da platina metálica.

Figura 15 - Difrátogramas de Raios X (—) para o Kp20, (—) Kp20/Pt com 16% de Pt, (—) Kp20/Pt com 37% de Pt e (—) para o Kp20/Pt com 58% de Pt.

Os difratogramas obtidos para as amostras de Kpy20/Pt com diferentes quantidades de platina são representados na figura 16. Observa-se nesta figura que para as concentrações com 16% e 37% de Pt nota-se a existência de quatro picos em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 46° , 67° e 81° associados aos planos (111), (002), (022), (113) e não se nota a presença do pico em 86° referente ao plano (222). Já para a concentração de 58% de Pt nota-se claramente a ausência de partículas de Pt incorporadas, pois os únicos picos que aparecem em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$, 43° e 80° são atribuídos ao negro de fumo, esta ausência de Pt já foi determinada pelas medidas de EDX que mostraram um percentual relativo de apenas 0,1% de Pt. Pode-se perceber também que os picos atribuídos ao negro de fumo é menos intenso na amostra com 37% de Pt do que nas amostras com 16% e 58% de Pt, pois neste caso, como já determinado anteriormente por medidas de EDX, constatou-se maior porcentagem relativa de Pt incorporada.

Figura 16 - Difrátogramas de Raios X (—) para o Kpy20, (—)Kpy20/Pt com 16% de Pt, (—) Kpy20/Pt com 37% de Pt e (—) para o Kpy20/Pt com 58% de Pt.

Os difratogramas além de mostrarem os padrões característicos de difração da amostra em estudo possibilitam o cálculo do tamanho dos cristalitos através da aplicação da equação de Scherrer. Para que tal procedimento possa ser realizado é necessária uma função de ajuste da *fwhm* do padrão em relação ao ângulo de Bragg (eq. 9). Esta função de

ajuste foi obtida utilizando a função de Cagliotti et. all (Caglioti, Paoletti e Ricci, 1958) e está representada na Figura 17..

$$fwhm^2 = U.tg^2 \theta + V.tg \theta + W \quad [9]$$

Os coeficientes obtidos foram: $U = 6,268 \times 10^{-3}$, $V = 1,37 \times 10^{-2}$ e $W = 4,74 \times 10^{-2}$. Com esta função é possível interpolar a *fwhm* do padrão aos valores dos ângulos de Bragg dos picos da amostra.

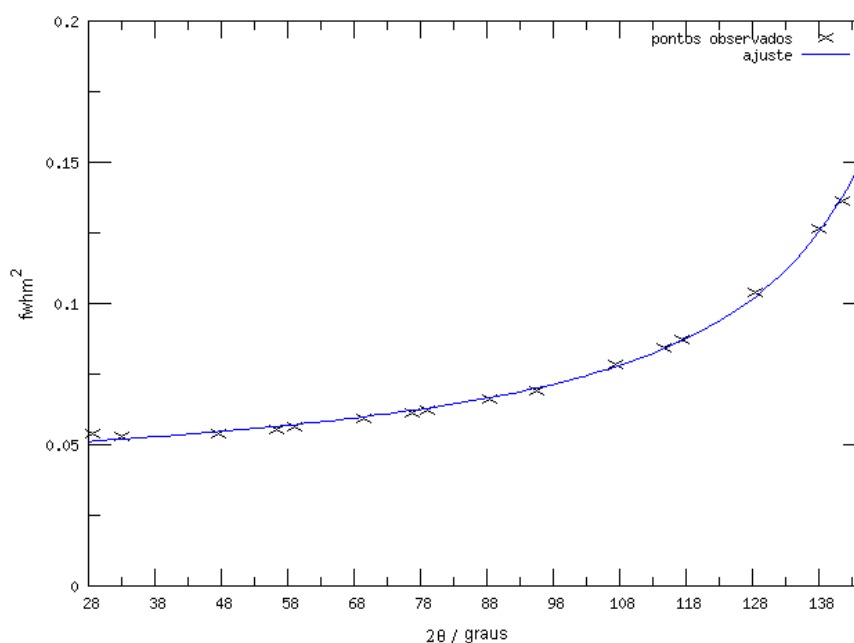


Figura 17 - Função de ajuste da *fwhm* do padrão CeO₂ em relação a 2θ .

Com o objetivo de realizar os cálculos do tamanho dos cristalitos os planos (111), em $39,7626^\circ$; (002), em $46,1797^\circ$; (022), em $67,5239^\circ$; (113), em $81,3318^\circ$ e (222) $85,9129^\circ$ da amostra Kp0/Pt, Kp20/Pt e Kpy20/Pt nas concentrações de 16%, 37%, 49% e 58% de Pt foram ajustados utilizando a função de perfil pseudo-Voigt, incorporada ao programa XFIT (Coelho e Cheary, 1997).

A tabela 3 mostra os tamanhos médios das partículas de Pt incorporadas nas matrizes orgânicas de Kp0, Kp20 e Kpy20. Pode-se verificar pela análise desta tabela que os materiais modificados com polímeros condutores (Kp20 e Kpy20), apresentaram menores tamanhos médios de partículas de Pt que o material não modificado (Kp0).

Tabela 3 – Tamanhos médios das partículas de Pt em Kp0/Pt, Kp20/Pt e Kpy20/Pt obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostras com valores da fwhm do padrão de CeO₂, interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos.

<i>Amostras</i>	<i>Tamanho médio das partículas de Pt (nm)</i>
Kp0/Pt com 16% de Pt	5,16
Kp0/Pt com 37% de Pt	4,08
Kp0/Pt com 49% de Pt	4,50
Kp0/Pt com 58% de Pt	4,56
Kp20/Pt com 16% de Pt	3,10
Kp20/Pt com 37% de Pt	4,52
Kp20/Pt com 58% de Pt	3,62
Kpy20/Pt com 16% de Pt	3,05
Kpy20/Pt com 37% de Pt	2,72
Kpy20/Pt com 58% de Pt	Não observado

Os tamanhos dos cristalitos referentes aos picos de difração e respectivos planos para a amostra de Kp0/Pt com 16% de platina foram então determinados pelos procedimentos já citados acima e estão representados na Tabela 4, sendo que o tamanho médio da partícula foi estimado em 5,16 nm

Interessante notar que os planos paralelos (111) e (222) fornecem resultados semelhantes para o tamanho de cristalito. Este fato confirma os resultados para os demais planos, indicando que o cristalito não é esférico, mas aproximadamente esférico.

Tabela 4 - Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp0/Pt, com 16% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO₂, interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos.

Planos	Pico(graus)	Fwhm-amostra(graus)	Fwhm-padrão(graus)	Tamanho(nm)
(111)	39.7277	1.4589	0.053	5,8
(002)	46.1586	1.8926	0.054	5,6
(022)	67.4785	2.0508	0.059	4,7
(113)	81.2567	2.8571	0.064	3,7
(222)	85.9132	1.8045	0.066	6,0

O mesmo procedimento foi realizado para todas as amostras de Eeonômeros (Kp0/Pt; Kp20/Pt e Kpy20/Pt) modificados com platina e os resultados obtidos estão nas Tabelas 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11.

Para a amostra de Kp0/Pt com 37% de Pt mostrada na Tabela 5 o tamanho médio do cristalito foi estimado em 4,08 nm. Nota-se que neste caso que para os planos (111) e (222) o tamanho dos cristalitos foi igual, confirmando as conclusões já determinadas para a amostra de Kp0/Pt com 16% de Pt.

Tabela 5 - Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp0/Pt, com 37% Pt com valores da fwhm do padrão de CeO₂, interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos.

Planos	Pico(graus)	Fwhm-amostra(graus)	Fwhm-padrão(graus)	Tamanho(nm)
(111)	39.8717	1.8018	0.053	4,7
(002)	46.3358	2.2212	0.054	3,9
(022)	67.6874	2.5156	0.059	3,8
(113)	81.5454	3.1732	0.064	3,3
(222)	86.2258	2.3154	0.066	4,7

A Tabela 6 mostra que para a amostra de Kp0/Pt com 49% de Pt o tamanho médio do cristalito foi estimado em 4,5 nm.

Tabela 6 - Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp0/Pt, com 49% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO₂, interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos.

Planos	Pico(graus)	Fwhm-amostra(graus)	Fwhm-padrão(graus)	Tamanho(nm)
(111)	39.8520	1.7137	0.053	4,9
(002)	46.3394	2.0926	0.054	4,1
(022)	67.7467	2.3061	0.059	4,2
(113)	81.5754	2.5254	0.064	4,2
(222)	86.3143	2.0020	0.066	5,4

Amostra de Kp0/Pt com 58% de Pt apresentada na Tabela 7 tem tamanho médio do cristalito de 4,56 nm. Também neste caso para os planos (111) e (222) o tamanho dos cristalitos foram diferentes.

Tabela 7 - Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp0/Pt, com 58% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO₂, interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos.

Planos	Pico(graus)	Fwhm-amostra(graus)	Fwhm-padrão(graus)	Tamanho(nm)
(111)	39.6565	1.8004	0.0532	4,7
(002)	46.1434	2.2067	0.0544	3,9
(022)	67.4476	2.0921	0.0593	4,6
(113)	81.3346	2.5234	0.0638	4,2
(222)	85.9135	2.0106	0.0656	5,4

Nota-se pelos resultados destas medidas que para as amostras de Kp0/Pt mesmo com o aumento na concentração de Pt o tamanho médio dos cristalitos incorporados foi praticamente o mesmo. Isto nos mostra que a concentração não influenciou no tamanho dos mesmos.

A Tabela 8 apresenta o tamanho dos cristalitos das amostras de Kp20/Pt com 16% de Pt. Para estas amostras o tamanho médio encontrado foi de 3,1nm. Nota-se que para o plano (222) não foi possível determinar o tamanho do cristalito. Isto foi atribuído ao fato do plano estar sobreposto a outro dos planos.

Tabela 8 - Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp20/Pt, com 16% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO₂, interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos.

Planos	Pico(graus)	Fwhm-amostra(graus)	Fwhm-padrão(graus)	Tamanho(nm)
(111)	39.5616	2.5830	0.0531	3,3
(002)	45.9568	2.7600	0.0543	3,1
(022)	67.2345	3.5305	0.0593	2,7
(113)	81.0874	3.1751	0.0637	3,3
(222)	Não observado			

Tamanho médio de 4,52 nm foi determinado para as amostras de Kp20/Pt com 37% de Pt, as quais são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp20/Pt, com 37%l de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO₂, interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos.

Planos	Pico(graus)	Fwhm-amostra(graus)	Fwhm-padrão(graus)	Tamanho(nm)
(111)	39.7607	1.4134	0.0532	6,0
(002)	46.1510	2.1474	0.0544	4,0
(022)	67.5558	2.4166	0.0594	4,0
(113)	81.3363	3.1509	0.0638	3,3
(222)	85.9528	2.0675	0.0656	5,3

Amostra de Kp20/Pt com 58% de Pt apresentada na Tabela 10 tem tamanho médio do cristalito de 3,62 nm.

Pode-se verificar nestes casos que as amostras de Kp20/Pt apresentaram tamanho médio dos cristalitos menores que as amostras de Kp0/Pt.

Tabela 10 - Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kp20/Pt, com 58%de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO₂, interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos.

Planos	Pico(graus)	Fwhm-amostra(graus)	Fwhm-padrão(graus)	Tamanho(nm)
(111)	39.6541	2.1756	0.0532	3,9
(002)	46.1807	2.7043	0.0544	3,2
(022)	67.4281	2.7680	0.0593	3,5
(113)	81.3394	3.4988	0.0638	3,0
(222)	85.7576	2.4272	0.0655	4,5

O tamanho médio de 3,05 e 2,72 nm para os cristalitos das amostras de Kpy20/Pt com 16% e 37% de Pt são mostradas nas Tabelas 11 e 12, respectivamente. No entanto não foi possível determinar o tamanho das partículas das amostras de Kpy20/Pt com 58% de Pt. Nestas amostras demonstra-se que os tamanhos dos cristalitos são ainda menores que as amostras de Kp0/Pt e Kp20/Pt.

Nota-se que nas amostras de negro de fumo contendo polímeros condutores (Kp20 e Kpy20) as partículas de platina incorporadas apresentaram tamanhos menores que aquelas onde os polímeros não estavam presentes (Kp0).

Tabela 11 - Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kpy20/Pt, com 16% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO₂, interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos.

Planos	Pico(graus)	Fwhm-amostra(graus)	Fwhm-padrão(graus)	Tamanho(nm)
(111)	39.6680	2.0842	0.053	4,1
(002)	45.9383	3.1729	0.054	2,7
(022)	67.4208	2.9626	0.059	3,2
(113)	81.3527	4.8124	0.064	2,2
(222)	Não observado			

Tabela 12 - Dados obtidos após os procedimentos de ajuste dos picos de difração da amostra Kpy20/Pt, com 37% de Pt com valores da fwhm do padrão de CeO₂, interpolados para os ângulos de Bragg dos planos (111), (002), (022), (113) e (222) da amostra e tamanho de cristalitos correspondentes a estes planos.

Planos	Pico(graus)	Fwhm-amostra(graus)	Fwhm-padrão(graus)	Tamanho(nm)
(111)	39.4841	2.7866	0.0531	3,0
(002)	45.8140	3.5133	0.0543	2,5
(022)	67.1515	3.4676	0.0592	2,8
(113)	81.0935	3.9467	0.0637	2,6
(222)	Não observado			

4.4 CARACTERIZAÇÃO POR MET

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para avaliar a morfologia das amostras e o tamanho dos cristalitos e por comparação e interpretação das imagens tirar conclusões que nos permitissem estabelecer relações e confirmar resultados já obtidos com as demais medidas realizadas.

4.4.1 MEDIDAS DE Kp0/Pt.

As imagens de MET obtidas para as amostras de Kp0 com diferentes proporções de platina com um aumento igual a 195 kx são mostradas na Figura 18.

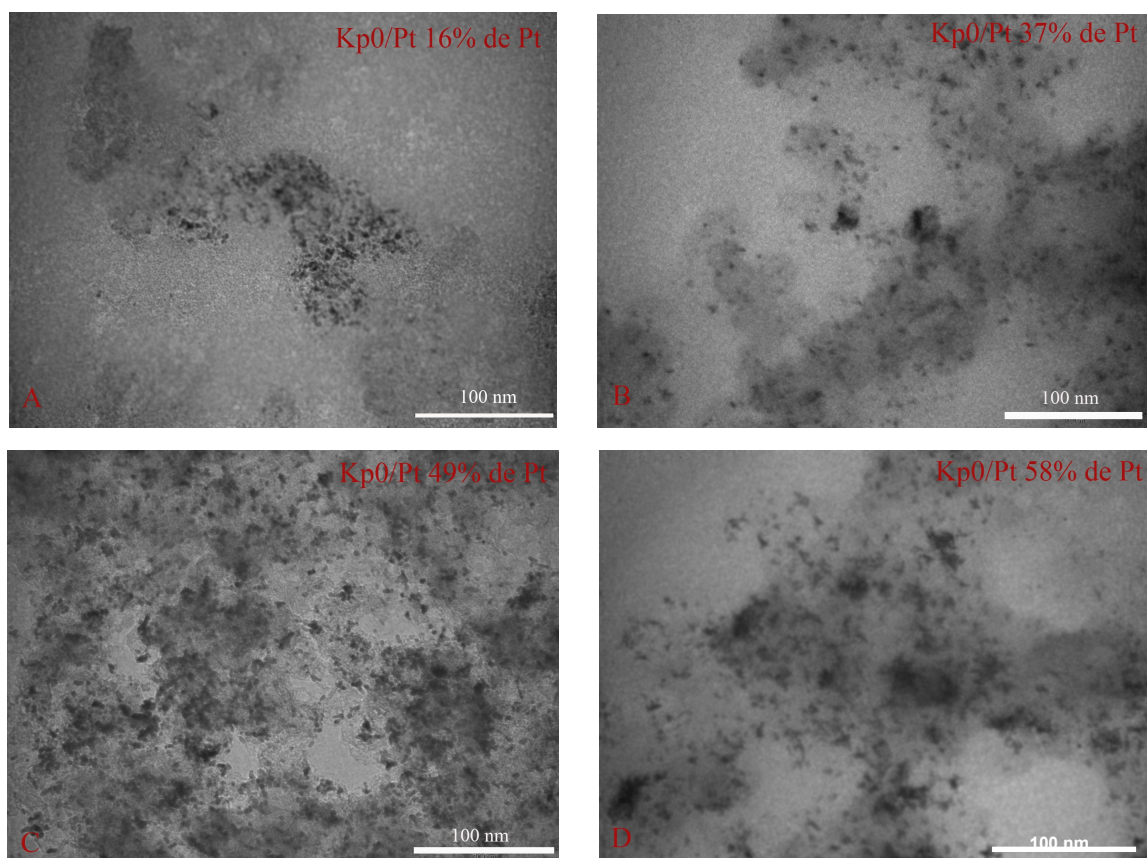


Figura 18 – Imagens de MET das amostras de (A) Kp0/Pt com 16% de Pt, (B) Kp0/Pt com 37% de Pt, (C) Kp0/Pt com 49% de Pt e (D) Kp0/Pt com 58% de Pt.

De uma forma geral pode-se observar que o aumento da quantidade de ácido cloroplátinico na solução de preparação das nanopartículas causa um aumento na quantidade de partículas incorporadas ao Kp0 sem haver um aumento significativo no tamanho das mesmas. Entretanto, o aumento no teor de platina causa a formação de agregados de partículas que crescem em abundância e tamanho à medida que se aumenta a quantidade de platina incorporada. Esta constatação pode ser verificada de forma mais nítida ao se comparar as Figuras 18 A (Kp0/Pt 16%) com a Figura 18 D (Kp0/Pt 58%).

Em relação ao tamanho das partículas, pode-se estimar que em média as amostras apresentam partículas com diâmetro entre 3 e 10 nm. Estes tamanhos estão de acordo com as medidas realizadas por DRX, onde as médias variaram de 5,16 nm para a amostra com 16% de Pt a 4,08 nm para a amostra com 37% de Pt.

Embora a qualidade do foco das imagens de MET apresentados na Figura 16 não esteja ideal, uma análise desta figura indica que as partículas incorporadas estão distribuídas de forma homogênea pelo material suporte.

A Figura 19 mostra os histogramas obtidos a partir das imagens apresentadas na Figura 18 com uma contagem de 100 partículas de Pt nas amostras de Kp0/Pt.

. . .
 . . .

Figura 19 – Histogramas das amostras de (A) Kp0/Pt com 16% de Pt, (B) Kp0/Pt com 37% de Pt, (C) Kp0/Pt com 49% de Pt e (D) Kp0/Pt com 58% de Pt.

A análise desta Figura mostra que o número de partículas de tamanhos menores é maior no material obtido na concentração de 16% (Figura 19A) e que à medida que se aumenta a concentração de Pt esse número diminuiu e ocorre o aumento no número de partículas maiores (Figuras 19B e 19C). No entanto, pode-se perceber que o material obtido com concentração de 58% de Pt apresenta um número de partículas de tamanhos menores novamente maior que o de tamanhos maiores. Isto foi atribuído ao fato de que a concentração do ácido fórmico (agente redutor) colocado em excesso durante o procedimento de síntese foi mantida constante durante a incorporação de todas as cargas de Pt. Esta quantidade de ácido fórmico colocado em excesso foi suficiente para reduzir as partículas de Pt até a concentração de 49%, atingindo uma porcentagem em massa relativa de 15% de Pt incorporada, conforme medidas obtidas por EDX. Entretanto, para a amostra com 58% de Pt a quantidade de ácido fórmico foi insuficiente e levou a um limite na redução das partículas de Pt, tendo em vista que as medidas de EDX mostram uma carga em massa relativa de 15% também para esta amostra.

4.4.2 MEDIDAS DE Kp20/Pt.

As imagens de MET obtidas para as amostras de Kp20 com diferentes proporções de platina são mostradas na Figura 20. Esta figura apresenta imagens com diferentes magnitudes de aumento já que a distribuição dos tamanhos de partículas de platina varia muito de uma amostra para outra.

Observa-se facilmente que na concentração com 16% de Pt (Figura 20A) os cristalitos possuem tamanhos reduzidos (aproximadamente 4 nm) e estão distribuídos de forma uniforme por toda amostra. Situação muito semelhante é apresentada pela concentração de com 58% de Pt (Figura 20C), embora a distribuição dos mesmos não seja tão uniforme. Estes resultados conferem com as medidas de DRX, onde os tamanhos calculados foram 3,16nm para amostra com 16% de Pt e 3,62 nm para aquela com 58%.

Por sua vez, a concentração com 37% de Pt (Figura 20B), apresenta um número pequeno de estruturas e com tamanho muito maior (10 – 20 nm). Estes tamanhos de partículas não estão compatíveis com cálculos de DRX que determinaram um tamanho médio de 4,52 nm para as partículas de Pt. Esta diferença entre as medidas de MET e DRX deve-se ao fato de que a equação de Scherrer é eficiente quando as partículas são esféricas e possui uma margem de erro quando as partículas deixam de ser esféricas e apresentam tamanhos tão pequenos quanto às das amostras analisadas.

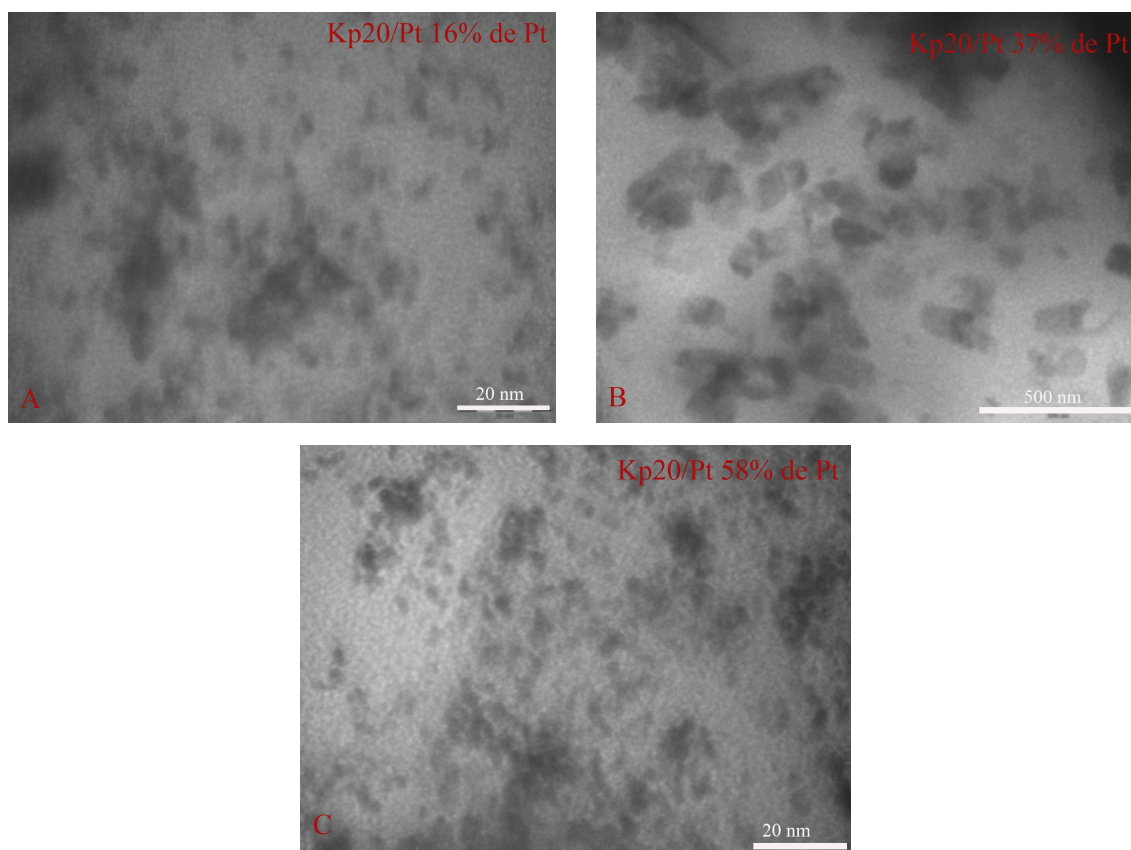


Figura 20 - Imagens de MET das amostras de (A) Kp20/Pt com 16% de Pt, (B) Kp20/Pt com 37% de Pt, (C) Kp20/Pt com 58% de Pt.

O histograma com a contagem de 100 partículas para as amostras de Kp20/Pt modificadas com Pt, obtidas a partir das imagens da Figura 20 são apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – Histogramas das amostras de (A) Kp20/Pt com 16% de Pt, (B) Kp20/Pt com 58% de Pt.

A Figura 21 mostra um comportamento para as amostras de Kp20/Pt semelhante às de Kp0/Pt, ou seja, uma maior concentração de partículas menores para as concentrações com 16% e 58% de Pt incorporadas e da mesma forma que nas amostras de Kp0/Pt, as medidas de EDX mostram que se atinge um limite de carga de Pt de 15% em massa relativa de Pt a partir da concentração com 49% de Pt, conforme já discutido anteriormente. Para a concentração com 37% de Pt não se realizou a contagem em razão do baixo número de partículas, fato este que inviabilizaria a comparação com as demais amostras.

4.4.3 MEDIDAS DE Kpy20/Pt.

A Figura 22 mostra as imagens de MET para as amostras de Kpy20 obtidas com diferentes proporções de platina. Esta figura também apresenta imagens com diferentes magnitudes de aumento já que a distribuição dos tamanhos de partículas de platina varia muito de uma amostra para outra.

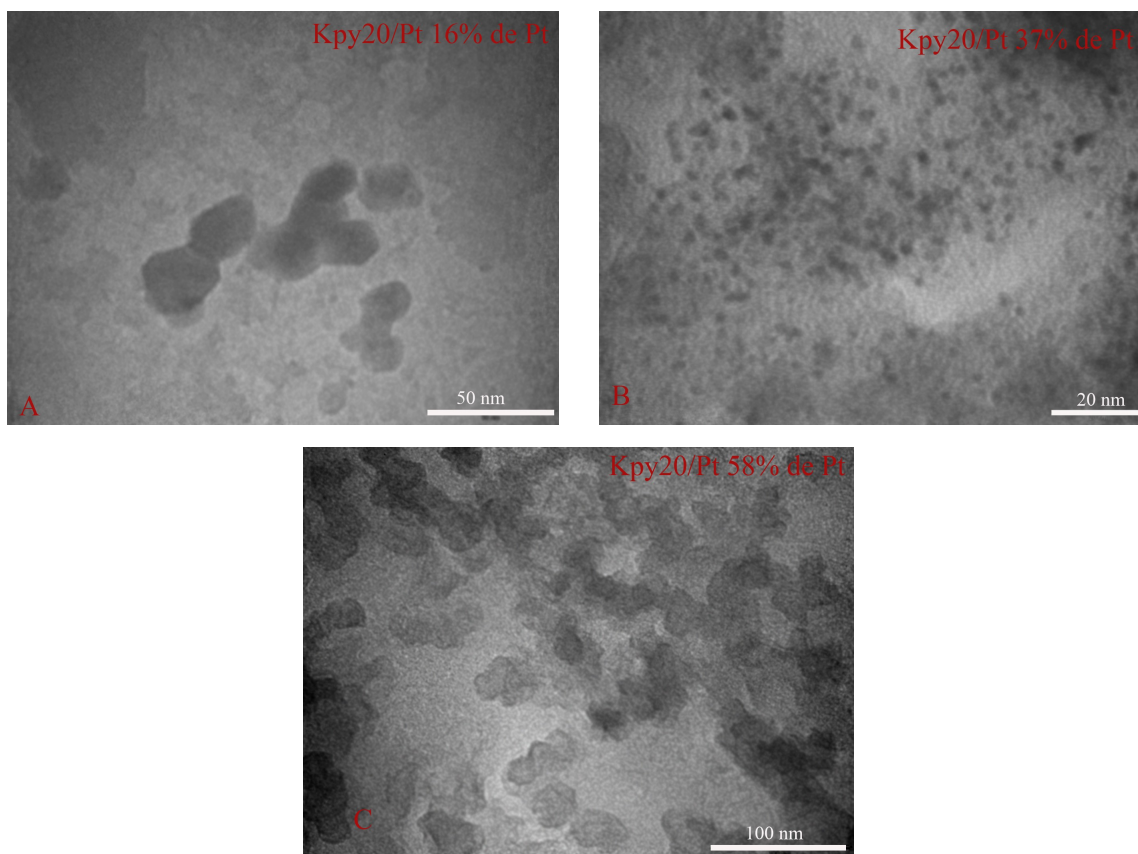


Figura 22 - Imagens de MET das amostras de (A) Kpy20/Pt com 16% de Pt, (B) Kpy20/Pt com 37% de Pt, (C) Kpy20/Pt com 58% de Pt.

A concentração de 16% de Pt, Figura 22A mostra claramente estruturas grandes (entre 20 e 30 nm) não compatíveis com as medidas de DRX. Esta diferença também foi atribuída à margem de erro da medida de DRX, conforme já discutido anteriormente nas amostras de Kp20/Pt. Entretanto, para a amostra com 58% de Pt, Figura 22C onde os tamanhos também são maiores que as medidas obtidas por DRX, foram associadas ao polímero (polipirrol) existente na amostra, pois medidas de EDX mostram uma concentração relativa de Pt incorporada de apenas 0,1%. Ao contrário, na concentração de 37%, Figura 22B, os cristalitos são menores e estão distribuídos de forma mais homogênea no suporte de negro de fumo e confirmam as medidas realizadas por DRX que mostram tamanho médio de 2,72 nm.

A análise morfológica de todas as amostras (Kp0/Pt, Kp20/Pt e Kpy20/Pt) confirma a forma aproximadamente esférica dos cristalitos, determinada pelas medidas de difração de raios X (DRX).

A figura 23 mostra o histograma obtido a partir da imagem da Figura 22 com contagem de 100 partículas para a amostra de Kpy20/Pt com 37% de partículas de Pt incorporadas. Pode-se notar uma quantidade maior de partículas de tamanhos menores. Para a amostra com 16% de Pt não se efetuou a contagem em razão do baixo número de partículas que tornaria inviável a comparação com as demais amostras. Já para a amostra com 58% não se constatou a presença de Pt, tendo em vista que medidas de EDX mostram uma porcentagem em massa relativa de apenas 0,1% de Pt.

Figura 23 – Histogramas das amostras de (A) Kpy20/Pt com 37% de Pt.

4.5 CARACTERIZAÇÃO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA - VC

Uma das formas mais utilizadas de se identificar a presença de sítios ativos de platina em diferentes tipos de materiais é a realização de medidas de voltametria cíclica. Esta identificação se dá pelo fato da platina apresentar um comportamento específico em relação ao processo de oxidação e redução da água. Desta forma os materiais Kp0, Kp20, Kpy20 e Kp0/Pt, Kp20/Pt, Kpy20/Pt com 16 % de Pt foram utilizados para a preparação de eletrodos de pasta (identificados como EPC/Kp0, EPC/Kp20, EPC/Kpy20 e EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt, EPC/Kpy20/Pt, respectivamente). Estes eletrodos foram caracterizados por

meio de medidas de voltametria cíclica a $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução não desaerada de Na_2SO_4 a $0,1$ e $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e com valores de pH de $1,0$ e de $3,0$, com o objetivo de comprovar a presença da platina incorporada. Os resultados são apresentados nas Figuras 24, 25 e 26.

As Figuras 24A e 24B ilustram os voltamogramas cíclicos dos eletrodos EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com 16% de Pt; em solução de Na_2SO_4 a $0,1$ e $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e com $\text{pH} = 1,0$. Observou-se nestes um aumento da corrente faradaica nos extremos menos positivo e mais positivo de valores de potencial. Atribui-se esta característica à presença da platina incorporada ao negro de fumo, a qual catalisa a oxidação e redução de oxigênio a partir da água. Mais especificamente pode-se observar que a oxidação de oxigênio acontece de forma muito semelhante nos dois eletrodos (com e sem Pt) com pequena vantagem para o modificado com platina. Já o início do processo de redução de oxigênio inicia-se em aproximadamente $0,5\text{V}$.

Já as Figuras 24C e 24D mostram os voltamogramas cíclicos dos eletrodos EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com 16% de Pt; em solução de Na_2SO_4 a $0,1$ e $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e com $\text{pH} = 3,0$. Neste caso também se observa um aumento da corrente faradaica nos extremos negativos e positivos de valores de potencial, entretanto a oxidação de oxigênio ocorre de forma mais acentuada no eletrodo modificado do que o não modificado, enquanto que o início da redução de oxigênio desloca-se para cerca de $0,3 \text{ V}$ ($0,2 \text{ V}$ menos positivo que no caso da medida em $\text{pH} = 1,0$). Esse comportamento é uma evidência da incorporação da Pt a matriz de Negro de Fumo. A atribuição do pico de redução do oxigênio foi confirmada pela realização de uma nova medida em solução desaerada com argônio, conforme mostrada na Figura 24D. Nesta Figura, como esperado observa-se a ausência da redução do oxigênio.

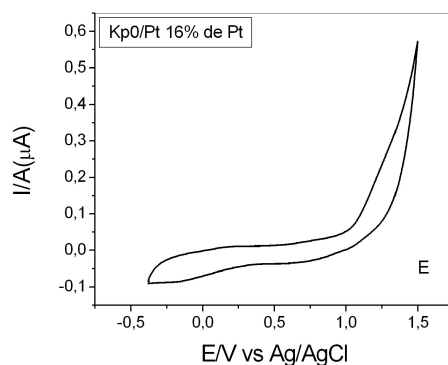


Figura 24 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos sem Pt e com 16% de Pt a $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para (A) EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt $\text{pH} = 1,0$; $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; (B) EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt $\text{pH} = 1,0$; $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; (C) EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt $\text{pH} = 3,0$; $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; (D) EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt $\text{pH} = 3,0$; $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (E) e EPC/Kp0/Pt $\text{pH} = 3,0$; $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, desaerado.

Os voltamogramas da Figura 25 apresentam os eletrodos de Kp20 sem Pt e com 16% de platina. Inicialmente constata-se que os eletrodos de Kp20 sem platina, embora possuam 20% de polianilina mostram um perfil voltamétrico muito semelhante ao negro de fumo. Isto pode ser atribuído ao fato de a polianilina presente estar na forma não dopada e por este motivo não é eletroativa. Por sua vez, o material modificado apresenta um perfil voltamétrico característico da polianilina (um pico de corrente anódica largo entre 0,6 e 0,8 V). Pode-se observar, ainda, nestas figuras, que o pico de corrente entre 0,6 e 0,8 V é mais definido em pH = 1, devido a maior tendência da polianilina de se dopar em soluções mais ácidas. A observação de processos redox da polianilina apenas no material modificado com platina pode ser atribuída a um processo de dopagem do polímero presente no Kp20, já que a técnica de preparação ocorre em meio fortemente ácido, condição propícia para a dopagem da polianilina.

Neste caso, a incorporação de platina no material não pode ser observada, provavelmente devido a grande valor de corrente atribuído ao processo redox da polianilina.

..

Figura25 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos sem Pt e com 16% de Pt a 30 mV.s^{-1} para (A) EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt pH = 1,0; $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; (B) EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt pH= 1,0; $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; (C) EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt pH= 3,0; $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; (D) EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt pH= 3,0; $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

A Figura 26 mostra VC dos eletrodos de Kpy20 sem modificação e modificado com 16% de platina. Da mesma forma que os anteriores os eletrodos não modificados apresentam perfil característico de negro de fumo embora possuam 20% de polipirrol, comportamento este que também pode ser atribuído ao fato de o polipirrol presente estar na sua forma não dopada.

As Figuras 26A e 26B mostram os voltamogramas cíclicos dos eletrodos EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt com 16% de Pt; em solução Na_2SO_4 a $0,1$ e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e com pH= 1,0. Observou-se nestes um aumento da corrente faradaica somente nos extremos menos positivo de valores de potencial o qual pode ser atribuído a redução do oxigênio devido a presença de platina. Semelhantemente aos eletrodos de Kp0 e Kp0/Pt o início da redução de oxigênio ocorre em aproximadamente em $0,5 \text{ V}$. Já em solução Na_2SO_4 a $0,1$ e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e com pH = 3,0, mostrados nas Figuras 26C e 26D, o início da redução de oxigênio desloca-se também para cerca de $0,3 \text{ V}$, ou seja, $0,2 \text{ V}$ menos positivo que pH = 1,0.

..

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos sem Pt e com 16% de Pt a $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para (A) EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt pH= 1,0; $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; (B) EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt pH= 1,0; $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; (C) EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt pH= 3,0; $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ; (D) EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt pH= 3,0; $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

No entanto, nas duas condições de pH analisadas não se percebe o aumento da corrente faradaica para valores mais positivos para os eletrodos modificados com Pt. Este fato foi atribuído à oxidação do polipirrol impossibilitando a visualização do aumento da formação de oxigênio devido à atividade eletrocatalítica da platina.

Não se observou influência da concentração do eletrólito suporte na resposta voltamétrica dos eletrodos estudados.

Além disto, para os demais eletrodos estudados (com diferentes quantidades de platina previamente incorporadas) os perfis voltamétricos foram semelhantes aos apresentados nas Figuras 24, 25 e 26.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA A ELETROOXIDAÇÃO DA DOPAMINA

O estudo eletroanalítico dos eletrodos obtidos neste trabalho, na presença de 5×10^{-4} mol.L⁻¹ de dopamina foi realizado para otimizar as melhores condições de investigação deste analito. Para tal, realizou-se um planejamento fatorial em dois níveis com três fatores. As variáveis investigadas foram o pH do meio (1,0, 3,0 e 5,0) a concentração do eletrólito suporte (0,1 mol.L⁻¹, 0,5 mol.L⁻¹ e 1,0 mol.L⁻¹) e os eletrodos não modificado (EPC/Kp0; EPC/Kp20 e EPC/Kpy20) e modificados com partículas metálicas (EPC/Kp0/Pt; EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt). Dentre os 8 ensaios realizados foram escolhidas quatro condições para serem efetuadas as replicatas e com isso manter a fidelidade de resposta e diminuir o número de ensaios. Uma melhor definição do pico de oxidação da dopamina, bem como uma maior corrente de pico anódica (I_{pa}) foram as características consideradas como resposta eletroquímica.

Deve-se ressaltar que para um parâmetro ser considerado significativo é necessário que após os cálculos efetuados o valor encontrado como efeito seja superior ao valor do desvio de efeito determinado.

A figura 27 mostra o parâmetro (I_{pa}) utilizado como resposta para os cálculos de otimização efetuados. I_{pa} é a corrente de pico de oxidação anódica, obtida descontando-se a corrente capacitiva. Para tal, estabeleceu-se a diferença traçando-se a tangente entre o início e o final do pico de oxidação. Dos oito ensaios realizados, quatro foram realizados em replicatas, identificados por I_{pa1} e I_{pa2}. Nestes casos calculou-se a corrente de pico de oxidação média, representada por I_{pa_m}.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com 16% de Pt em pH 1,0 na concentração 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl.

5.1 PLANEJAMENTO FATORIAL DO NEGRO DE FUMO (EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt)

5.1.1 NEGRO DE FUMO (EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt) COM 16% DE Pt.

5.1.1.1 ENSAIOS COM pH 1,0 E pH 3,0 $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ E $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Na Tabela 13 são resumidos os ensaios realizados com os eletrodos EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com 16% de Pt. Para a realização destes ensaios escolheram-se quatro situações nas quais as medidas foram realizadas em duplicatas. Para tal escolha, observaram-se as possibilidades que contemplassem as combinações de resultados entre os parâmetros analisados.

Tabela 13 – Ensaios dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0.

<i>ENSAIO</i>	<i>ELETRODO</i>	<i>pH</i>	<i>[]</i>	<i>Ipa₁ (μA)</i>	<i>Ipa₂ (μA)</i>	<i>Ipa_m (μA)</i>
1	-	-	-	40,34	35,94	38,34
2	+	-	-	55,72	-	55,72
3	-	+	-	35,31	32,90	34,10
4	+	+	-	42,67	-	42,67
5	-	-	+	33,96	-	33,96
6	+	-	+	47,89	59,76	53,82
7	-	+	+	30,33	-	30,33
8	+	+	+	42,14	45,00	43,57

Percebe-se pelos cálculos efetuados (Tabela 14) e pela comparação com o desvio de efeito que as variáveis eletrodo e pH são significativos, pois seus valores foram superiores ao valor do desvio de efeito. O eletrodo que melhor respondeu (uma maior corrente de pico) foi o modificado (EPC/Kp0/Pt) que apresentou uma Ipa em média 14 μA maior que o eletrodo não modificado. Em relação ao pH, o seu efeito foi menor, já que em média a Ipa diminuiu 7,61 μA quando se passa do pH 1,0 para pH 3,0. A concentração não foi significativa, pois o seu valor calculado é inferior ao desvio de efeito.

Tabela 14 – Efeitos calculados para os eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0. (EL= eletrodo; CONC. = concentração).

	<i>EFEITOS</i>		
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>	<i>3ª ORDEM</i>
ELETRODO	14,0	-	-
pH	- 7,61	-	-
CONCENTRAÇÃO	2,63	-	-
EL x pH	-	-3,57	-
EL x CONC.	-	1,79	-
pH x CONC.	-	-0,43	-
EL x pH x CONC.			- 2,05
DESVIO DE EFEITO COM CONFIANÇA DE 95%	6,27		

Os cálculos também mostram que não existem efeitos de interação de segunda e terceira ordem entre os parâmetros analisados, já que os valores calculados foram inferiores ao desvio de efeito.

Para uma melhor visualização dos efeitos calculados apresenta-se uma interpretação geométrica (Figura 28) das condições analisadas, onde o melhor resultado foi obtido nas condições que correspondem ao sinal (+) para o eletrodo e sinal (-) para o pH, cuja corrente de pico anódica média é de 54,77 μ A.

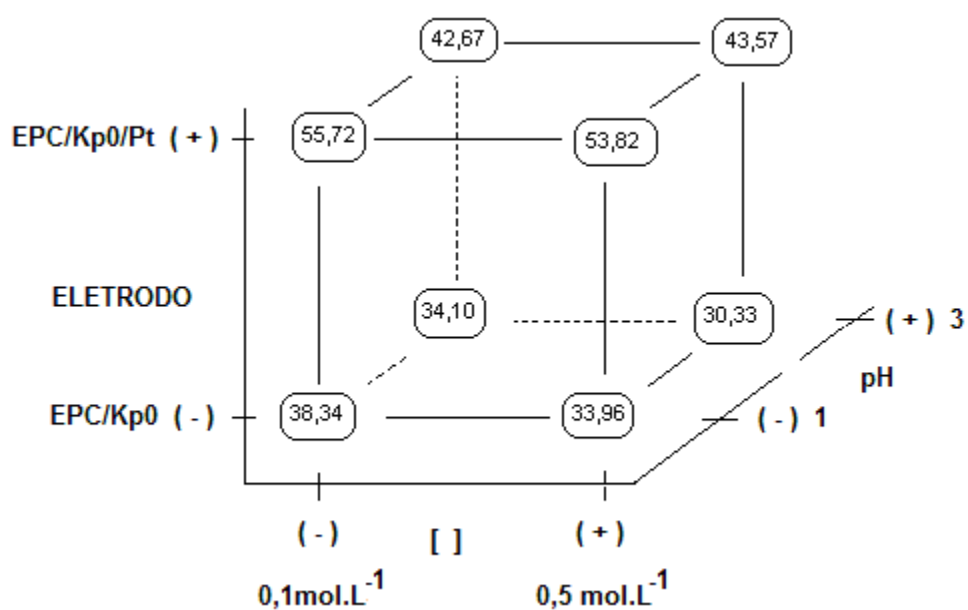


Figura 28 – Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

Os voltamogramas dos eletrodos EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt ilustrados na Figura 29 mostram corrente de pico anódica maior para o EPC/Kp0/Pt em relação ao EPC/Kp0 em todas as respostas, ou seja, 19,78 μA em pH 1,0 e 0,1 mol.L⁻¹ (Figura 29A), 25,80 μA em pH 1,0 e 0,5 mol.L⁻¹ (Figura 29B), 9,77 μA em pH 3,0 e 0,1 mol.L⁻¹ (Figura 29C) e 12,10 μA em pH 3,0 e 0,5 mol.L⁻¹ (Figura 29D). Diante destes resultados nota-se que o melhor eletrodo de trabalho para determinação da dopamina é o eletrodo modificado (EPC/Kp0/Pt) no pH 1,0 em qualquer concentração, pois o valor da mesma não foi significativo.

Figura 29– Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

5.1.1.2 ENSAIOS COM pH 3,0 E pH 5,0 [Na₂SO₄] = 0,5 mol.L⁻¹ E 1,0 mol.L⁻¹.

Cálculos apresentados na Tabela 16 são os resultados dos ensaios efetuados e apresentados na Tabela 15. Os resultados mostram que o efeito de eletrodo não é significativo. Somente efeito de pH é significativo, pois o valor 7,17 encontrado através dos cálculos efetuados é maior que o desvio de efeito de 3,64 com 95% de confiança. Para o pH a melhor condição de resposta aconteceu em pH= 3,0. Não existem efeitos de interação entre os parâmetros, portanto pode-se trabalhar com qualquer eletrodo em qualquer concentração.

Tabela 15 – Ensaios dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

ENSAIO	ELETRODO	pH	[]	<i>I</i> _{pa1} (μA)	<i>I</i> _{pa2} (μA)	<i>I</i> _{pa_m} (μA)
--------	----------	----	-----	------------------------------	------------------------------	---

1	-	-	-	35,96	39,55	37,75
2	+	-	-	34,83	-	34,83
3	-	+	-	29,53	33,43	31,48
4	+	+	-	29,95	-	29,95
5	-	-	+	36,22	-	36,22
6	+	-	+	40,04	34,47	37,25
7	-	+	+	26,82	-	26,82
8	+	+	+	29,77	28,55	29,16

Tabela 16 – Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

	<i>EFEITOS</i>		
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>	<i>3ª ORDEM</i>
ELETRODO	-0,65	-	-
pH	- 7,17	-	-
CONCENTRAÇÃO	-1,23	-	-
EL x pH	-	0,14	-
EL x CONC.	-	1,96	-
pH x CONC.	-	-1,36	-
EL x pH x CONC.			- 2,41
DESVIO DE EFEITO COM CONFIANÇA DE 95%	3,64		

A interpretação geométrica na Figura 30 mostra de forma mais clara que as melhores respostas ocorrem em pH= 3,0 que correspondem ao sinal (-), pois os valores representados são maiores que os do sinal (+) para o pH= 5,0.

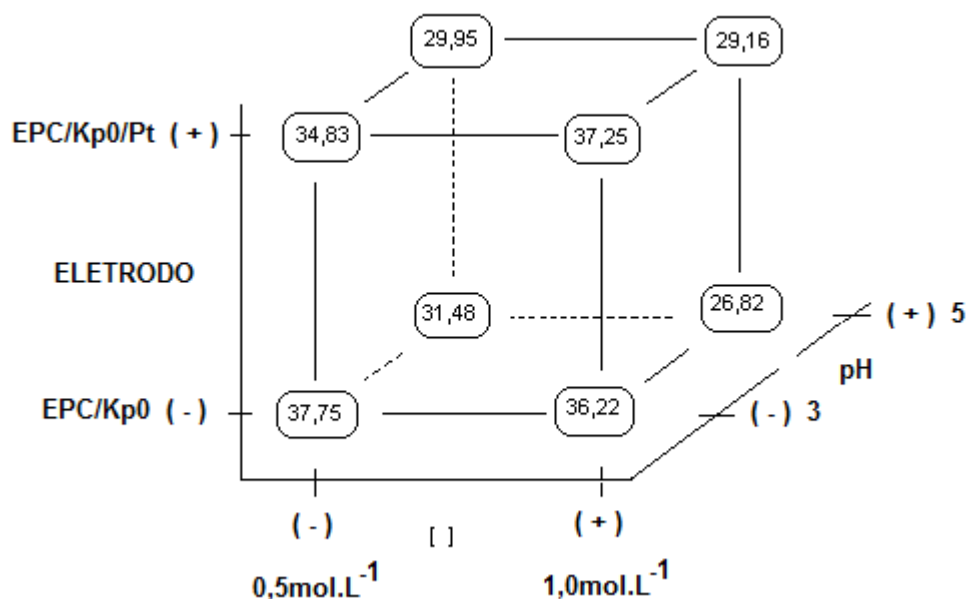


Figura 30 – Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

Os voltamogramas da Figura 31 mostram uma corrente de pico anódica 4,72 μ A menor para o EPC/Kp0/Pt em relação ao EPC/Kp0 (Figura 31A). Corrente de pico 1,75 μ A maior para EPC/Kp0/Pt em relação ao EPC/Kp0 (Figura 31B). E uma diferença de apenas 3,48 μ A de corrente de pico para o EPC/Kp0/Pt em relação ao EPC/Kp0 (Figura 31C), no entanto, ela é 2,95 μ A maior para o EPC/Kp0/Pt em relação ao EPC/Kp0, conforme apresentado na Figura 31D.

Estes resultados com pequenas diferenças entre os valores correntes de pico para os eletrodos confirmam que não existe uma melhor resposta de um eletrodo em relação ao outro.

-

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

Pelos cálculos realizados com planejamento em dois níveis e três fatores (2³) para a concentração de 16% de Pt constatou-se que a concentração do eletrólito (na faixa estudada) não exerceu qualquer influência para a otimização dos parâmetros estudados,

portanto optou-se por desenvolver um novo planejamento fatorial de dois níveis com dois fatores (eletrodo e pH) para as demais amostras sintetizadas, mantendo-se a concentração do eletrólito fixa em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, levando em consideração que este novo procedimento demandaria um menor número de ensaios e diminuiria o consumo de material.

5.1.2 PLANEJAMENTO FATORIAL DO NEGRO DE FUMO (EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt) COM 37% DE Pt.

5.1.2.1 ENSAIOS COM pH 1,0 E pH 3,0 COM CONCENTRAÇÃO DE $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

A tabela 17 apresenta os ensaios efetuados para os eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com 37% de Pt na concentração $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ de Na_2SO_4 para o pH 1,0 e 3,0.

Tabela 17 – Ensaios dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (37% de Pt) na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0.

<i>ENSAIO</i>	<i>ELETRODO</i>	<i>pH</i>	<i>Ipa₁ (μA)</i>	<i>Ipa₂ (μA)</i>	<i>Ipa_m(μA)</i>
1	-	-	39,30	37,03	38,16
2	+	-	36,61	34,40	35,50
3	-	+	36,37	38,66	37,51
4	+	+	30,28	31,95	31,11

Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram que o efeito do eletrodo é significativo. Neste caso, o resultado indica que o eletrodo não modificado (EPC/Kp0) apresenta em média uma I_{pa} $4,53 \mu\text{A}$ maior que o eletrodo modificado. Os cálculos também demonstram que não existem efeitos de interação de segunda ordem, portanto, neste caso pode-se trabalhar em qualquer valor de pH.

Tabela 18 – Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (16% de Pt) na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

	<i>EFEITOS</i>	
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>
ELETRODO	- 4,53	-
pH	- 2,52	-
EL x pH	-	- 1,87
DESVIO DE EFEITO COM 95% DE CONFIANÇA	3,13	

Estes resultados podem ser visualizados na interpretação geométrica da Figura 32. Esta Figura mostra de forma mais clara que as diferenças de valores para o efeito de pH não são expressivos, tendo em vista a pequena diferença de valores existentes entre eles.

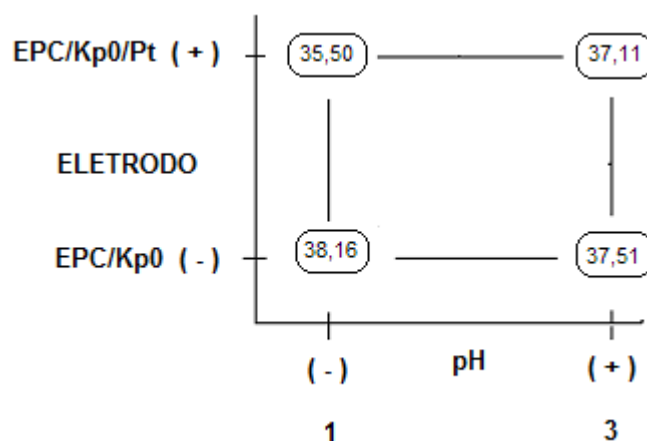


Figura 32 - Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para 37% de Pt.

O voltamograma da Figura 33A mostra um pico de corrente anódica $2,66 \mu\text{A}$ maior para o EPC/Kp0 em relação ao EPC/Kp0/Pt. Já para o voltamograma da Figura 33B este valor é $6,40 \mu\text{A}$ maior. Estes resultados confirmam aqueles já determinados pelos cálculos de otimização.

Figura 33 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para 37% de Pt.

5.1.2.2 ENSAIOS COM pH 3,0 E pH 5,0 COM CONCENTRAÇÃO DE $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Os ensaios para o EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt nos valores de pH 3,0 e 5,0 são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (37% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

<i>ENSAIO</i>	<i>ELETRODO</i>	<i>pH</i>	<i>Ipa₁ (μA)</i>	<i>Ipa₂ (μA)</i>	<i>Ipa_m (μA)</i>
1	-	-	36,37	38,66	37,51
2	+	-	30,28	31,95	31,11
3	-	+	31,75	33,97	32,86
4	+	+	26,41	28,57	27,49

Os resultados dos cálculos para os ensaios efetuados são apresentados na Tabela 20. Nota-se pelos valores encontrados que tanto o efeito do eletrodo quanto o do pH são significativos, pois seus valores são superiores ao valor do desvio de efeito. Os resultados determinados pelos cálculos indicam que o melhor eletrodo é o EPC/Kp0, enquanto que o melhor pH é o 3,0. No entanto, embora os dois parâmetros sejam significativos não existem efeitos de interação entre eles.

Tabela 20 – Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (37% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

	<i>EFEITOS</i>	
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>
ELETRODO	- 5,88	-
pH	- 4,55	-
EL x pH	-	0,51
DESVIO DE EFEITO COM 95% DE CONFIANÇA	2,88	

Os resultados desta otimização são evidenciados pelo sinal (-) para o eletrodo e sinal (-) também para o pH e podem ser visualizados de forma mais clara na Figura 34.

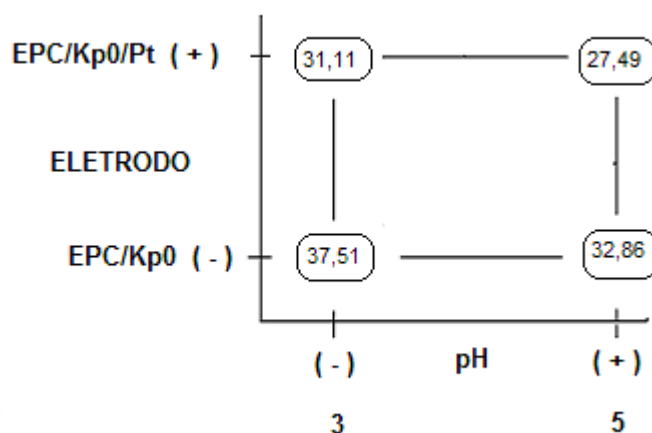


Figura 34 – Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para 37% de Pt

As medidas obtidas por voltametria cíclica e apresentadas na Figura 35 mostram que o EPC/Kp0 apresenta um valor $6,4 \mu\text{A}$ maior que o EPC/Kp0/Pt no pH 3,0 (Figura 35A). Entretanto para pH 5,0 este valor diminui para $5,37 \mu\text{A}$ (Figura 35B) e conseqüentemente pode-se verificar que para valores maiores de pH a diferença na resposta eletroquímica diminui.

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para 37% de Pt.

5.1.3 PLANEJAMENTO FATORIAL DO NEGRO DE FUMO (EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt) COM 49% DE Pt.

5.1.3.1 ENSAIOS COM pH 1,0 E pH 3,0 COM CONCENTRAÇÃO DE $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com 49% de Pt na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e pH 1,0 e 3,0 são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 – Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (49% de Pt) na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0.

ENSAIO	ELETRODO	pH	$I_{pa_1} (\mu\text{A})$	$I_{pa_2} (\mu\text{A})$	$I_{pa_m} (\mu\text{A})$
--------	----------	----	--------------------------	--------------------------	--------------------------

1	-	-	34,26	31,72	32,99
2	+	-	41,94	39,32	41,32
3	-	+	17,44	22,94	20,19
4	+	+	33,18	36,86	35,02

Percebe-se pelos resultados da Tabela 22 que os valores de eletrodo e pH são maiores que o valor do desvio de efeito sendo, portanto significativos. A melhor resposta ocorreu para o eletrodo modificado (EPC/Kp0/Pt) no pH 1,0. Também se nota que não existem efeitos de interação. A melhor interpretação é mostrada pela visualização na Figura 36 e corresponde ao sinal (+) para o eletrodo e (-) para o pH.

Tabela 22 – Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (49% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0.

	<i>EFEITOS</i>	
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>
ELETRODO	11,58	-
pH	- 9,55	-
EL x pH	-	3,25
DESVIO DE EFEITO COM 95% DE CONFIANÇA	5,24	

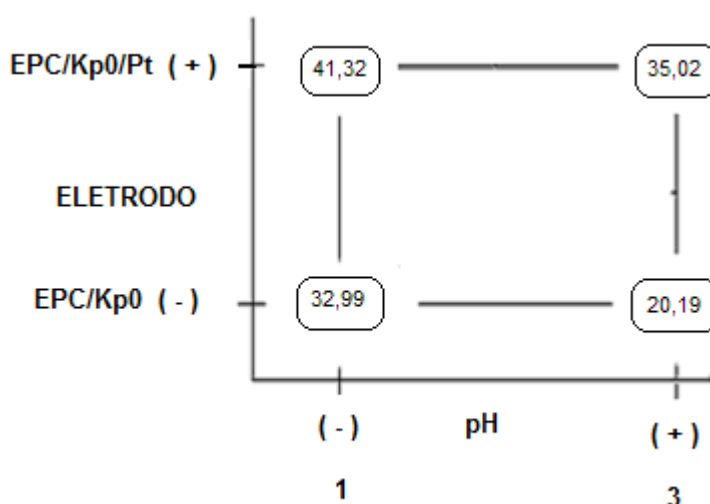


Figura 36 – Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 49% de Pt.

A figura 37 para os voltamogramas destes ensaios deixa claro que as melhores respostas aconteceram para o eletrodo modificado (EPC/Kp0/Pt) em relação ao não modificado (EPC/Kp0). Para o pH= 1,0 a diferença é de 8,33 μA (Figura 37A) e para o pH 3,0 ela é ainda maior (14,83 μA) mostrada na Figura 37B.

Figura 37 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 49% de Pt.

5.1.3.2 ENSAIOS COM pH 3,0 E pH 5,0 COM CONCENTRAÇÃO DE 0,1 mol.L⁻¹.

A Tabela 23 apresenta os ensaios para os eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com concentração de 49% de Pt na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ nos pH 3,0 e 5,0.

Tabela 23 – Ensaios dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (49% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

<i>ENSAIO</i>	<i>ELETRODO</i>	<i>pH</i>	<i>Ipa₁ (μA)</i>	<i>Ipa₂ (μA)</i>	<i>Ipa_m (μA)</i>
1	-	-	17,44	22,94	20,19
2	+	-	33,18	36,86	35,02
3	-	+	10,61	12,98	11,79
4	+	+	22,94	29,82	26,38

Também nestas condições os valores encontrados para eletrodo e pH são maiores que o valor do desvio de efeito e, portanto são significativos como pode ser observado na Tabela 24. Novamente o eletrodo modificado (EPC/Kp0/Pt) apresentou maior resposta que o não modificado (EPC/Kp0). No caso do pH, a melhor condição foi obtida empregando-se o pH 3,0, confirmando mais uma vez que o aumento do pH diminui a resposta eletroquímica. Assim como nos demais estudos não existem efeitos de interação.

Tabela 24 – Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (49% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

	<i>EFEITOS</i>	
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>
ELETRODO	14,71	-
pH	- 8,52	-
EL x pH	-	- 0,12
DESVIO DE EFEITO COM 95% DE CONFIANÇA	6,80	

Os resultados calculados podem ser confirmados pela interpretação geométrica representada na Figura 38 e indicados pelo sinal (+) para o eletrodo e (-) para o pH.

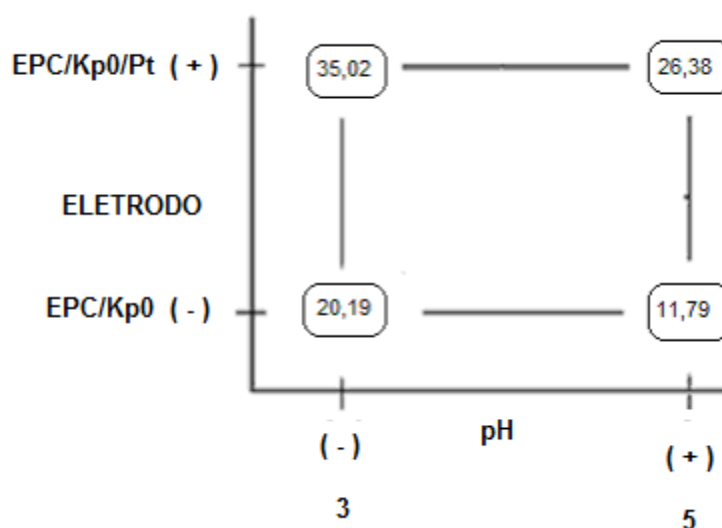


Figura 38 – Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para 49% de Pt.

Percebem-se pelos voltamogramas mostrados na Figura 39 que o eletrodo modificado apresentou melhores respostas na comparação com o não modificado. A diferença foi de $14,83 \mu\text{A}$ (Figura 39A) no pH 3,0 e $14,59 \mu\text{A}$ (Figura 39B) no pH 5,0.

Figura 39 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Kp0 e Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para 49% de Pt.

5.1.4 PLANEJAMENTO FATORIAL DO NEGRO DE FUMO (EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt) COM 58% DE Pt.

5.1.4.1 ENSAIOS COM pH 1,0 E pH 3,0 COM CONCENTRAÇÃO DE 0,1 mol.L⁻¹.

Ensaios dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com 58% de Pt na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ nos pH 1,0 e 3,0 são mostrados na Tabela 25.

Tabela 25 – Ensaios dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (58% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0.

<i>ENSAIO</i>	<i>ELETRODO</i>	<i>pH</i>	<i>Ipa₁ (μA)</i>	<i>Ipa₂ (μA)</i>	<i>Ipa_m(μA)</i>
1	-	-	38,02	41,88	39,95
2	+	-	42,28	44,30	43,29
3	-	+	35,44	39,06	37,25
4	+	+	31,38	32,22	31,80

Nota-se pelos resultados da Tabela 26 que com 95% de confiança é possível afirmar que existe um efeito de interação de segunda ordem significativo. Isso indica que os efeitos de pH e eletrodo não podem ser interpretados separadamente, como estava sendo realizado nos estudos anteriores. Esta interação pode ser melhor visualizada através da Figura 40. Se não houvesse interação entre as variáveis estudadas, as diferenças no valor de Ipa quando se modifica o pH de 1,0 para 3,0 seriam praticamente iguais empregando-se EPC/Kp0 ou EPC/Kp0/Pt, o que não acontece neste caso. É possível observar que a mudança no valor do pH afeta mais a resposta do eletrodo modificado (-11,49 μA) do que o não modificado (-2,70 μA). Assim, o estudo em questão mostra que as melhores condições para obtenção da maior Ipa é obtida empregando-se o pH 1,0 associado ao eletrodo modificado.

Tabela 26 – Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (58% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0.

	<i>EFEITOS</i>	
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>
ELETRODO	-1,05	-
pH	-7,09	-
EL x pH	-	-4,40
DESVIO DE EFEITO COM 95% DE CONFIANÇA	3,96	

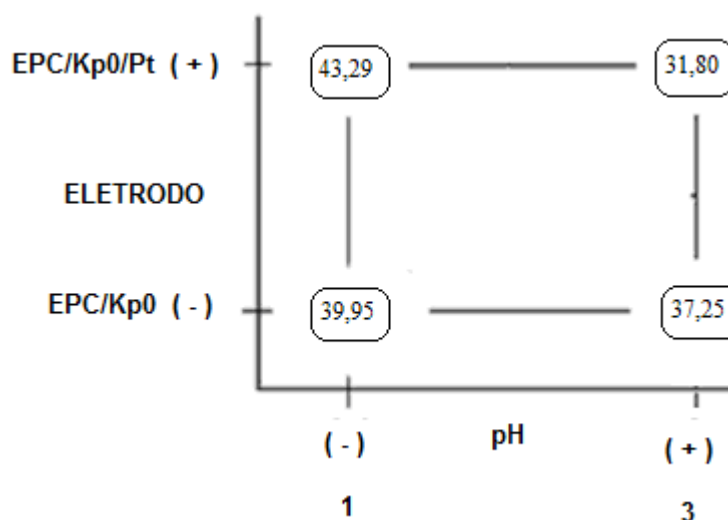


Figura 40 – Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para 58% de Pt.

Os voltamogramas representados na Figura 41 mostram que existe uma pequena diferença entre as correntes de pico anódica dos eletrodos não modificados (EPC/Kp0) e modificados (EPC/Kp0/Pt).

Figura 41 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 1,0 e 3,0 na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para 58% de Pt.

5.1.4.2 ENSAIOS COM pH 3,0 E pH 5,0 COM CONCENTRAÇÃO DE $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com 58% de Pt na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 nos pH 3,0 e 5,0 são mostrados na Tabela 27.

Tabela 27 – Ensaios dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (58% de Pt) nas concentrações de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

<i>ENSAIO</i>	<i>ELETRODO</i>	<i>pH</i>	<i>Ipa₁ (μA)</i>	<i>Ipa₂ (μA)</i>	<i>Ipa_m(μA)</i>
1	-	-	35,44	39,06	37,25
2	+	-	31,38	32,22	31,80
3	-	+	28,99	27,19	28,09
4	+	+	29,45	31,03	30,24

A exemplo do que acontece no estudo anterior um efeito de interação também foi observado (Tabela 28). Mas neste caso, a mudança no valor do pH afeta mais a resposta do eletrodo não modificado (-9,16 μA) do que o modificado (-1,56 μA). Assim, o estudo em questão mostra que as melhores condições para obtenção da maior Ipa é obtida empregando-se o pH 3,0 associado ao eletrodo não modificado (Figura 42).

Tabela 28 – Cálculos dos efeitos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt (58% de Pt) na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

	<i>EFEITOS</i>	
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>
ELETRODO	-1,65	-
pH	-5,36	-
EL x pH	-	3,8
DESVIO DE EFEITO COM 95% DE CONFIANÇA	3,03	

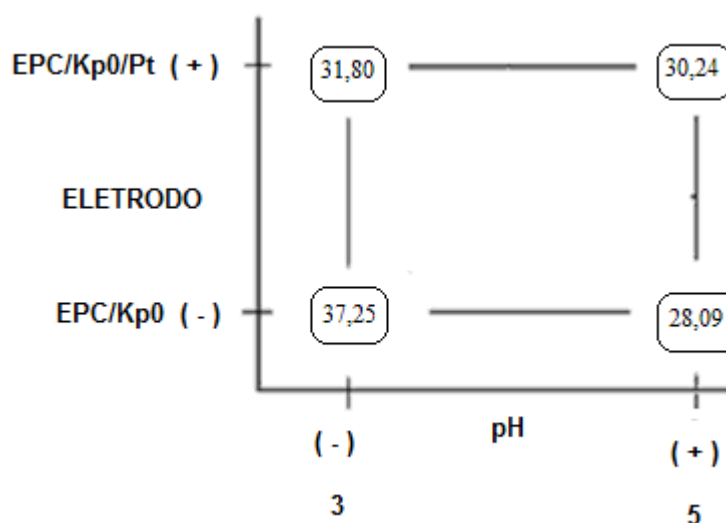


Figura 42 – Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para 58% de Pt.

As medidas de voltametria cíclica (Figura 43) também mostram que existe uma pequena diferença entre os dois eletrodos. No pH 3,0 a melhor resposta é do eletrodo não modificado (EPC/Kp0), enquanto que no pH 5,0 é do eletrodo modificado (EPC/Kp0/Pt) e consequentemente não permitiram a escolha do melhor eletrodo de trabalho.

Figura 43 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt em pH 3,0 e 5,0 na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 a 30 mV.s^{-1} , vs. Ag/AgCl para 58% de Pt.

Os resultados dos planejamentos fatoriais realizados para o negro de fumo (Kp0) indicaram que para as concentrações de 16% e 49% de Pt as melhores respostas encontradas foram para o eletrodo modificado. No entanto, para a concentração de 37% de Pt melhores respostas foram obtidas empregando-se o eletrodo não modificado. Já para a concentração de 58% de Pt as Ipa são dependentes da interação eletrodo vs. pH. Portanto, em determinadas condições o eletrodo modificado apresentou melhor resposta e em outras condições as melhores respostas foram para o eletrodo não modificado ou então o efeito do eletrodo depende do pH.

5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL DO NEGRO DE FUMO MODIFICADO COM PANI (EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt)

5.2.1 PLANEJAMENTO FATORIAL DO NEGRO DE FUMO MODIFICADO COM PANI (EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt) COM 16% DE Pt.

5.2.1.1 ENSAIOS COM pH 1,0 E pH 3,0 COM CONCENTRAÇÕES DE 0,1 mol.L⁻¹ E 0,5 mol.L⁻¹.

Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt com concentração de 16% de Pt nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ 0,1 nos pH 1,0 e 3,0 são mostrados na Tabela 29.

Tabela 29 – Ensaio dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0.

<i>ENSAIO</i>	<i>ELETRODO</i>	<i>pH</i>	<i>[]</i>	<i>Ipa₁ (μA)</i>	<i>Ipa₂ (μA)</i>	<i>Ipa_m (μA)</i>
1	-	-	-	65,19	51,21	58,20
2	+	-	-	61,44	-	61,44
3	-	+	-	32,89	38,15	35,52
4	+	+	-	46,86	-	46,86
5	-	-	+	41,78	-	41,78
6	+	-	+	56,04	61,93	58,98
7	-	+	+	58,39	-	58,39
8	+	+	+	71,00	70,65	70,82

Os cálculos apresentados na Tabela 30 mostram que são significativos os efeitos principais de eletrodo e concentração, e uma interação de segunda ordem (pH x CONC). Como o efeito do eletrodo é o único que aparece independente, é possível afirmar

que há um ganho médio de I_{pa} de 13,38 μA quando se utiliza o eletrodo modificado (EPC/Kp20/Pt). Já no caso do efeito de interação pH x CONC, é possível afirmar que na concentração menor de eletrólito, o aumento no valor do pH diminui a I_{pa} , enquanto um efeito contrário é observado na concentração maior de eletrólito. Outra importante observação está relacionada ao grande valor de desvio experimental obtido para este estudo (4,08), o que gerou um desvio do efeito também elevado.

Tabela 30 – Efeitos calculados para os eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0.

	<i>EFEITOS</i>		
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>	<i>3ª ORDEM</i>
ELETRODO	13,38	-	-
pH	- 3,27	-	-
CONCENTRAÇÃO	10,67	-	-
EL x pH	-	6,30	-
EL x CONC.	-	4,51	-
pH x CONC.	-	16,70	-
EL x pH x CONC.			-3,95
DESVIO DE EFEITO COM CONFIANÇA DE 95%	9,41		

A interpretação geométrica da Figura 44 mostra de maneira mais visual os resultados descritos acima e confirma que a melhor resposta (70,82 μA) está de acordo com a determinação realizada pelo planejamento e corresponde ao sinal (+) para o eletrodo e ao sinal (+) para a concentração.

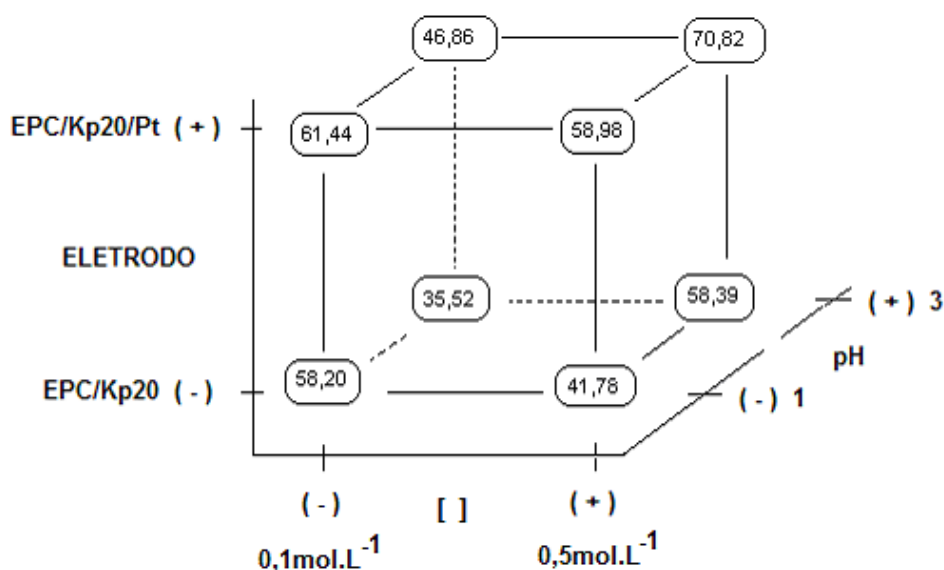


Figura 44 – Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

Os voltamogramas da Figura 45 mostram que as maiores correntes de pico ocorrem para os eletrodos modificados (EPC/Kp20/Pt), conforme determinado pelo planejamento fatorial realizado. A maior diferença na resposta (20,15 µA) ocorreu no pH 1,0 e concentração 0,5 mol.L⁻¹ (Figura 46B) e a menor (10,23 µA) ocorreu no pH 1,0 e concentração 0,1 mol.L⁻¹ (Figura 46A).

:

Figura 45 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

5.2.1.2 ENSAIOS COM pH 3,0 E pH 5,0 COM CONCENTRAÇÕES DE 0,5 mol.L⁻¹ E 1,0 mol.L⁻¹.

A tabela 31 apresenta os ensaios dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt com concentração de 16% de Pt nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ nos pH 3,0 e 5,0

Tabela 31 – Ensaios dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

<i>ENSAIO</i>	<i>ELETRODO</i>	<i>pH</i>	<i>[]</i>	<i>Ipa₁ (μA)</i>	<i>Ipa₂ (μA)</i>	<i>Ipa_m (μA)</i>
1	-	-	-	63,20	53,30	58,25
2	+	-	-	46,32	-	46,32
3	-	+	-	66,13	68,29	67,21
4	+	+	-	45,09	-	45,09
5	-	-	+	60,25	-	60,25
6	+	-	+	42,98	39,13	41,05
7	-	+	+	30,05	-	30,05
8	+	+	+	33,06	35,06	34,06

Nota-se pelos resultados obtidos e mostrados na Tabela 32 que são significativos os efeitos principais de eletrodo e concentração, secundários de pH x CONC e terceira ordem (EL x pH x CONC). Como todas as variáveis estão envolvidas nos efeitos de interação, as correntes de pico anódica são dependentes das condições (níveis) das variáveis estudadas. Ou seja, os resultados não podem ser interpretados de maneira individual.

Tabela 32 – Efeitos calculados para os eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

	<i>EFEITOS</i>		
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>	<i>3ª ORDEM</i>
ELETRODO	-16,60	-	-
pH	- 4,58	-	-
CONCENTRAÇÃO	-16,90	-	-
EL x pH	-	-0,49	-
EL x CONC.	-	4,72	-
pH x CONC.	-	-10,15	-
EL x pH x CONC.			5,89
DESVIO DE EFEITO COM CONFIANÇA DE 95%	5,18		

As melhores respostas dos cálculos podem ser mais bem visualizadas pela interpretação geométrica da Figura 46 e são indicadas pelos sinais (-, - e +), respectivamente para o eletrodo, concentração e pH.

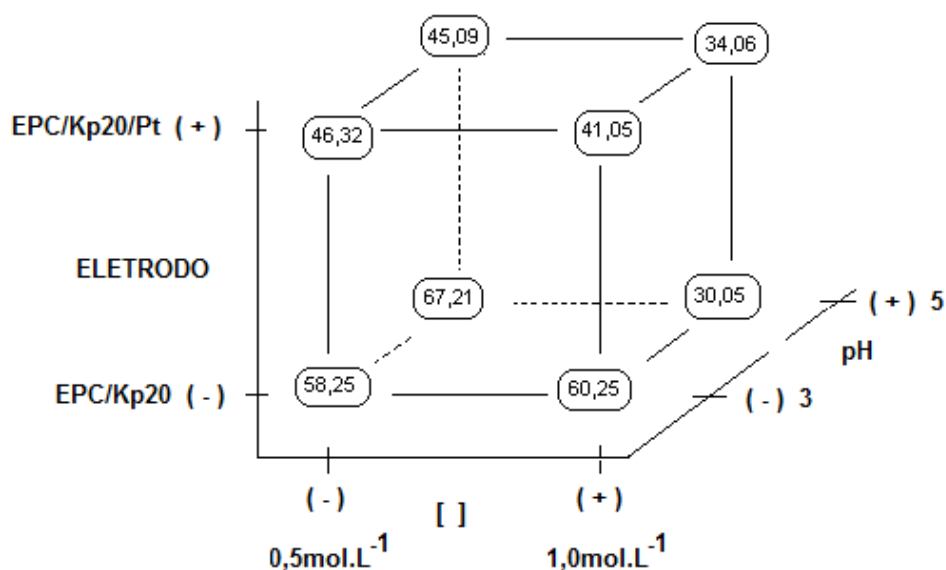


Figura 46 - Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

Percebe-se claramente pelos voltamogramas mostrados na Figura 47 que o eletrodo não modificado (EPC/Kp20) apresentou as melhores respostas em todas as condições de pH e concentrações do eletrólito analisadas ao contrário do planejamento anterior (pH 1,0 e 3,0 e concentração 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹) onde as melhores respostas foram para o eletrodo modificado (EPC/Kp20/Pt). A maior corrente de pico (Figura 47C) deste estudo ocorreu no pH 5,0 e concentração 0,5 mol.L⁻¹ e a menor (Figura 47D) no pH 5,0 e concentração 1,0 mol.L⁻¹.

⋮

Figura 47 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

Os resultados dos dois conjuntos de ensaios para os materiais da PANI EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt deixam claro que as respostas dos eletrodos dependem das condições experimentais. Em valores menores de pH e concentração o melhor eletrodo foi o modificado (EPC/Kp20/Pt), enquanto que nos valores maiores a melhor resposta foi dada pelo eletrodo não modificado (EPC/Kp20).

5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL DO NEGRO DE FUMO MODIFICADO COM POLIPIRROL (EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt)

5.3.1 PLANEJAMENTO FATORIAL DO NEGRO DE FUMO MODIFICADO COM POLIPIRROL (EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt) COM 16% DE Pt.

5.3.1.1 ENSAIOS COM pH 1,0 E pH 3,0 COM CONCENTRAÇÕES DE 0,1 mol.L⁻¹ E 0,5 mol.L⁻¹.

A tabela 33 mostra os ensaios dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt com 16% de Pt nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ nos pH 1,0 e 3,0.

Tabela 33 – Ensaios dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0.

<i>ENSAIO</i>	<i>ELETRODO</i>	<i>pH</i>	<i>[]</i>	<i>Ipa₁ (μA)</i>	<i>Ipa₂ (μA)</i>	<i>Ipa_m (μA)</i>
---------------	-----------------	-----------	------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

1	-	-	-	61,11	66,60	63,85
2	+	-	-	53,63	-	53,63
3	-	+	-	58,50	68,08	63,29
4	+	+	-	45,01	-	45,01
5	-	-	+	53,19	-	53,19
6	+	-	+	48,07	49,08	48,57
7	-	+	+	40,91	-	40,91
8	+	+	+	48,75	41,18	44,96

Os resultados apresentados na Tabela 34 mostram que são significativos os efeitos principais de eletrodo e concentração. Os cálculos indicam que o melhor eletrodo é o não modificado (EPC/Kpy20) e a melhor concentração do eletrólito é 0,1 mol.L⁻¹. Além disso, os cálculos mostram que não existem efeitos de interação entre os parâmetros analisados.

Tabela 34– Efeitos calculados para os eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 1,0 e 3,0.

	<i>EFEITOS</i>		
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>	<i>3ª ORDEM</i>
ELETRODO	-10,44	-	-
pH	- 4,87	-	-
CONCENTRAÇÃO	-11,95	-	-
EL x pH	-	-0,40	-
EL x CONC.	-	4,99	-
pH x CONC.	-	-1,62	-
EL x pH x CONC.			2,09
DESVIO DE EFEITO COM CONFIANÇA DE 95%	6,29		

A Figura 48 mostra que o melhor resultado foi obtido nas condições que correspondem ao sinal (-) para o eletrodo e sinal (-) para o pH, cuja corrente de pico anódica média é de 63,57 μ A.

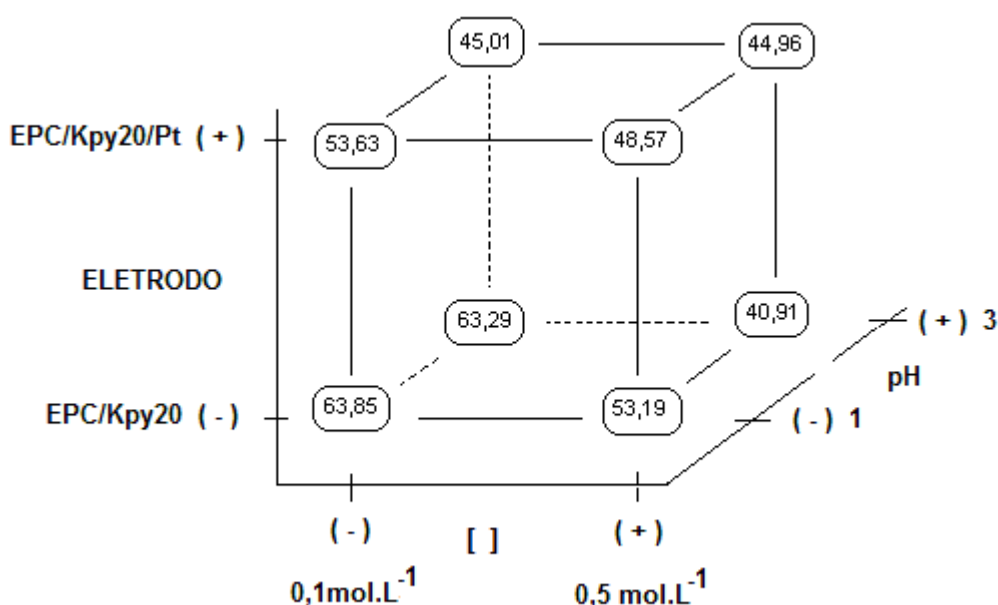


Figura 48 – Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

Os voltamogramas da Figura 49 mostram que somente no pH 3,0 e concentração 0,5 mol.L⁻¹ o eletrodo modificado (EPC/Kpy20/Pt) apresentou melhor resposta. As outras condições foram todas favoráveis ao eletrodo não modificado (EPC/Kpy20).

∴

Figura 49 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt em pH 1,0 e 3,0 nas concentrações 0,1 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

5.3.1.2 ENSAIOS COM pH 3,0 E pH 5,0 COM CONCENTRAÇÕES DE 0,5 mol.L⁻¹ E 1,0 mol.L⁻¹.

Ensaio dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt são mostrados na Tabela 35. As medidas eletroquímicas para os eletrodos não modificados e modificados com 16% de Pt foram investigados nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ nos pH 3,0 e 5,0.

Tabela 35 – Ensaio dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

<i>ENSAIO</i>	<i>ELETRODO</i>	<i>pH</i>	<i>[]</i>	<i>Ipa₁ (μA)</i>	<i>Ipa₂ (μA)</i>	<i>Ipa_m (μA)</i>
1	-	-	-	74,69	61,20	67,97
2	+	-	-	47,36	-	47,36
3	-	+	-	53,62	41,44	47,53
4	+	+	-	37,87	-	37,87
5	-	-	+	66,86	-	66,86
6	+	-	+	43,09	44,40	43,74
7	-	+	+	51,72	-	51,72
8	+	+	+	39,00	37,87	38,43

Os cálculos apresentados na Tabela 36 demonstram que são significativos os efeitos principais de eletrodo e pH. Neste conjunto de ensaios fica evidente que a melhor resposta acontece para o eletrodo não modificado (EPC/Kpy20) no pH 3,0. Observa-se também que não existem efeitos de interação.

Tabela 36 – Efeitos calculados para os eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt (16% de Pt) nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl nos pH 3,0 e 5,0.

	<i>EFEITOS</i>		
	<i>PRINCIPAL</i>	<i>2ª ORDEM</i>	<i>3ª ORDEM</i>
ELETRODO	-16,65	-	-
pH	- 12,68	-	-
CONCENTRAÇÃO	-5,54	-	-
EL x pH	-	5,97	-
EL x CONC.	-	-1,54	-
pH x CONC.	-	4,09	-
EL x pH x CONC.			-4,47
DESVIO DE EFEITO COM CONFIANÇA DE 95%	8,57		

A interpretação geométrica ilustra pela Figura 50 mostra que as melhores respostas são indicadas pelos sinais (- e -), tanto para o eletrodo, quanto para o pH.

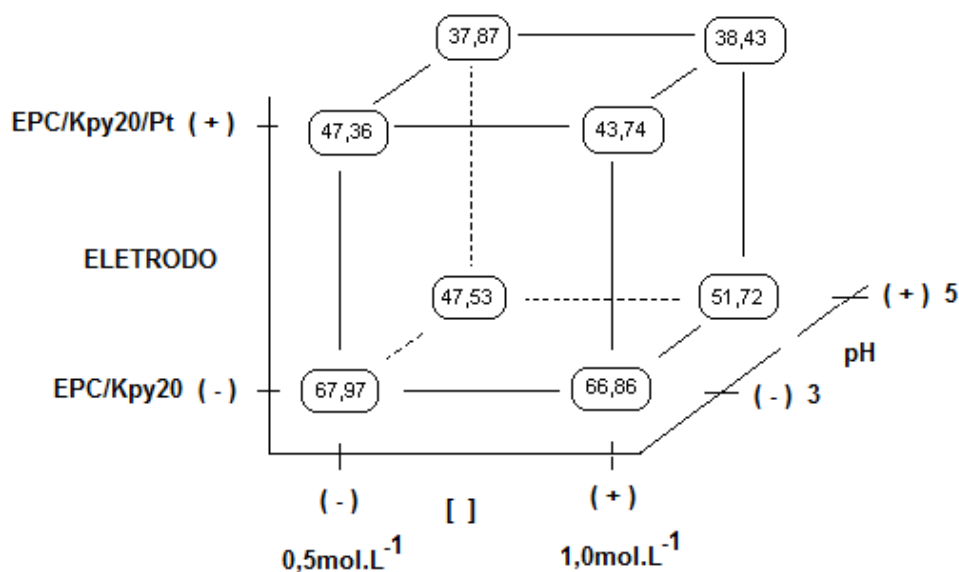


Figura 50 - Interpretação geométrica dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

A Figura 51 mostra que em todas as medidas de voltametria cíclica para as condições dos ensaios realizados as melhores respostas foram para o eletrodo não modificado (EPC/Kpy20).

Pode-se perceber pelo estudo realizado com o negro de fumo modificado com polipirrol (Kpy20) que somente no pH 3,0 e concentração 0,5 mol.L⁻¹ a melhor resposta foi favorável ao eletrodo modificado (EPC/Kpy20/Pt). Nas outras condições as melhores respostas foram para o material não modificado (EPC/Kpy20).

Portanto, assim como nos ensaios realizados para as amostras de Kp0, Kp0/Pt e Kp20, Kp20/Pt, fica claro que as respostas dos eletrodos dependem das condições de análise. Isto significa que para cada condição, a melhor resposta ocorre para um eletrodo diferente.

-
..

Figura 51 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kpy20 e EPC/Kpy20/Pt em pH 3,0 e 5,0 nas concentrações 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para 16% de Pt.

5.4 ESTUDO DE ESTABILIDADE E REPRODUTIBILIDADE DOS ELETRODOS

Para avaliar a estabilidade e reprodutibilidade dos eletrodos desenvolveu-se um estudo com cinco adições sucessivas de dopamina com concentrações variando entre $5,0 \cdot 10^{-5}$ e $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em quatro datas diferentes. Os eletrodos de EPC/Kp0, EPC/Kp0/Pt 16%, EPC/Kp0/Pt 49%, EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt 16% de Pt foram escolhidos por terem apresentado as melhores respostas eletroquímicas para oxidação de dopamina além de apresentar maior área de platina disponível. O parâmetro utilizado como resposta eletroquímica do estudo foi a sensibilidade dos eletrodos. Os resultados são apresentados na Tabela 37. Pode-se perceber ao analisar a tabela que se descartarmos as adições realizadas em 02/10/2007 para os eletrodos de EPC/Kp0/Pt 16% e EPC/Kp0/Pt 49% de Pt verifica-se um aumento da sensibilidade. Este descarte pode ser atribuído à falta de estabilidade dos eletrodos no primeiro conjunto de medidas. Para o eletrodo de EPC/Kp20/Pt 16% de Pt, ao contrário, verificou-se um decréscimo nos valores das medidas indicando diminuição da sensibilidade. Já os eletrodos de EPC/Kp0, Kp20, ou seja, os não modificados com platina mostraram uma oscilação nos valores das medidas, caracterizando ausência de estabilidade durante o estudo realizado. Devido ao fato dos polímeros utilizados neste trabalho serem condutores, esperava-se que os eletrodos produzidos com os mesmos apresentassem melhores respostas eletroquímicas, no entanto, os resultados mostram que os mesmos não aumentaram a sensibilidade dos eletrodos, conforme esperado.

Tabela 37 – Sensibilidade dos eletrodos de EPC/Kp0, EPC/Kp0/Pt 16% de Pt EPC/Kp0/Pt 49% de Pt, EPC/Kp20 e EPC/Kp20/Pt em Na₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs. Ag/AgCl para adições de dopamina entre $5,0 \cdot 10^{-5}$ e $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em quatro datas diferentes.

<i>ELETRODO</i>	<i>DATAS</i>	<i>SENSIBILIDADE (A.mol.L⁻¹)</i>
Kp0	02/10/2007	59810
Kp0	24/10/2007	59810
Kp0	05/11/2007	67398
Kp0	27/11/2007	30206
Kp0/Pt com 16% de Pt	02/10/2007	96238
Kp0/Pt com 16% de Pt	24/10/2007	67732
Kp0/Pt com 16% de Pt	05/11/2007	73408
Kp0/Pt com 16% de Pt	27/11/2007	80686
Kp0/Pt com 49% de Pt	02/10/2007	87368
Kp0/Pt com 49% de Pt 1	24/10/2007	50766
Kp0/Pt com 49% de Pt	05/11/2007	53094
Kp0/Pt com 49% de Pt	27/11/2007	57840
Kp20	02/10/2007	11444
Kp20	24/10/2007	96622
Kp20	05/11/2007	121282

Kp20	27/11/2007	117236
Kp20/Pt com 16% de Pt	02/10/2007	146546
Kp20/Pt com 16% de Pt	24/10/2007	46600
Kp20/Pt com 16% de Pt	05/11/2007	43430
Kp20/Pt com 16% de Pt	27/11/2007	27810

Os gráficos das regressões lineares dos eletrodos de EPC/Kp0/Pt 16% e EPC/Kp0/Pt 49% de Pt apresentados na Figura 52 ilustram as conclusões obtidas a partir da análise da Tabela 37.

..

Figura52 – Regressões lineares dos eletrodos de EPC/Kp0/Pt 16% de Pt e EPC/Kp0/Pt 49% para as medidas realizadas com adições de Dopamina.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO PARA O METANOL

Um estudo dos eletrodos não modificados (EPC/Kp0; EPC/Kp20 e EPC/Kpy20) e modificados com partículas metálicas (EPC/Kp0/Pt; EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt), utilizando uma solução suporte de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foi desenvolvido para a oxidação de metanol. As concentrações de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ do metanol foram empregadas para verificar qual o melhor eletrodo, vislumbrando a aplicação em células de combustível. Uma melhor definição do pico de oxidação e uma maior corrente de pico foram consideradas como resposta eletroquímica.

6.1 PARA O METANOL

A Figura 53A mostra o eletrodo de Kp0 sem modificação com platina (EPC/Kp0) sem a presença do metanol (branco), enquanto que a Figura 53B mostra o mesmo eletrodo na presença de $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de metanol. Pode-se inicialmente perceber que nas duas situações o perfil dos eletrodos é muito semelhante. Nota-se apenas um aumento na corrente faradaica no extremo positivo do eletrodo com metanol (53B), ou seja, na região de oxidação do oxigênio.

-

Figura 53 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0 sem a presença de metanol (A) e na presença de $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de metanol em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a 30 mV.s^{-1} , vs. H^+/H_2 .

O comportamento dos eletrodos de EPC/Kp0/Pt nas diferentes cargas de Pt e diferentes concentrações de metanol é mostrado na Figura 54. Percebe-se que para todos os eletrodos, as correntes de picos de oxidação estão compreendidas entre $0,4$ e $0,7 \text{ V}$ para o primeiro processo de oxidação (varredura de potencial no sentido anódico) entre $0,2$ e $0,6 \text{ V}$ para o segundo processo de oxidação (varredura de potencial no sentido catódico) e que os mesmos aumentaram à medida que a concentração de metanol também aumentou. Deve-se destacar também que os mesmos foram se deslocando para valores mais positivos com o aumento na concentração do metanol. É importante ainda destacar que na carga de 16% de platina os picos se mostraram mais acentuados e definidos e que o perfil para os eletrodos com 49% de Pt e 58% de Pt se comportaram de maneira muito semelhante. Este

comportamento foi atribuído ao fato dos eletrodos apresentarem a mesma concentração de Pt incorporada, conforme determinado pelas medidas de EDX.

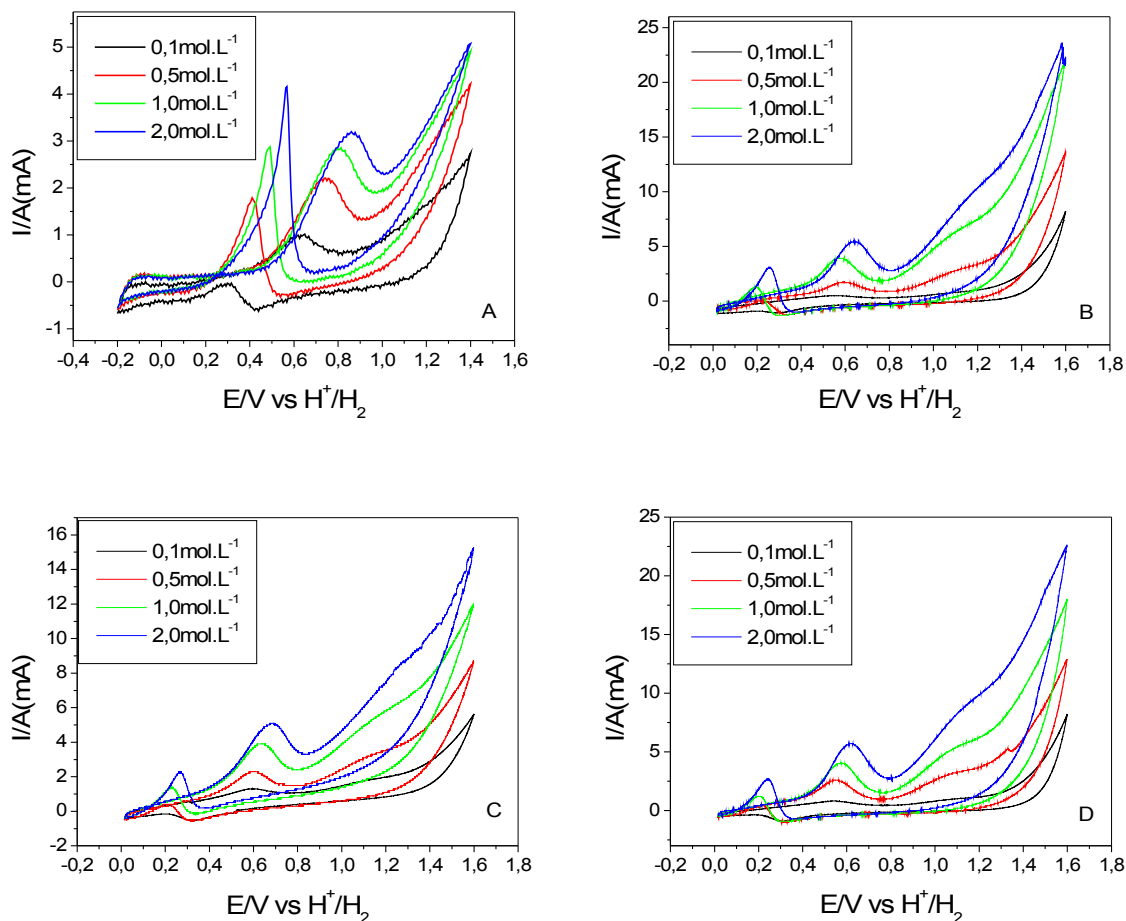
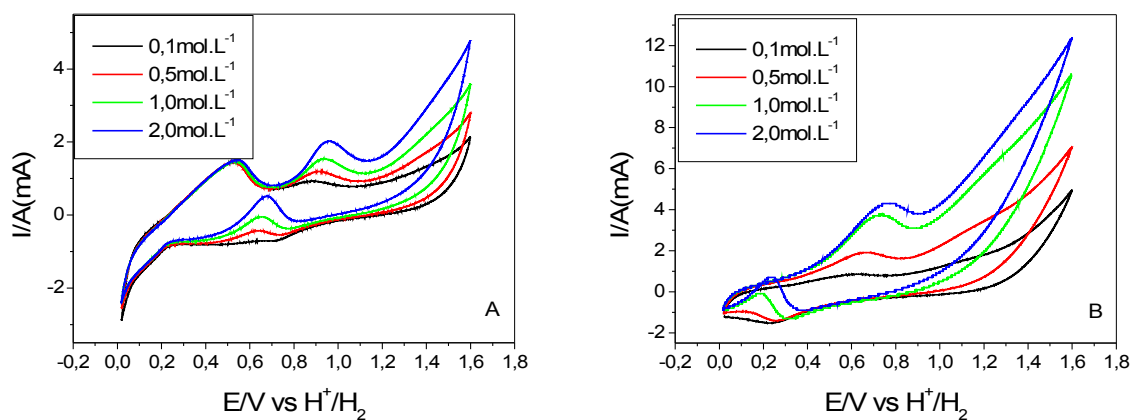


Figura 54 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0.Pt nas concentrações de (A) 16% de Pt, (B) 37% de Pt, (C) 49% de Pt e (D) 58% de Pt para as concentrações de metanol de 0,1mol.L⁻¹, 0,5 mol.L⁻¹, 1,0 mol.L⁻¹ e 2,0 mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs. H⁺/H₂.

Os voltamogramas cíclicos da Figura 55 apresentam o comportamento eletroquímico dos eletrodos de EPC/Kp20/Pt com cargas de 16%, 37% e 58% de Pt para as concentrações de metanol entre 0,1 e 2,0 mol.L⁻¹. Nota-se inicialmente que o eletrodo com 37% de Pt (Figura 55B) apresenta um perfil muito resistivo e com apenas um pico de oxidação anódico em aproximadamente 0,7 V e que nos eletrodos com 16% de Pt (Figura 55A) e 58% de Pt (Figura 55C) existem dois picos, um próximo de 0,5 V e o outro próximo de 0,9 V. O primeiro é atribuído a PANI, pois esteve presente também quando as medidas foram efetuadas apenas com eletrólito suporte (branco, apresentado na Figura 56), enquanto o segundo corresponde à oxidação de metanol. Esses picos se mostraram semelhantes, mas, no entanto o primeiro (56A) apresentou-se mais acentuado para a o eletrodo com 16% de Pt em todas as concentrações de metanol. Este fato foi atribuído a menor concentração de Pt

incorporada no material acentuando desta forma o processo redox para a polianilina, enquanto que nos demais eletrodos, como pode ser observado na Figura com 58% de Pt (56B) este processo diminui devido a maior concentração de Pt.

Da mesma forma que os eletrodos de EPC/KP0/Pt, nos eletrodos de EPC/Kp20/Pt também houve um deslocamento de pico de oxidação para valores mais positivos à medida que ocorreu o aumento da concentração de metanol.



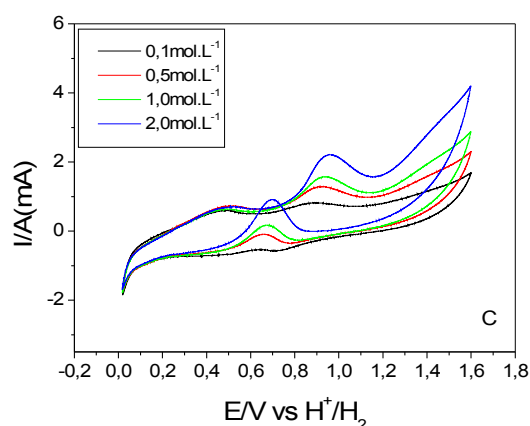


Figura 55 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp20.Pt nas concentrações de (A) 16% de Pt, (B) 37% de Pt, e (C) 58% de Pt para as concentrações de metanol de 0,1 mol.L⁻¹, 0,5 mol.L⁻¹, 1,0 mol.L⁻¹ e 2,0 mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs. H⁺/H₂.

-

Figura 56 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (A) EPC/Kp20.Pt com 16% de Pt e (B) EPC/Kp20.Pt 58% de Pt (brancos) em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs. H⁺/H₂.

Da mesma forma que os eletrodos de EPC/Kp0/pt e EPC/Kp20/Pt, os eletrodos de EPC/Kpy20/Pt mostrados na Figura 57 apresentaram aumento nos picos de oxidação para os eletrodos de 16% (Figura 57A) e 37% (Figura 57B) quando as concentrações de metanol foram aumentadas de 0,1 para 2,0 mol.L⁻¹. A Figura 57C mostra que para o eletrodo com carga de 58% de Pt não ocorrem processos faradaicos de oxidação de metanol, tanto na varredura anódica quanto na catódica devido a baixíssima concentração de Pt incorporada (0,1%), conforme já determinado por medidas de EDX. Neste caso, nota-se apenas um aumento das correntes capacitivas e também nas correntes de pico na região atribuída ao polipirrol. Entretanto, chama à atenção nestes voltamogramas a região de oxidação e redução do polipirrol na faixa de potenciais de 0,01 a 0,30 V vs H⁺/H₂, que pode ser confirmada pelas varreduras voltamétricas realizadas sem adição de metanol, ou seja, apenas na presença do eletrólito suporte (branco), conforme Figura 58.

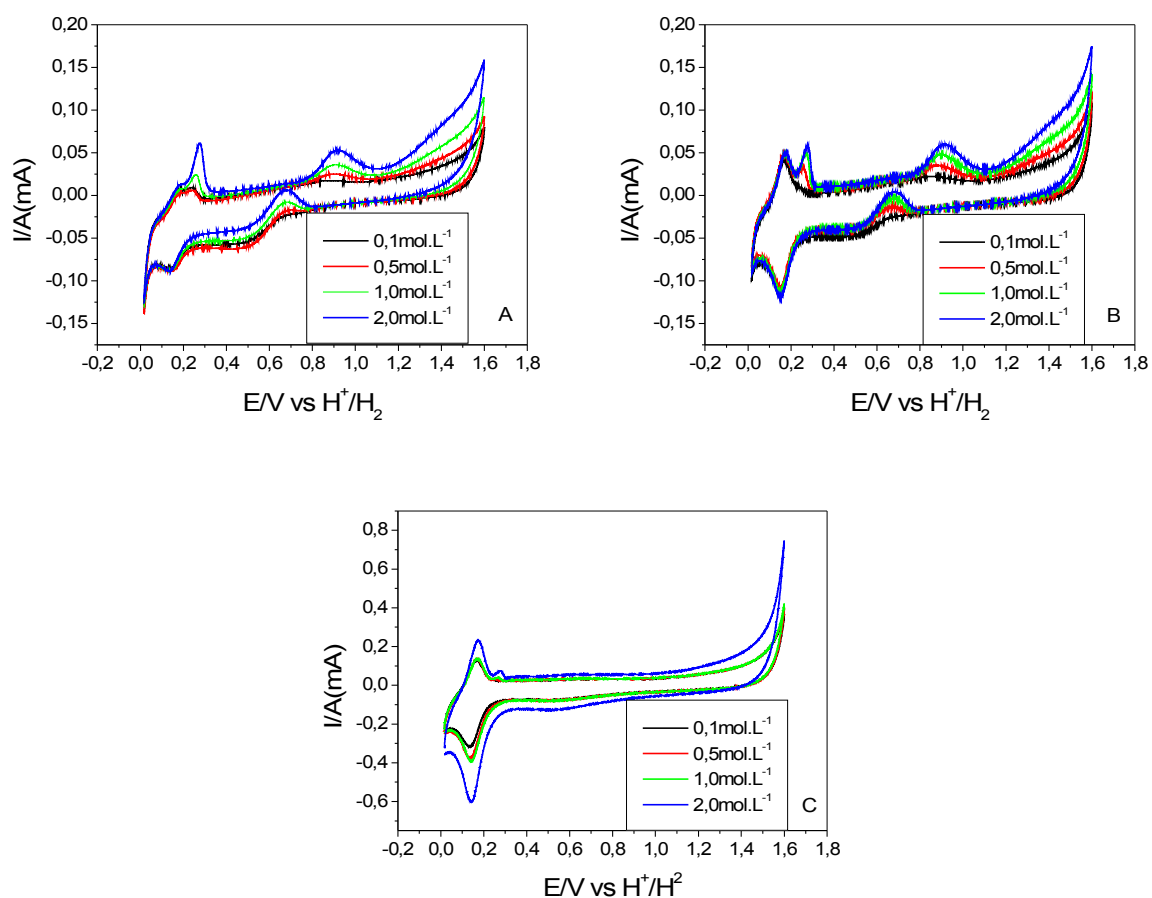


Figura 57 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kpy20.Pt com carga de (A) 16% de Pt, (B) 37% de Pt, e (C) 58% de Pt para as concentrações de metanol de 0,1 mol.L⁻¹, 0,5 mol.L⁻¹, 1,0 mol.L⁻¹ e 2,0 mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs H⁺/H₂.

Figura 58 – Voltamograma cíclico do eletrodo de EPC/Kpy20 (branco) em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs H⁺/H₂.

As figuras 59, 60 e 61 mostram um estudo comparativo entre os eletrodos de Pt lisa e eletrodos modificados com 16%, 37% e 58% de Pt para todas as concentrações de metanol investigadas. Pela observação destes gráficos constata-se que os eletrodos de EPC/Kp0/Pt e EPC/Kp20/Pt apresentaram maiores valores de corrente de pico de oxidação que a platina lisa em todas as medidas voltamétricas realizadas. Já o eletrodo de EPC/Kpy20/Pt, embora tenha oxidado o metanol nas concentrações de 16% e 37% de Pt, apresentou correntes de picos de oxidação menores que a platina em todas as situações investigadas.

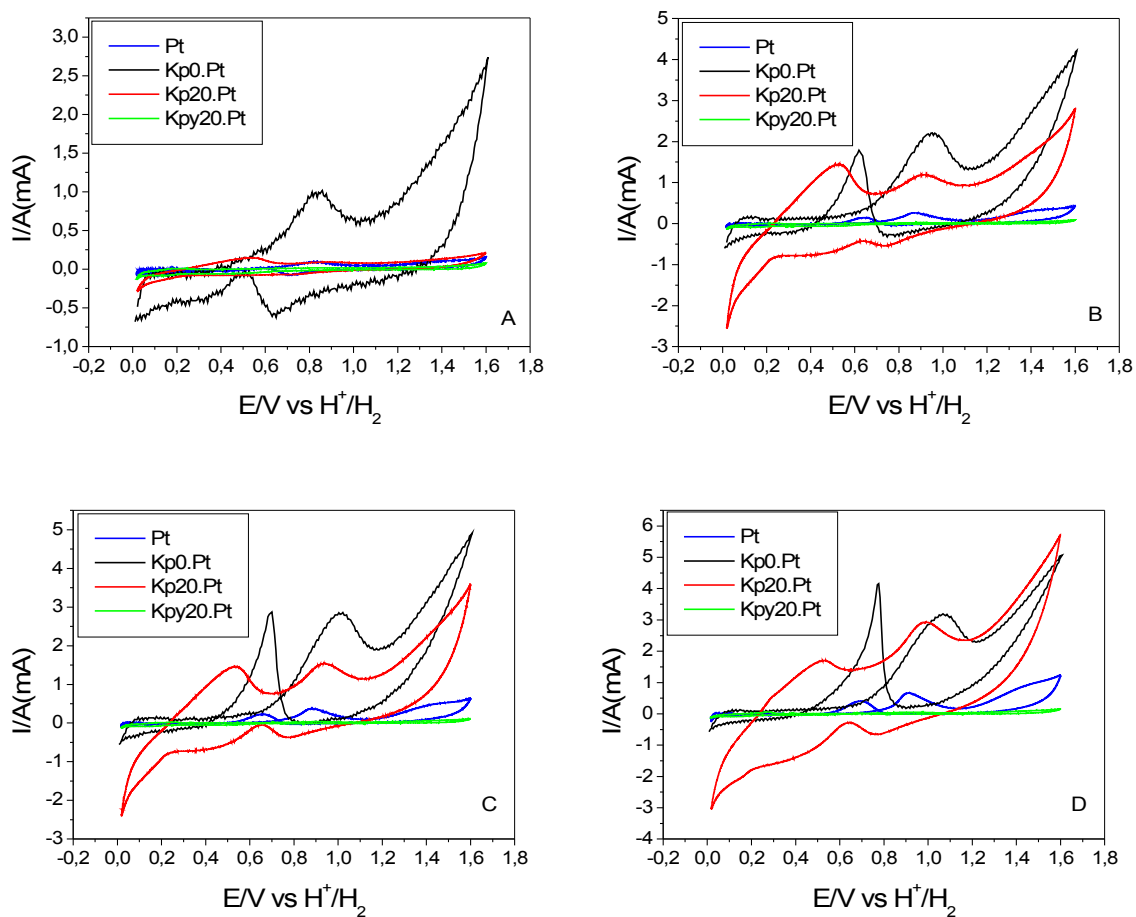


Figura 59 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt, EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt com carga de 16% de Pt para as concentrações de metanol de (A) 0,1 mol.L⁻¹, (B) 0,5 mol.L⁻¹, (C) 1,0 mol.L⁻¹ e (D) 2,0 mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs H⁺/H₂.

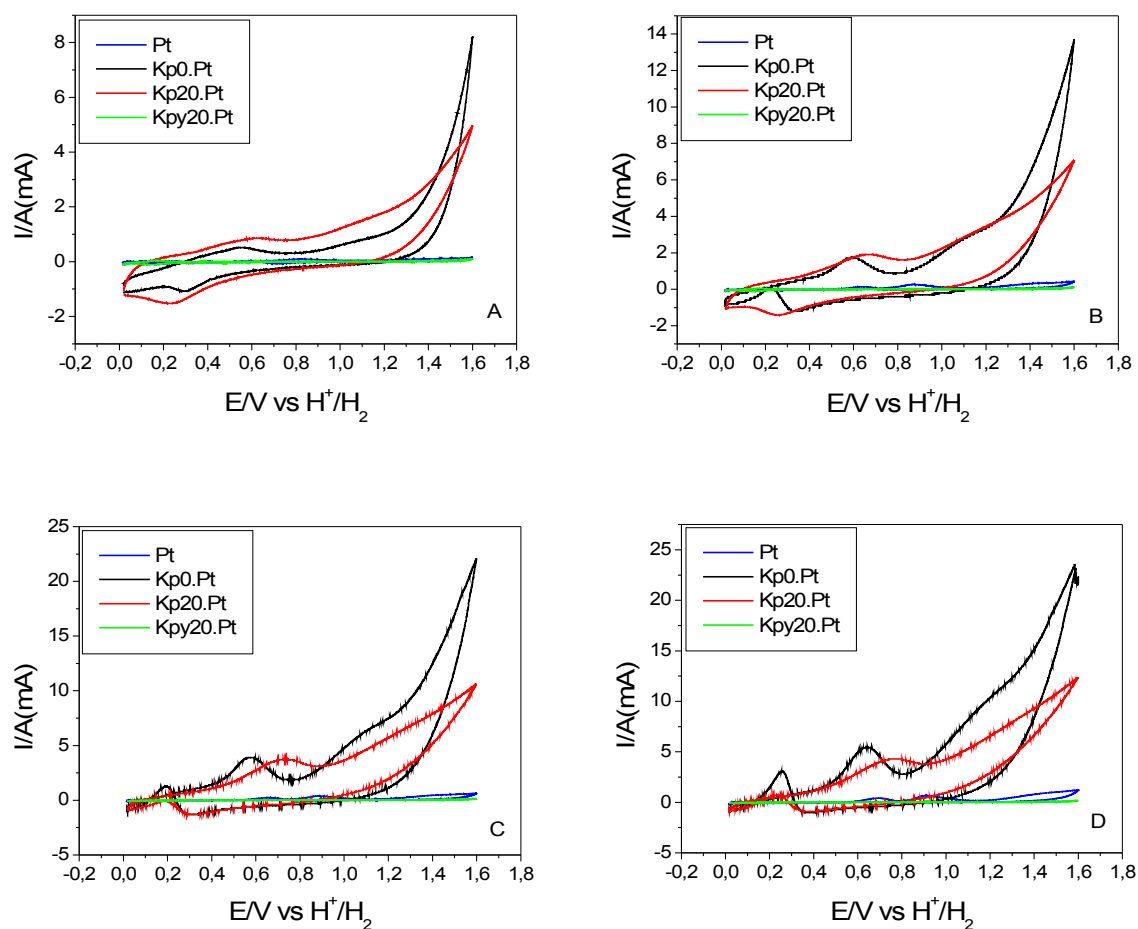


Figura 60 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt, EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt com carga de 37% de Pt para as concentrações de metanol de (A) 0,1 mol.L⁻¹, (B) 0,5 mol.L⁻¹, (C) 1,0 mol.L⁻¹ e (D) 2,0 mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs H⁺/H₂.

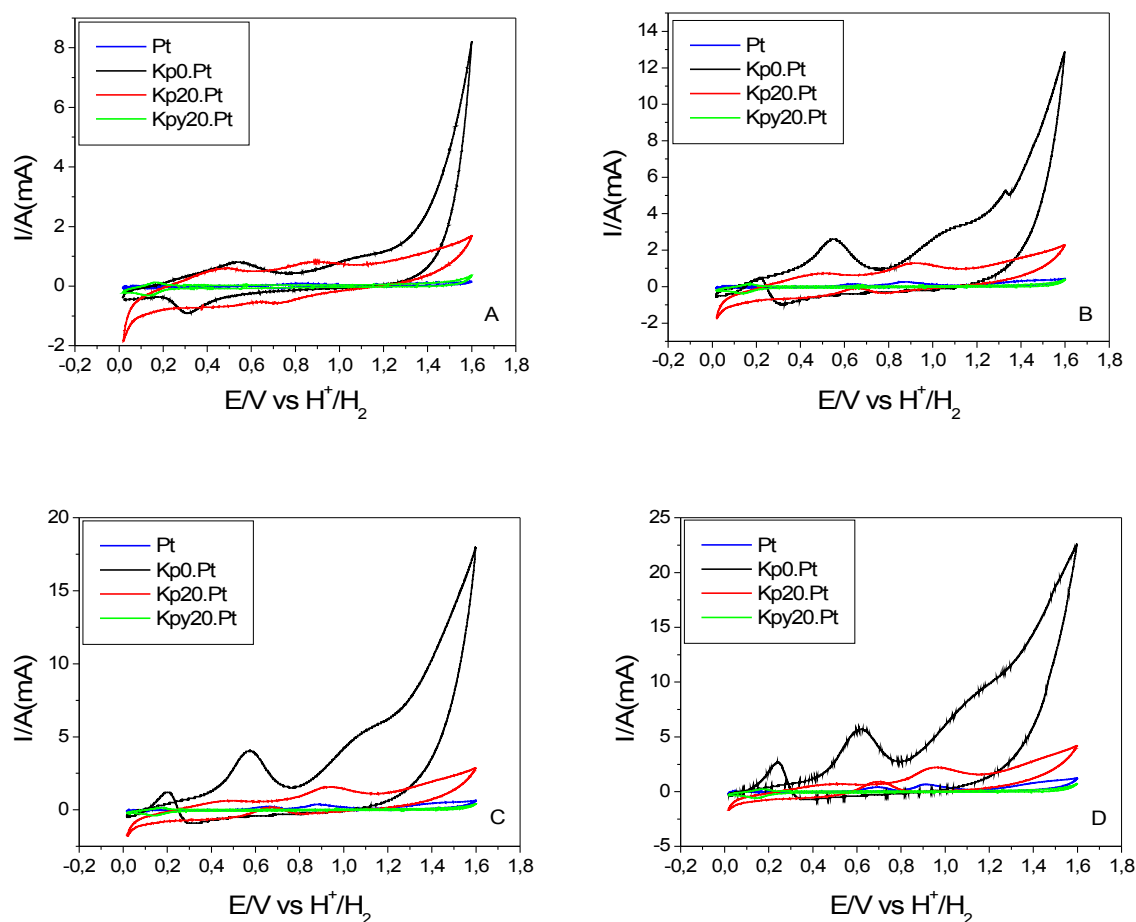


Figura 61 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt, EPC/Kp0/Pt, EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt com carga de 58% de Pt para as concentrações de metanol de (A) 0,1 mol.L⁻¹, (B) 0,5 mol.L⁻¹, (C) 1,0 mol.L⁻¹ e (D) 2,0 mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs H⁺/H₂.

Em seu trabalho sobre síntese e caracterização de compósitos de grafite e polipirrol, Bourdo e Viswanathan (2005), afirmam que o maior número de modificações com polímeros é realizado com PANI e Ppy, mas que a condutividade destes materiais é menor do que isolados quando os mesmos se encontram associados ao negro de fumo.

No entanto, estudos de oxidação de metanol sobre nanopartículas de Pt eletrodepositadas em carbonos porosos realizados por Gloaguen, Léger e Lamy (1997), mostram que a atividade diminuiu com a redução do tamanho das partículas ou então aumento da área específica da Pt, no entanto, concluem que este fato não está relacionado com o tamanho das partículas, mas com a estrutura da superfície da Pt. Por sua vez, esta estrutura da superfície depende do procedimento de preparação do material nanosustentado, da natureza do substrato ou ainda da área específica.

Estas mesmas constatações foram observadas nos materiais estudados, pois se constatou que as melhores respostas foram obtidas para o material de Kp0/Pt sem polímeros condutores incorporados e que também apresentaram maior tamanho médio das partículas de Pt. Estas respostas eletroquímicas também observadas por Bergamaski (2005) foram atribuídas a uma energia de ligação maior das espécies oxigenadas sobre os sítios mais abundantes nas espécies menores. Já Park et al., (2002) e Park, Xie e Weaver (2002) atribuíram à dependência da atividade catalítica a menor disponibilidade de sítios de Pt adjacentes na superfície de catalisadores formados por partículas menores.

6.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS PARA CO ADSORVIDO

As figuras 62, 63, 64 e 65 mostram os voltamogramas cíclicos de oxidação de CO previamente adsorvido. Para efetuar essas medidas, inicialmente efetuou-se o borbulhamento de gás nitrogênio (N_2) por 15 minutos para desoxigenar a solução suporte. Em seguida borbulhou-se CO por 10 minutos, seguido de mais 15 minutos de borbulhamento de N_2 . Após este procedimento efetuaram-se as varreduras em dois ciclos. O primeiro ciclo com CO adsorvido e o segundo isento de CO, pois o mesmo foi totalmente oxidado (removido da superfície) no primeiro. Estas duas varreduras permitiram calcular a área de platina disponível (sítios ativos) em cada um dos eletrodos para medidas eletroanalíticas. O cálculo foi efetuado considerando uma carga de platina lisa de $484 \mu C.cm^{-2}$ (Borup, 1995) e pela diferença das integrais do primeiro e segundo ciclo. As medidas mostraram que para os materiais de negro de fumo (EPC/Kp0/Pt) e negro de fumo com 20% de polianilina (EPC/Kp20/Pt), Figuras 59 e 60 ocorreram processos de adsorção e oxidação de CO, enquanto que para o material de negro de fumo modificado com 20% de polipirrol (EPC/Kpy20/Pt, Figura 61), estes processos não aconteceram. Nota-se também que os materiais de negro de fumo sem polímero condutor (EPC/Kp0/Pt) apresentaram um pico de oxidação anódico mais largo entre 0,60 e 0,80 V vs H^+/H_2 e de maior intensidade que os demais materiais. Estas características foram determinantes para se obter maior número de sítios da platina conforme pode ser observado na Tabela 37 e confirmam as melhores respostas eletroquímicas no estudo realizado para os eletrodos de EPC/Kp0/Pt em quase todas as concentrações de metanol.

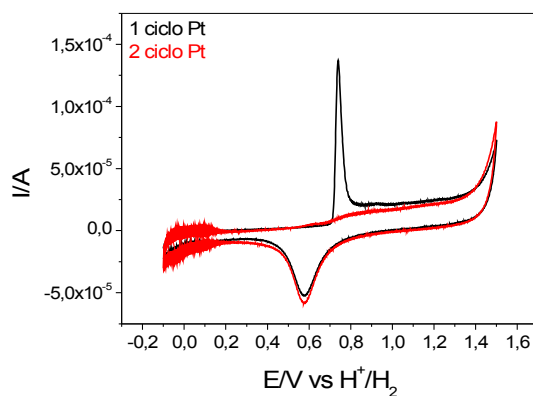


Figura 62 – Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt para adsorção de CO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a 30 mV.s^{-1} , vs. H^+/H_2 .

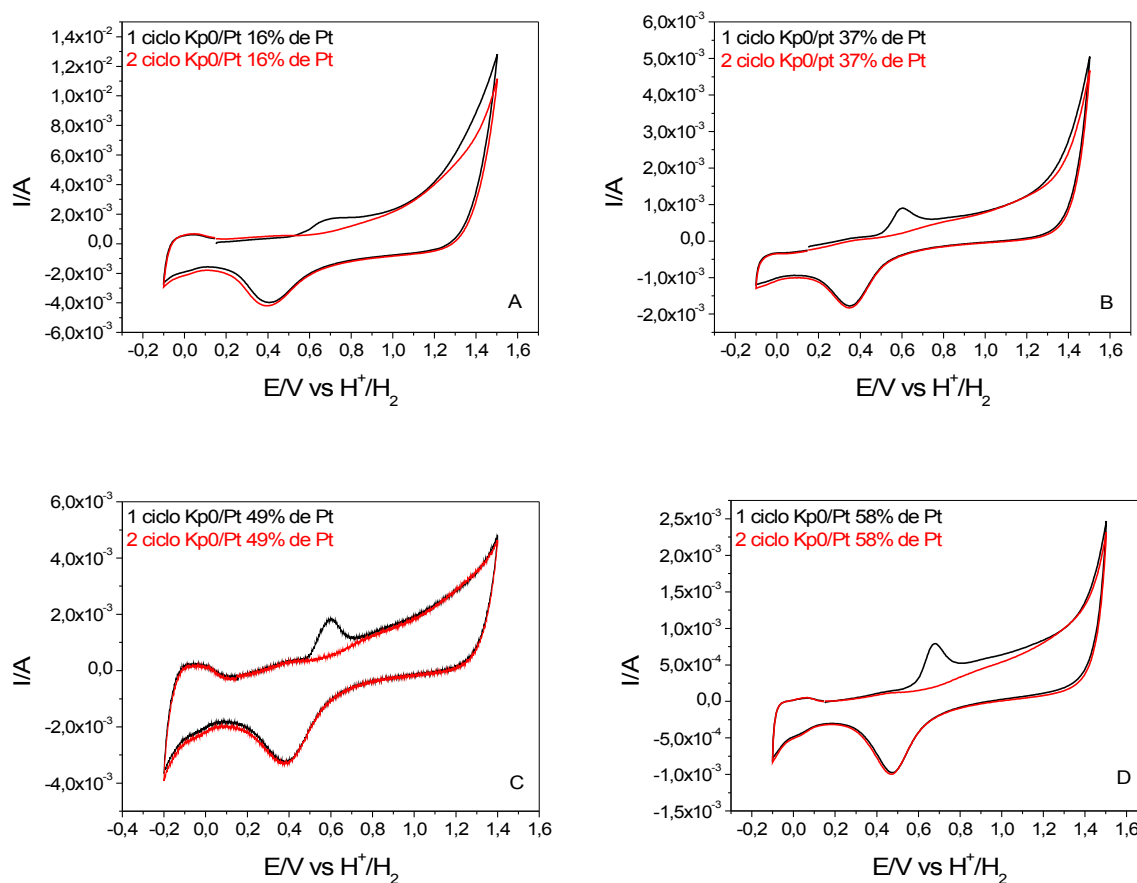


Figura 63 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp0.Pt nas concentrações de (A) 16% de Pt, (B) 37% de Pt, (C) 49% de Pt e (D) 58% de Pt para adsorção de CO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a 30 mV.s^{-1} , vs. H^+/H_2 .

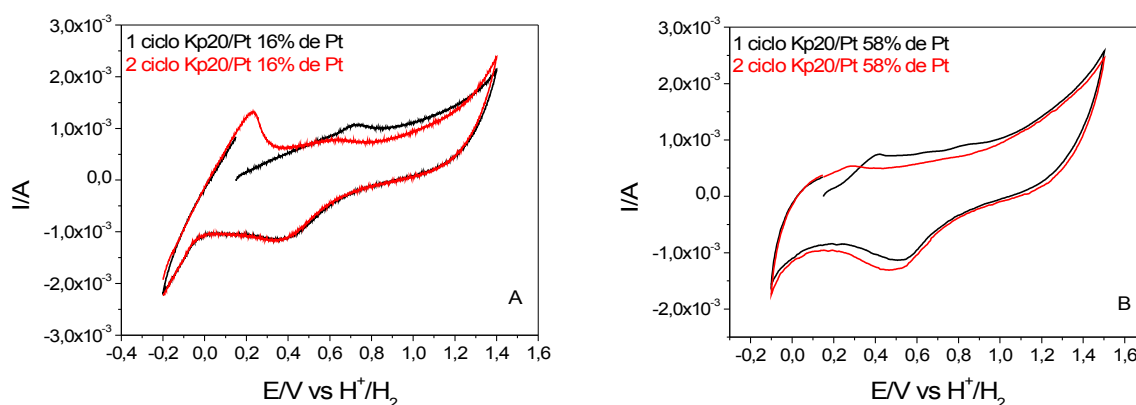


Figura 64 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kp20.Pt nas concentrações de (A) 16% de Pt , (B) 58% de Pt para adsorção de CO em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs. H^+/H_2 .

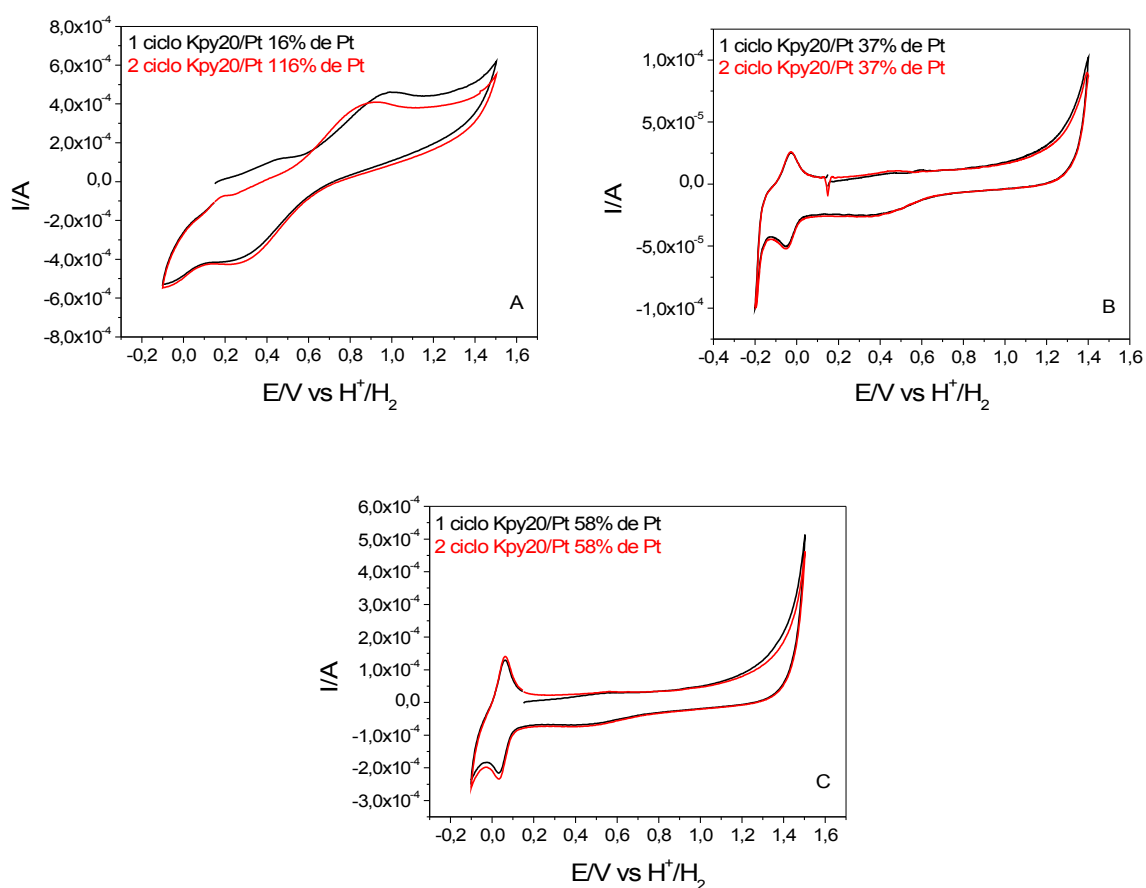


Figura 65 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de EPC/Kpy20.Pt nas concentrações de (A) 16% de Pt , (B) 37% de Pt, (C) 58% de Pt para adsorção de CO em H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs. H^+/H_2 .

A tabela 38 mostra os valores determinados durante as medidas de adsorção e oxidação de CO, bem como a área de platina disponível, ou seja, de sítios ativos para cada um dos eletrodos analisados. Pode-se perceber que para o EPC/Kp0/Pt com 16% e 49% de Pt apresentaram maior área de Pt disponível. Para o EPC/Kp20/Pt a maior área de Pt e, portanto, de sítios ativos, corresponde ao de menor carga de platina de 16%. Em ambos EPC/Kp0/Pt e EPC/Kp20/Pt a área de platina e consequentemente de sítios ativos foi superior a da platina lisa. Isto pode ser atribuído ao fato destes materiais a base de carbono apresentarem grande área superficial e também das partículas de platina não se localizarem apenas na superfície do eletrodo como ocorre na platina lisa, mas dentro da massa material (“*bulk*”). Pode-se supor que existe um efeito do tamanho da partícula na formação e oxidação de CO adsorvida na sua superfície. Constata-se um maior número de sítios de Pt disponíveis nos materiais que apresentaram maior tamanho médio das partículas de Pt. Este efeito também foi observado por Bergamaski (2005).

Tabela 38 – Medidas de voltametria cíclica para adsorção de CO e área superficial de platina disponível nos eletrodos de EPC/Kp0/Pt 16%, 37%, 49% e 58% de Pt, EPC/Kp20/Pt 16% e 58% de Pt e EPC/Kpy20/Pt 16%, 37% e 58% de Pt em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ a 30 mV.s⁻¹, vs. H⁺/H₂.

<i>Eletrodo</i>	<i>1º ciclo</i>	<i>2º ciclo</i>	<i>diferença</i>	<i>área(cm²)</i>
Kp0.Pt 16% de Pt	4,87.10 ⁻⁴ A.V	3,02.10 ⁻⁴ A.V	1,85.10 ⁻⁴ A.V	12,74
Kp0.Pt 37% de Pt	1,68.10 ⁻⁴ A.V	6,84.10 ⁻⁴ A.V	9,96.10 ⁻⁵ A.V	6,86
Kp0.Pt 49% de Pt	3,46.10 ⁻⁴ A.V	1,69.10 ⁻⁴ A.V	1,77.10 ⁻⁴ A.V	12,19
Kp0.Pt 58% de Pt	1,54.10 ⁻⁴ A.V	6,53.10 ⁻⁵ A.V	8,87.10 ⁻⁵ A.V	6,11
Kp20.Pt 16% de Pt	2,25.10 ⁻⁴ A.V	1,92.10 ⁻³ A.V	3,33.10 ⁻⁵ A.V	2,27
Kp20.Pt 58% de Pt	2,00.10 ⁻⁴ A.V	1,88.10 ⁻⁴ A.V	1,20.10 ⁻⁵ A.V	0,83
Kpy20.Pt 16% de Pt	Não adsorveu	X	X	X
Kpy20.Pt 37% de Pt	Não adsorveu	X	X	X
Kpy20.Pt 58% de Pt	Não adsorveu	X	X	X
Pt 1ciclo/ 2ciclo	1,106.10 ⁻⁵ A.V	4,894.10 ⁻⁶ A.V	6,22.10 ⁻⁶ A.V	0,43
Pt 1ciclo/branco	1,106.10 ⁻⁵ A.V	2,83.10 ⁻⁶ A.V	8,23.10 ⁻⁶ A.V	0,57

É importante destacar que durante a colocação da pasta no interior do eletrodo pode acontecer da amostra de material modificado com maior concentração de platina ficar acomodada na parte mais interna do eletrodo ou então na superfície do mesmo, o

que leva a falta de reprodutibilidade. Este fato explica a falta de uma seqüência nas respostas obtidas pelas medidas eletroquímicas como era de se esperar à medida que se aumentou a concentração de Pt. Por sua vez quando se faz a adsorção de CO por um tempo maior, esse gás pode permear para o interior da pasta e conseqüente a área superficial de Pt disponível determinada não corresponder a área superficial do eletrodo e assim justificar o fato dos resultados obtidos para os eletrodos durante a oxidação do metanol não coincidirem com os resultados esperados.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

Os eletrodos foram desenvolvidos para realizar um estudo e otimizar as condições experimentais dos mesmos. Para tanto, utilizamos amostras de materiais não modificados e materiais modificados com partículas de platina para avaliar qual apresentaria melhores respostas eletroquímicas. Estes eletrodos foram empregados na detecção da dopamina e na oxidação do metanol. Para a detecção da dopamina utilizaram-se os eletrodos de Kp0 e Kp0/Pt nas concentrações de 16%, 37%, 49% e 58% de Pt. Já para as amostras de Kp20, Kp20/Pt, Kpy20 e Kpy20/Pt o estudo foi realizado apenas na concentração com 16%, de Pt, pois a comparação dos resultados com as respostas já obtidas para os eletrodos de Kp0 e Kp0/Pt, concluiu-se que não se justificava realizar estudos nas outras concentrações, devido ao custo dos eletrodos a base de platina e a baixa resposta apresentada pelos mesmos. Para determinar a área superficial de platina disponível nos eletrodos realizamos também um estudo com adsorção de CO. As conclusões sobre estes estudos são apresentadas a seguir:

7.1 SOBRE MORFOLOGIA, VOLTAMETRIA CÍCLICA E PORCENTAGEM EM MASSA DE Pt

Ao se confrontar os dados das medidas de caracterização das amostras pode-se constatar que:

Para as amostras de Kp0/Pt os resultados das medidas de MET indicam partículas de Pt dispersas de forma uniforme e crescente em quantidade a medida que se aumentou a concentração de Pt. As respostas eletroquímicas do estudo da dopamina mostraram melhores respostas para os eletrodos modificados com platina nas concentrações com 16% e 49% de Pt, respostas estas condizentes com a área de platina superficial disponível obtidas por medidas de adsorção de CO, no entanto esses resultados não coincidem com as respostas obtidas nas medidas de metanol. Acredita-se que essa diferença entre resultados de CO e metanol deve-se ao fato de que durante a adsorção de CO por 10 minutos, esse gás permeou em grande parte da pasta que compõe o eletrodo, no entanto para a oxidação do metanol a adsorção se deu apenas na superfície da pasta do eletrodo. Nestes casos pode-se ainda considerar que no momento da colocação da pasta na cavidade do eletrodo eventualmente em um deles as partículas de Pt podem ter ficado mais concentradas na área superficial e em outro na parte mais interna e, portanto, não disponível para que o processo eletrocatalítico ocorresse.

Para as amostras de Kp20/Pt as medidas de MET mostram que na concentração de 37% de Pt não foi possível a visualização das partículas de Pt, somente grandes partículas que foram atribuídas às moléculas de polianilina. Já para as amostras com 16% e 58% de Pt as respostas eletroquímicas obtidas por voltametria cíclica não se contrapõe as medidas de porcentagem de Pt obtidas por MEV/EDX.

As medidas realizadas com as amostras de Kpy20/Pt tanto para efeito de caracterização quanto para oxidação de dopamina e metanol são coerentes. As baixas respostas eletroquímicas foram confirmadas pela morfologia das amostras obtidas por MET e medidas de MEV/EDX que comprovaram a baixa porcentagem em peso de Pt nas amostras e também justificaram o fato das mesmas não terem adsorvido CO durante processo que visava determinar a área disponível de Pt para eletrocatalise.

7.2 PARA A DOPAMINA

7.2.1 Eletrodos de Kp0 e Kp0/Pt

Para as amostras de EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt com 16% e 49% de Pt os estudos mostraram que as melhores respostas foram para o eletrodo modificado (EPC/Kp0/Pt), enquanto que no estudo de variação de pH as melhores respostas foram para pH 1,0 e 3,0.

Na concentração de 37% de Pt os cálculos mostraram-se favoráveis ao eletrodo não modificado (EPC/Kp0), entretanto, no estudo do pH somente no segundo conjunto de medidas (pH 3,0 e 5,0) o mesmo se mostrou significativo para o pH 3,0.

Com concentração de 58% de Pt nenhum dos dois eletrodos mostrou efeito significativo, portanto qualquer dos dois eletrodos poderia ser usado na detecção da dopamina, contanto que fossem observadas as condições de pH.

7.2.2 Eletrodos de Kp20 e Kp20/Pt

No estudo realizado com 16% de Pt constatou-se que em pH mais baixo e em concentrações menores para o eletrólito o eletrodo modificado (Kp20/Pt) apresentou melhor resposta que o não modificado, entretanto, em pH mais elevado e maior concentração do eletrólito a situação se mostrou contrária com melhor resposta para o não modificado (EPC/Kp20). Foram observados também alguns efeitos de interação de segunda e terceira ordem entre os parâmetros analisados.

7.2.3 Eletrodos de Kpy20 e Kpy20/Pt

Para o EPC/Kpy20/Pt também com 16% de Pt os resultados demonstraram ser favoráveis ao eletrodo não modificado (EPC/Kpy20) na maior parte das medidas. Somente no pH 3,0 e concentração $0,5\text{mol.L}^{-1}$ do eletrólito o eletrodo modificado (EPC/Kpy20/Pt) apresentou melhor resposta. Não se constatou durante o estudo com estes eletrodos efeitos de interação.

Após o estudo de otimização dos parâmetros pré-determinados constatou-se que na maioria dos ensaios realizados as melhores respostas foram para os eletrodos não modificados. Com esta constatação chega-se à conclusão de que a produção de eletrodos modificados com platina não é viável, pois o custo do material e o procedimento de síntese não se justificam em razão da resposta eletroquímica apresentada pelos mesmos ser equivalente a resposta dos eletrodos não modificados.

Com os ensaios realizados para o EPC/Kp0 e os resultados obtidos inicialmente também para o EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt com carga de 16% de Pt chegou-se à conclusão de as respostas encontradas não justificavam o prosseguimento das medidas nas outras concentrações de platina para as demais concentrações de Kp20/Pt e Kpy20/Pt.

Para determinar a área superficial de Pt disponível para eletrocatalise efetuou-se a adsorção de CO para os eletrodos que tinham apresentado as melhores respostas frente à oxidação de dopamina e metanol. Com este processo concluiu-se que os eletrodos com maiores números de sítios de Pt disponíveis para eletrocatalise foram os de EPC/Kp0/Pt com 16% e 49% de Pt e EPC/Kp20/Pt com 16% de Pt. Por este motivo estes eletrodos juntamente com os eletrodos não modificados (EPC/Kp0 e EPC/Kp20) foram utilizados para realizar os testes de reprodutibilidade e estabilidade frente a oxidação da dopamina.

Durante a investigação da estabilidade e reprodutibilidade dos eletrodos constatou-se que os eletrodos de EPC/Kp0/Pt com 16% de Pt e com 49% de Pt apresentaram

um aumento da sensibilidade que pode ser comprovado pelo aumento dos valores determinados experimentalmente. No entanto, para o eletrodo de EPC/Kp20/Pt com 16% de Pt ao contrário ocorreu um decréscimo da mesma caracterizando que os mesmos se mantiveram estáveis mesmo após várias medidas realizadas. Por sua vez os eletrodos não modificados EPC/Kp0 e EPC/Kp20 não mantiveram esta mesma estabilidade, pois, constatou-se que após a primeira determinação os valores cresceram e decresceram nas determinações seguintes.

7.3 PARA A O METANOL

Pode-se concluir que em todas as situações de comparação os eletrodos de EPC/Kp0/Pt e EPC/Kp20/Pt apresentaram melhores respostas eletroquímicas frente à oxidação do metanol e podem ser usados em substituição à platina lisa. Já o eletrodo de EPC/Kpy20/Pt, embora tenha oxidado o metanol, apresentou menores correntes de pico anódico do que a platina não sendo então indicada para substituí-la. É importante ressaltar também que os eletrodos a base de negro de fumo não modificados com polímeros (EPC/Kp0/Pt), apresentaram maior tamanho médio das partículas de Pt e melhores respostas na eletrooxidação do metanol que os demais eletrodos (EPC/Kp20/Pt e EPC/Kpy20/Pt) para todas as situações de cargas de Pt e concentrações de metanol analisadas.

Pode-se comprovar também que na oxidação de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de metanol os eletrodos de EPC/Kp0/Pt com 16% e 49% de Pt apresentaram maiores valores para as correntes de pico de oxidação que os eletrodos com 37% e 58% de Pt. Estas respostas eletroquímicas estão condizentes com as que foram determinadas para os mesmos eletrodos frente à oxidação da dopamina.

Nas demais concentrações de metanol, no entanto, os resultados são discordantes. As razões para essa discordância já foram discutidas acima.

CAPÍTULO - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. N. **Carbon paste electrodes**. Analytical Chemistry v. 30, n. 9, p. 1576, 1958.

AMARAL, D. **Design of Experiments**. http://www.numa.org.br/conhecimentos_port/pag_conhec/DOE.html, Acesso em 03/10/2006.

AVLYANOV, J. K. **Stable polyaniline and polypyrrole nanolayers on carbon surface**. Synthetic Metals v.102, n.1-3, p.1272-1273, 1999.

BARBOSA, A. C. **Quelato complexos de oxovanádio(IV): potenciais mimetizadores de insulina**. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Paulo, 2004.

BARD, A. J.; FAUKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

BECK, F.; DALHAUS. **Characterization of anodically formed polypyrrole/tungsten trioxide composites**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 23, p. 781-789, 1993.

BECK, T. R. **Electrolytic production of aluminum**. Electrochemistry Encyclopedia. <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-a01-al-prod.htm>. Acesso em: 17/03/2006.

BERGAMASKI, K. **Dependência da seletividade da reação de eletro-oxidação de metanol e etanol sobre nanopartículas de Pt/C e PtRu/C**. Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos, SP, 2005.

BLUM, S. A. **Aplicação de eletrodos de pasta de carbono, produzidos com materiais de diferentes estruturas, na detecção de dopamina**. Dissertação de Mestrado, UEPG, Ponta Grossa, PR, 2007.

BOOBINDER, D. C.; WRIGHTON, M. S. **Thermodynamically uphill reduction of a surface-confined N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium derivative on illuminated p-type silicon surfaces**. J. Am. Soc. v. 102, p. 5123 – 5125, 1980

BOCK, C. et al. **Size-selected synthesis of PtRu nano-catalyst: reaction and size control mechanism**. J. Am. Chem. Soc. v.126, p. 8028-8037, 2004.

BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry**. Plenum Press. v. 2, p. 1141, 1972.

BONDUELLE, G. M. **Aplicação do planejamento de experimentos no controle da fabricação de chapas de fibras de madeira**. Cerne v. 6, n. 2, p. 1- 10, 2000.

BORUP, R. L; VANDERBORGH, N. E. **Characterization of PEM cell membrane electrode assemblies by electrochemical methods and microanalysis**. First international symposium on proton conducting membrane fuel cells (Electrochemical Society), Chigago, 1995.

BOURDO, S. E.; VISWANATHAN, T. **Grafite/Polyaniline (GP) composites: Synthesis and characterizations**. Carbon, v. 43, n.14, p. 2983-2988, 2005.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. **A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras**. Química Nova, v. 27, n. 3, 2004.

BREITER, M. W. **Adsorption of organic species on platinum metal electrodes**. Plenum Press, v.10, p. 161-210, 1975.

BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**, Oxford University Press, v.5, p. 236-244, 416-418, 1996.

BROADHURST, M. G.et al. **Piezoelecty and pyroelecty in Polyvinylidene Fluoride**. J. Appl. Phys, v. 49(10), p. 4992-4997, 1978.

CAGLIOTI, G; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. **Choise of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction**. Nucl. Instrum, v. 3, p. 223-228, 1958.

CANTATE, D. A. **Tipos de voltametria**. Monografia. UFSCar. São Carlos, SP, 2004.

CASTRO, E. G. **Híbridos orgânicos/inorgânicos formados entre polímeros condutores e géis de polifosfato de alumínio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, PR, 2004.

CHEN, M.; XING, Y. **Polymer-mediated synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles on carbon black**. Langmuir, v. 21, p. 9334-9338, 2005.

CHIEN, C-C.; JENG, K-T. **Effective preparation of carbon nanotube-supported Pt–Ru electrocatalysts.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 99, p. 80–87, 2006.

COELHO, A. A.; CHEARY, R. W. **X-ray line profile fitting program, XFIT.** School of Physical Sciences, Manual, 1997.

COLEMAN, D. E; MONTGOMERY, D. C. **A systematic approach to planning for a design industrial experiment.** *Technometrics*, v. 35, n.1,1993.

COCHE, L.; MOUTET, J-C. **Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds on carbon electrodes modified by precious metal microparticles in redox active polymer films.** *J. Am. Chem. Soc.*, v. 109, p. 6887-6889, 1987.

CRESPILHO, F. N. et al. **Dendrimers as nanoreactors to produce platinum nanoparticles embedded in layer-by-layer films for methanol-tolerant cathodes.** *Electrochemistry Communications*, v. 8, p. 348-352, 2006.

DE OLIVEIRA KAIBARA, P. S. **Compósitos de Polipirrol (LiMn₂O₄/ fibras de carbono para átomos em baterias secundárias.** Dissertação de Mestrado. UFSCar. São Carlos, SP, 2004.

DIAS, S. L. P. et al. **Ethylene blue immobilized on cellulose surfaces modified with titanium dioxide and titanium phosphate: factorial design optimization of redox properties.** *J. Eletroanal. Chem*, v. 531, p. 141-136, 2002.

DO COUTO, G. G. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, UFPR, Curitiba, PR, 2006.

DUTRA, A. J. B.; ALMEIDA, I.C.F. **Efeito da densidade de corrente e temperatura na área superficial do dióxido de manganês eletrolítico.**
www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo_10768/. Acesso em: 31/01/2007.

GANGERI, M.; PERATHONER, S.; CENTI, G. **Synthesis and performances of carbon-supported noble metal nanoclusters as electrodes for polymer electrolyte membrane fuel cells.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 359, n. 15, p. 4828-4832, 2006.

GENIÈS, E. M. et al. **Polyaniline: a historical survey.** *Synthetic Metals*, v. 36, p. 139-182, 1990.

GLOAGUEN, F.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. **Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous.** Journal of Applied Electrochemistry, v. 27, p. 1052- 1060, 1997.

GÓMEZ DE LA FUENTE, J. L. Et al. **Methanol electrooxidation on PtRu nanoparticles supported on functionalised carbon black.** Catálisis Today, n. 116, p. 422-432, 2006).

GONZALEZ, E. R. **Eletrocatalise e poluição ambiental.** Química Nova, v. 23(2), p. 262-266, 2000.

GOUPY, J. **La méthode des plans d'expériences.** Paris: 303p. Dunod, 1988.

HE, J.; KUNITAKE, T. **Preparation and Thermal Stability of Gold Nanoparticles in Silk-Templated Porous Filaments of Titania and Zirconia.** Chem. Mater, v.16, p. 2656-2661, 2004.

HEGER, E.; JASON, R. F.; LINERT, W. **Spontaneous autoxidation of Dopamine.** Journal of the Chemical Society Perkin Transactions, v. 2, n. 2, p. 259-263, 1995.

HERLINGER, E.; JAMESON, R. F.; LINERT, W. **Spontaneous autoxidation of dopamine.** J. of the Chem. Soc. Perkin Transactions, v. 2, n. 2, p. 259-263, 1995.

JANCIC, S. J.; GROOTSCHOLTEN, P. A. M. **Nucleation: mechanisms and sources of nuclei in industrial crystallizers.** Delft Universit Press, cap. 2, p. 15-37, 1984.

JUAN, L. et al. **A New Grade Carbon Black Produced by Thermal Plasma Process.** Plasma Science & Technology, v. 5, n. 3, p. 1815-1819, 2003.

KHAN, H. http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf. Acesso em 12/01/2008

KHOLODOVICH, A. N.; SIMONOV, P. A. **Effect of Metal Loading and Carbon Support Microstructure on the Dispersion of Pt/C Catalysts Prepared via Adsorption of Chloroplatinic Acid.** React. Kinet. Catal. Lett, v. 86(2), p.381-387, 2005.

KINOSHITA, K. **Eletrochemical Uses of Carbon.** Electrochemistry Encyclopedia. [http:// electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c01-carbon.htm](http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c01-carbon.htm).p.1-11. Acesso em: 17/03/2006.

KROTO, H. W. et al. **C60: Buckminsterfullerene.** Nature, n. 6042, p. 162-163, 1985.

KOOPAL, C. G. J.; FEITERS, M. C.; NOLTE, R. J. M. **3rd generation amperometric biosensor for glucosepolypyrrole deposited within a matrix of uniform latex particles as mediator.** *Bioelectrochem. Bioenerg.*, n. 29, p. 159, 1992.

LABUDA, J. **Chemically modified electrodes as sensors in analytical Chemistry.** *Selec. Electr.*, n. 14, p. 33, 1992.

LAMY, C.; LÉGER, J. M.; GARNIER, F. **Eletrocatalytic Properties of Conductive Polymers. Handbook of Conductive Molecules and Polymers.** Editor H. S. Nalwa, v. 3, p.471-493, 1997.

LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. **Electrochemistry of Chemisorbed Molecules. I. Reactants Connected to Electrodes through Olefinic Substituents.** *J. Phys. Chem.*, v.77, p.1401, 1973.

LETHBY, H. **On the production of a blue substance by the eletrolysis of sulphate of aniline.** *J. Chem. Soc.*, v.15, p. 161-163, 1862.

LIU, A.; HONMA, I.; ZHOU, H. **Electrochemical biosensor based on protein-polysaccharide hybrid for selective detection of nanomolar dopamine metabolite of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid (DOPAC).** *Electrochemistry Communications*, v. 7, p. 233–236, 2005.

LIU. M.; VISCO. S. J.; DE JONGLE. L. C. **Electrode kinetics of organosulfide cathodes for storage batteries.** *J. Electrochem. Soc.*, n. 137, p. 750, 1990.

LIU, Z. et al. **Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalysts for direct methanol fuel cell.** *J. Phys. Chem. B* v.108, p. 8234-8240, 2004.

LIU, Z. et al.. **Synthesis and activation of Pt nanoparticles with controlled size for fuel cell electrocatalysts.** *Journal of Power Sources*, n. 164, p. 472-480, 2007.

LO, M. Y.; LIAO, I. H.; HUANG, C. C. **Key issues in the preparation of DMFC electrocatalysts.** *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, n. 32, p. 731-735, 2007.

LOBO, A. O. et al. **Caracterização de materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman.** *Revista Brasileira de Alicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LOVINGER, A. J. - **Poly(vinylidene fluoride) In: Developments in Crystalline Polymers**, D. C. Bassett Ed.; London, Applied Science Publisher, p. 195, 1982.

LOWINSON, D.; BERTOTI, M. **Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos**. Química Nova, v. 29, n. 6, 2006.

MACCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. McGraw-Hill, 5. ed, 1993.

MACDIARMID, A. G.. **Polyaniline and polypirrole: where are we headed?** Synthetic Metals, v.84, p. 27-34, 1997.

MAFUD, A. C. **Estrutura cristalina e molecular de derivados de ditiocarbamatos**. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Paulo, 2006.

MACIEL, A. P. **Dióxido de estanho nanoestruturado dopado com terras raras como catalisador e sensor de gases**. Tese de Doutorado, UFSCar, São Paulo, SP, 2004.

MENON, R. Et al. **Polyaniline as an automatic beam steering material**. Microwave and optical technology letters, v. 50, p. 422-425, 2008.

MERZ, A.; BARD, A. T. **A Stable Surface Modified Platinum Electrode Prepared by Coating with Electroactive Polymer**. J. Am. Chem. Soc, v. 100, p. 3222-3223, 1978.

MURRAY, R. W.; MOSES, P. R.; WIER, L. **Chemically modified tin oxide electrode**. Analytical Chemistry, v. 47(12), p. 1882-1886, 1975.

MOSES, P. R.; MURRAY, R. W. **Chemically modified electrodes. Tin dioxide and titanium dioxide electrodes bearing an electroactive reagent**. J. Am. Chem. Soc, v. 98 (23), p.7435 –7436, 1976.

MURRAY, R. W. **Chemically Modified Electrodes**. Acc. Chem, n.13, p.135-141, 1980.

MOCHIDA, I.; YOON, S-H.; QIAO, W. **Catalysts in Syntheses of Carbon and Carbon Precursors**. J. Braz. Chem. Soc., v.17, n. 6, p. 1059-1073, 2006.

MONTENEGRO, R. S. P.; PAN, S. S. K.; VIANNA, K. [www. bndes-exim.com/conhecimento setorial/negro.pdf](http://www.bndes-exim.com/conhecimento_setorial/negro.pdf).1998. Acesso em 29/11/2006.

MUSSOFF; V. et al. **Determination of dopamine and dopamine-derived (R)- / (S)-salsolinol and norsalsolinol in various human brain areas using solid-phase extraction and gas chromatography/ mass spectrometry.** Forensic Science International, v. 113, p. 359–366, 2000.

MU, Y. et al. **Controllable Pt nanoparticle Deposition on Carbon Nanotubes as na Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells.** J. Phys. Chem. B, v.109, p. 22212-22216, 2005.

NAGARAJA, P.; VASANTHA, R. A.; SUNITHA, K. R. **A sensitive and selective spectrophotometric estimation of catechol derivatives in pharmaceutical preparations.** Talanta, v. 55, p.1039, 2001

NAKA, K et al. **Synthesis of Poly(vinylene-phosphine)s: Ring-Collapsed Radical Alternating Copolymerization of Methyl-Substituted Cyclooligophosphine with Acetylenic Compounds.** Macromolecules, v. 40, n. 14, p. 4854-4858, 2007.

NALWA, H. S. **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer**, v. 2, p. 416, 1997.

NETO, A. O; VASCONCELOS, T. R. R; Da SILVA, R. W. R. V. et al. **Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and electrocatalysts prepared by alcohol-reduction on process.** J. of Applied Electrochem, v 35, n. 2, p. 193-198, 2005.

NETO, A. O; DIAS, R. R; TUSI, M. M. et al. **Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction on process.** J. of Power Sources, v. 166, n. 1, p. 87-91, 2007.

NOUFI, R.J. **RuO₂ incorporation in polypyrrole films.** Electrochem. Soc, v. 130, p. 2126, 1983.

OLIVEIRA, A. C. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos compostos à base de borracha de silicone e grafite.** Dissertação de Mestrado, UFSCAR, São Carlos, SP, 2004.

OYAMA, N. et al. **Dimercaptan polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density.** Nature, v. 373, p. 598, 1995.

OYAMA, N.; ANSON, F. C. **Polymeric Ligands as Anchoring Groups for the Attachment of Metal Complexes to Graphite.** *Electrode Surfaces*, v. 101, p. 3450-3456, 1979.

PARK, S.; TONG, Y. Y.; WIECKOWSKI, A.; WEAVER, M. J. **Infrared spectral comparison electrochemical carbon monoxide adlayer formed by direct chemisorption and methanol dissociation on carbon-supported platinum nanoparticles.** *Langmuir*, v. 18, p. 3233-3240, 2002.

PARK, S.; XIE, Y.; WEAVER, M. J. **Electrocatalytic pathways on carbon-supported platinum nanoparticles: comparison of particle-size-dependent rates of methanol, formic acid, and formaldehyde electrooxidation.** *Langmuir*, v. 18, p. 5792-5798, 2002.

PAULINO, M. E. **Estudo da eletrooxidação de metanol sobre eletrodos nanocristalinos de platina modificados com eletrodepósitos de cobre e estanho.** Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, SP, 2006.

PAUST, G; VERONESE, F. M. **Polymer-drug conjugation, recent achievements and general strategies.** *Progress in polymer science*, v. 32, p. 933-961, 2007.

PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T. **Otimização da preparação de eletrodo de pasta de carbono contendo riboflavina imobilizada em suporte inorgânico.** *Quím. Nova*, v. 27, n. 5, 2004.

PEREIRA, A.C.; SANTOS, A.S.; KUBOTA, L.T. . **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas.** *Química Nova*, v. 25, n. 6, 2002.

RAO, V et al. **The influence of carbon support porosity on the activity of PtRu/Sibunit anode catalysts for methanol oxidation.** *Journal of Power Sources*, n. 145, p. 178-187, 2005,

RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado – acetilado.** Dissertação de Mestrado, UFSCar, SP, 2006.

ROCHA, I. S. et. al. **Effect of low contents of a polyaniline derivative on the crystallization and electrical properties of blends with PVDF.** *J. Polym. Sci. Pol. Phys*, v. 37(12), p. 1219-1224, 1999.

REIMER, L.: **Transmission Electron Microscopy**. 4th Edition, Springer Verlag, Berlin, 1997.

REYNOLDS, J. E. F. **Martindale The Extra Pharmacopoeia**, 31^a ed, ed. Royal Pharmaceutical, Londres, 1996.

REZENDE, C. A. **Auto-organização de nanopartículas utilizando padrões formados por transição de molhabilidade**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

ROCHA, R. F.; ROSATTO, S. S.; BRUNS, R. E.; KUBOTA, L. T. **Factorial design optimization of redox properties of methylene blue adsorbed on a modified silica gel surface**. J. Electroanal. Chem, v. 433, p. 72-76, 1997.

SCHUMM, B. **Nonrechargeable batteries**. Electrochem Encyclopedia. <http://electrochem.Cwru.edu/ed/encycl/art-b02-batt-non.htm>. Acesso em 17/03/2006.

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. **Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos**. Eclética Química, v. 28, n. 2, 2003.

SCHERRER, P. Gött. Nachr., v. 2, p. 98, 1918

SILVA, P. **Farmacologia**, 3^a ed., Guanabara. Rio de Janeiro, RJ, 1989.

SKEIKA, T. et al. **Electrochemical studies of an iron porphyrin immobilized on Nb₂O₅/SiO₂ and its application for simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid using multivariate calibration methodology**. Electroanalysis, v. 19, p. 2543-2550, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Ed. Guanabara, P.387, 1979.

SPIEGEL, M. R. **Théorie et applications de la statistique**. Paris: McGrawHill. 580p. 1982.

SPINACÉ, E. V. et al. **Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons**. Química Nova, v. 27, n. 4, p. 648, 2004.

SUTTON, S. J.; VAUGHAN, A. S. **Morfology and Molecular Ordering in Films of Polypyrrole –Toluene Sulfonate**. Polymer, n. 37(24), p. 5367, 1996.

SYED, A. A., DINESON, M. K. **Polyaniline: a novel polymeric material**. Talanta, v. 38, p.815-837, 1991.

TAKEHARA, Z.; KANAMURA, K. **Historical development of rechargeable lithium batteries in Japan**. Electrochim. Acta, v. 38, p. 1169, 1993.

THOMPSON, S. D.; JORDAN, L. R.; SHUKLA, A. K.; FORSYTH, M. **Platinum electrodeposition from $H_3Pt(SO_3)_2OH$ solutions**. J. Electroanal. Chem, v. 515, p. 61-70, 2001.

TICIANELLI, E. A. **Eletrocatalise**. In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química. 2004.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. **Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio**. Química Nova, v. 28, n. 4, 2005.

TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C. **O bicentenário da invenção da pilha**.sbqensino.foco.fae.ufmg.br/uploads/355/v11a08.pdf. Acesso em: 31/01/2007.

TOURILLON, G.; GAMIER, F. **Inclusion of Metallic Aggregates in Organic Conducting Polymers. A New Catalytic System, [Poly(3-methylthiophene)-Ag-Pt], for Proton Electrochemical Reduction**. J. Phys. Chem, v. 88, p. 5281-5285, 1984.

VIAU, G.; FIEVET-VINCENT, F.; FIEVÈT, F. **Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles in polyols**. Solid State Chemistry, v. 84, p. 259-270, 1996.

VIEIRA, I.C.; LUPETTI, K.O.; FATIBELLO-FILHO, O. **Determinação de paracetamol em produtos farmacêuticos usando um biossensor de pasta de carbono modificado com extrato bruto de abobrinha**. Química Nova, v. 26, n. 1, 2003.

VORK, F.; BARENDRECHT. E. **Application and characterization of polypyrrole-modified electrodes with incorporated Pt particles**. Synthetic Metals, v. 28, p. 121-126, 1989.

<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>. Acesso em: 29/11/2006.

WEINBERG, N. L. **Industrial organic electrosynthesis**. Electrochemistry Encyclopedia. <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-o01-org-ind.htm>. Acesso em: 17/03/2006.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. Plenum Press, New York, 1996.

XUE, X. et al. **Novel preparation method of Pt-Ru/C catalyst using imidazolium ionic liquid as solvent**. Electrochimica Acta v. 50, p. 3470-3478, 2005.

YANG, L. et al. **Preparation of monodisperse platinum nanocrystal Core-Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimer shell structures as monolayer films**. J. Phys. Chem. B, v. 108, p. 1176-1178, 2004.

ZARBIN, A. J. G.; BERTHOLDO, R.; OLIVEIRA, M. A. F. C. **Preparation, characterization and pyrolysis of poly(furfuryl alcohol) /porous silica glass nanocomposites: novel route to carbon template**. Carbon, n. 40, p. 2413–2422, 2002.

ZENG. et al. **Silver nanoparticles directly formed on natural macroporous matrix and their anti-microbial activities**. Nanotechnology, v. 18, p.1-8, 2007.

ZERBINO, J.O.; PESETTI, L. J. H.; SUSTERSIC, M. G. **Electrochemical and ellipsometric study of polypyrrol films in solutions containing ascorbic acid**. Journal of molecular liquids, v. 131, p. 185-189, 2007.

ZHANG, Y. et al. **Supported platinum nanoparticles by supercritical deposition**, Ind. Eng. Chem. Res, v. 44, p. 4161- 4164, 2005.

ZUCOLOTTO, V. **Processamento por fusão de compósitos poliméricos condutores elétricos**. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, SP, 1999.

ZUCOLOTTO, V. et al. **Influência de Negro de Fumo modificado com polianilina na estrutura de compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno)**. Polímeros, v. 12, n. 3, 2002.