

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**PRODUÇÃO DE ESTRUTURAS POROSAS CONTENDO
NANOPARTÍCULAS DE PRATA E SILÍCIO POR *MELT
SPINNING***

Isaac Rodríguez Pérez

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**PRODUÇÃO DE ESTRUTURAS POROSAS CONTENDO
NANOPARTÍCULAS DE PRATA E SILÍCIO POR *MELT*
*SPINNING***

Isaac Rodríguez Pérez
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão do Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciências dos Materiais

Porto Alegre

2015

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia
Prof. Dr. Gerhard Hans Knorschild
Prof. Dr. Antonio Takimi

Prof. Luís Alberto dos Santos
Coordenador do PPGE3M

Dedico a presente dissertação aos meus pais, Fernando e Carmen Dolores, a minha namorada Fulvia e, especialmente, aos meus amigos João, Sara e Theo.

AGRADECIMIENTOS

Agradeço a toda minha família pelo apoio, principalmente aos meus pais pela ajuda emocional e financeira.

À minha namorada Fulvia por estar sempre ao meu lado me corrigindo o inglês.

Ao meu orientador Luís Frederico Pinheiro Dick pelos ensinamentos.

Aos meus colegas do laboratório ELETRORR pela boa vontade em me ajudar nos experimentos, especialmente a João e Sara por me aguentar e me mostrar o que significa a amizade.

Aos professores, funcionários e amigos que fizeram parte desta caminhada: Leandro, Rômulo e Aline do CME; o Sr. Otelo técnico do raio-x; o Tiago Falcade (Coti) e a Prof. Hebe de las Mercedes Villullas.

E por fim, ao Programa de Pós-Graduação em Minas, Metalurgia e Materiais e a CAPES pela bolsa de estudos.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT	XV
INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS	4
<i>1.1.1 Definição</i>	<i>4</i>
<i>1.1.2 Propriedades na nanoescala.....</i>	<i>5</i>
<i>1.1.3 Nanomateriais como catalisadores.....</i>	<i>6</i>
<i>1.1.4 Filmes anódicos porosos</i>	<i>6</i>
1.2 ANODIZAÇÃO DE METAIS VÁLVULA.....	7
<i>1.2.1 Anodização do alumínio</i>	<i>8</i>
<i>1.2.2 Fatores termodinâmicos envolvidos na anodização do alumínio</i>	<i>11</i>
<i>1.2.3 Dependência da temperatura na anodização do alumínio</i>	<i>12</i>
<i>1.2.4 Espessura do óxido em função do potencial aplicado</i>	<i>12</i>
<i>1.2.5 Anodização da liga alumínio prata</i>	<i>13</i>
1.3 ZONAS GUINER-PRESTON (GP).....	14
1.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ALCALINAS (AFCs).....	17
<i>1.4.1 Introdução</i>	<i>17</i>
<i>1.4.2 Prata como catalisador.....</i>	<i>18</i>
1.5 MELT SPINNING.....	19
<i>1.5.1 Explicação do processo</i>	<i>19</i>
<i>1.5.2 Parâmetros de operação do melt spinner</i>	<i>22</i>
2. MATERIAIS E MÉTODOS	23
2.1 MATERIAIS UTILIZADOS	23
2.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O MELT SPINNER.....	23
2.3 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO UTILIZADOS NO MELT SPINNING	24
2.4 ANODIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	27
2.5 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS: ENSAIO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA	28
2.6 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	31
<i>2.6.1 Microscopia ótica (MO)</i>	<i>31</i>

2.6.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV – EDS)</i>	31
2.6.3	<i>Difração de raio-X (DRX)</i>	31
2.6.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	32
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS LIGAS OBTIDAS NO MELT SPINNER	34
3.1.1	MORFOLOGIA MACROSCÓPICA	34
3.1.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	35
3.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS APÓS O TRATAMENTO ELETROQUÍMICO	38
3.2.1	MORFOLOGIA MACROSCÓPICA	38
3.2.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	40
3.2.2.1	Face topo	40
3.2.2.2	Face roda	45
3.2.2.3	Seção transversal	50
3.3	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR RAIOS X	53
3.4	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	54
3.5	ESTUDO DAS PROPRIEDADES DAS SUPERFÍCIES PRODUZIDAS	60
3.6	ENSAIO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA EM MEIO ALCALINO	62
4	APLICAÇÃO DA TÉCNICA PARA UMA LIGA DE AL-SI	68
4.1	ESTUDO MORFOLÓGICO DA LIGA RESFRIADA RAPIDAMENTE POR MICROSCOPIA ÓTICA	70
4.2	COMPARAÇÃO ENTRE A LIGA EUTÉTICA E A LIGA RESFRIADA RAPIDAMENTE (MO)	71
4.3	ESTUDO MORFOLÓGICO DA LIGA APÓS O ENSAIO ESTEQUIOMÉTRICO	71
4.4	ENSAIO ESTEQUIOMÉTRICO DE PRODUÇÃO DE H₂	74
	CONCLUSÃO	76
	REFERÊNCIAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo da escala das nanoestruturas.....	4
Figura 2. Ilustração que descreve os diferentes tipos de nanoestruturas dependendo das suas dimensões (www.rusnano.com).....	5
Figura 3. Esquema de formação de óxidos porosos, neste caso sobre o alumínio, por anodização. 1) Formação de uma camada de óxido em toda a superfície. 2) Distribuições de campos locais causados pelas flutuações da superfície. 3) Formação de poros a causa de flutuações na superfície e/ou temperatura da dissolução. 4) Crescimento de poros estáveis. (Yévenes <i>et al.</i> , 2005).....	7
Figura 4. Esquema do modelo ideal da estrutura dos poros de alumina no alumínio (Keller <i>et al.</i> , 1953) ...	8
Figura 5. Relação entre a tensão aplicada e o eletrólito para a densidade de corrente e a porosidade (Adaptado de Ono <i>et al.</i> , 2004).....	9
Figura 6. Relação entre a distância entre poros e a tensão aplicada para soluções de ácido sulfúrico, ácido oxálico e ácido fosfórico (Adaptado de Li <i>et al.</i> , 1998).....	10
Figura 7. Imagens obtidas por MET de liga eutética Al-Si resfriada rapidamente mostrando (a) seção transversal da alumina porosa com nanopartículas “escuras” (contraste de difração) de Si, (b) difração de área selecionada das partículas e (c) correspondente campos escuro com reflexos de Si (Dick <i>et al.</i> , 2005).....	11
Figura 8. Relação da espessura da camada barreira com a tensão de anodização em ácido fosfórico 4% a 20 °C em regime potencioestático para filmes de alumina (Adaptado de Vrublevsky <i>et al.</i> , 2005).	13
Figura 9. Diagrama de fases Al-Ag que mostra a zona de duas fases metaestáveis correspondente às zonas GP (Baur <i>et al.</i> , 1962).....	15
Figura 10. Detalhe do diagrama de fases Al-Ag indicando a composição da liga usada no trabalho.	16
Figura 11. Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível alcalina com as equações envolvidas (Sommer <i>et al.</i> , 2012).....	17
Figura 12. Componentes de uma AMFC (Sommer <i>et al.</i> , 2012).	18
Figura 13. Foto mostrando os componentes externos do <i>melt spinner</i> construído no Eletrocorr/UFRGS..	20
Figura 14. Desenho do processo de solidificação rápida mediante <i>melt spinning</i> (Santamarta, 2001).	21
Figura 15. Detalhe das varetas de alumínio e dos pedaços de prata.	23
Figura 16. Diagrama de fases para as ligas de alumínio-prata.	24
Figura 17. Reta de calibragem do <i>melt spinner</i> (temperatura vs. corrente).....	25
Figura 18. A) Amostra incandescente dentro do <i>melt spinner</i> marcando a posição da roda do <i>melt spinner</i> , a bobina e o cadinho de quartzo; B) Produto obtido do <i>melt spinner</i>	27
Figura 19. Diagrama explicativo da nomenclatura usada no trabalho para se referir à caracterização das fitas.	27

Figura 20. Montagem experimental da anodização assinalando os principais elementos: eletrodo de platina, agitador magnético, termômetro e amostra.....	28
Figura 21. A) Detalhe do eletrodo usado para as amostras de Al-Ag. B) Montagem experimental para a voltametria cíclica.	29
Figura 22. Detalhe da montagem experimental da célula para a voltametria.	30
Figura 23. Grade de cobre com filme de carbono para a análise MET.	33
Figura 24. (A) Imagem obtida por MO da face da fita que atingiu a roda do <i>melt spinner</i> – face roda. (B) Imagem obtida por MO da face da fita da acima – face topo.....	34
Figura 25. Detalhe da face roda mostrando a direção dos riscos provocados pela roda do <i>melt spinner</i> . .	35
Figura 26. Imagens obtidas por MEV de: (A) <i>Secondary electron imaging</i> (SEI) da face roda da “fita 1”; (B) SEI da face topo da “Fita 1”; (C) SEI da face roda da “Fita 2”; (D) SEI da face topo da “fita 2”.	36
Figura 27. (A) Imagem obtida por MO da face roda após anodização e o estudo eletroquímico. (B) Imagem obtida por MO da face topo após anodização e o estudo eletroquímico.	39
Figura 28. (A) Imagem obtida por MO da face roda após anodização e o estudo eletroquímico. (B) Imagem obtida por MO da face topo após anodização e o estudo eletroquímico.	39
Figura 29. Imagens obtidas por MEV (A) do óxido formado após o tratamento eletroquímico na face roda da amostra e (B) aumento da zona assinalada com um círculo.....	41
Figura 30. Imagem obtida por MEV do óxido formado na face topo da amostra após o tratamento eletroquímico.....	42
Figura 31. Imagem obtida por MEV do óxido formado na face topo da amostra após o tratamento eletroquímico.....	42
Figura 32. Imagem obtida por MEV a alto contraste do óxido formado na face topo da amostra (resolução ≈ 20 nm) após o tratamento eletroquímico.	43
Figura 33. Imagem obtida por MEV assinalando os pontos onde se realizou a análise pontual de composição mediante EDS (resolução ≈ 10 nm) para a amostra após o tratamento eletroquímico..	43
Figura 34. Espectro obtido do ponto 3 mediante EDS.	45
Figura 35. Imagens obtidas por MEV (A) do óxido formado após o tratamento eletroquímico na face roda da amostra e (B) aumento da zona assinalada com um círculo.....	46
Figura 36. Imagens obtidas por MEV da camada de óxido após o tratamento eletroquímico por (A) SEI e (B) BEI da mesma zona.	46
Figura 37. Imagem obtida por MEV do óxido formado na face roda da amostra após o tratamento eletroquímico.	47
Figura 38. Imagem obtida por MEV a alto contraste do óxido formado na face roda da amostra após o tratamento eletroquímico.	47
Figura 39. Imagem da face roda após o tratamento eletroquímico obtida por MEV a alto contraste assinalando os pontos onde se realizou a análise pontual de composição mediante EDS.....	48
Figura 40. Espectro obtido do ponto 5 mediante EDS.	49

Figura 41. Imagens obtidas por MEV de: (A) toda a seção transversal da amostra; (B) região central e (C) borda direita correspondente à face roda depois do tratamento eletroquímico.	50
Figura 42. Imagem obtida por MEV assinalando os pontos onde se realizou a análise pontual de composição mediante EDS.	51
Figura 43. Imagens obtidas por MEV das bordas da fita (A) borda esquerda correspondente à face topo da amostra e (B) borda direita correspondente à face roda.	52
Figura 44. Imagem obtida por MEV BEI da borda da fita mostrando a camada de óxido formada durante a anodização e tratamento eletroquímico.....	52
Figura 45. Difratoograma de: A) liga obtida no <i>melt spinner</i> e B) após anodização e estudo eletroquímico. Os planos marcados correspondem ao alumínio-prata.....	53
Figura 46. Imagem obtida por TEM do óxido da superfície a um aumento de 300k.	55
Figura 47. Imagem obtida por TEM do óxido da superfície a um aumento de 500k.	55
Figura 48. Imagem obtida por TEM da abertura do nanotubo a um aumento de 300k.	56
Figura 49. Imagem obtida por TEM do óxido da superfície a um aumento de 100k mostrando os pontos onde foram realizadas as análises de composição química elementar.	57
Figura 50. Espectros obtidos (A) da matriz da amostra e (B) da nanopartícula escura por EDS no TEM.	58
Figura 51. Imagem obtida por TEM de alta resolução mostrando (A) duas nanopartículas superpostas e (B) uma das nanopartículas embebida na parede do nanotubo.	58
Figura 52. Imagem de TEM do óxido da superfície a alta resolução mostrando o padrão de Moiré nas nanopartículas de prata.	59
Figura 53. Distribuição de tamanho das nanopartículas de prata: (A) região que foi analisada e (B) histograma da distribuição do diâmetro equivalente das nanopartículas e a porcentagem acumulada.....	60
Figura 54. Imagens obtidas por TEM de um nanotubo formado durante a anodização.	61
Figura 55. Imagem obtidas por TEM a alta resolução das nanopartículas formadas na superfície dos nanotubos.	61
Figura 56. Voltametrias cíclicas em meio alcalino para (A) eletrodo de alumínio, (B) eletrodo de alumínio-prata, (C) eletrodo de prata; e em NaOH 0.1 M mais etanol 1 M para (D) eletrodo de alumínio, (E) eletrodo de alumínio-prata e (D) eletrodo de prata.....	63
Figura 57. Voltametria cíclica do alumínio em meio (I) NaOH 0.1 M e (II) NaOH 1 M + etanol 1 M.....	64
Figura 58. Voltametria cíclica da liga Al-Ag em meio (I) NaOH 0.1 M e (II) NaOH 1 M + etanol 1 M.	65
Figura 59. Voltametria cíclica da prata pura em NaOH 1 M.	66
Figura 60. Ilustração da camada de H ₂ formada na superfície da amostra.	67
Figura 61. Esquema do procedimento experimental realizado.....	68
Figura 62. Diagrama de fases esquemático do alumínio-silício com destaque no resfriamento aplicado usando o <i>melt spinner</i> com imagens do cadinho incandescente a 800°C e as fitas obtidas.	69
Figura 63. Esquema do ensaio de volumetria na produção de hidrogénio.	70

Figura 64. Imagem por microscópio ótico da superfície da amostra obtida do <i>melt spinner</i> com aumento de 20X (esquerda) e a mesma imagem com aumento de 100X (direita).	70
Figura 65. Imagem em MO da superfície da liga eutética (esquerda) e superfície da liga tratada termicamente (direita).	71
Figura 66. Imagem obtida por MEV da superfície da amostra de Al-Si após o estudo de produção de H ₂ indicando o diâmetro das nanopartículas de Si formadas.....	72
Figura 67. Imagem obtida por MEV da superfície da amostra de Al-Si após o estudo de produção de H ₂ indicando o diâmetro das nanopartículas de Si formadas.....	73
Figura 68. Imagem obtida por MEV da superfície da amostra de Al-Si após o estudo de produção de H ₂ indicando partículas de Si formadas de maior tamanho (>100 nm).	73
Figura 69. Imagem obtida por MEV e EDS da superfície da amostra de Al-Si após o estudo de produção de H ₂	74
Figura 70. Análise volumétrico de produção de hidrogénio para as amostras de Al puro, Al-Si comum e Al-Si rapidamente resfriado em NaOH 0.1 M a temperatura ambiente (20 °C).	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos de solubilidade dos diferentes compostos formados entre a liga alumínio-prata e o eletrólito (Dean 1998; Lide 2003).	14
Tabela 2. Resultados obtidos da análise mediante EDS (normalizado) das superfícies das duas fitas estudadas.	37
Tabela 3. Porcentagem média em peso de prata das duas fitas separadas por cada face.	38
Tabela 4. Resultados de composição obtidos por EDS da face topo.	44
Tabela 5. Resultados de composição obtidos por EDS da face roda.	49
Tabela 6. Resultados da análise de composição mediante a aproximação de Rietveld.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAP	Alumina anódica porosa
AFCs	Células a combustível alcalinas
AgNPs	Nanopartículas de prata
BEI	Imagem por elétrons retroespalhados
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
Kps	Produto de solubilidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscópio ótico
NP	Nanopartícula
NTs	Nanotubos
OCP	Potencial de circuito aberto
ORR	Reação de redução do oxigênio
PEM	Célula a combustível de troca de prótons
PEMFC	Célula a combustível de etanol direto
SEI	Imagem por elétrons secundários
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
ZGP	Zona de Guiner-Preston (Zona GP)

RESUMO

No presente trabalho estudou-se uma nova rota para obter nanopartículas de prata e silício aleatoriamente dispersas em uma matriz nanoporosa de nanotubos de óxido de alumínio sobre alumínio. Além disso, estudou-se a aplicação deste novo material como ânodo em células a combustível alcalinas com etanol como combustível, usando a prata como catalisador na eletroxidação do etanol e da produção de H₂.

O processo proposto consiste na solidificação rápida mediante *melt spinner* de uma liga de alumínio-prata rica em alumínio (95.25% em peso de alumínio) para obter uma solução sólida supersaturada. Posteriormente foi feita uma anodização porosa em ácido oxálico e estudo eletroquímico em meio alcalino por meia hora. A morfologia da liga obtida foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão equipado com Espectrometria de Raios X Dispersiva em Energia e avaliado o desempenho como ânodo mediante ensaios de voltametria cíclica.

Os resultados obtidos confirmam que o desenvolvimento de um novo processo para produzir nanopartículas cristalinas de prata com um tamanho que varia de 4 a 120 nm, com 95% delas entre 4 e 87 nm. A partir dos estudos eletroquímicos concluiu-se que a liga de Al-Ag produzida exibe um comportamento semelhante ao alumínio puro em NaOH 0.1 M e NaOH 0.1 M com 1 M de etanol. A reação entre o alumínio e o meio alcalino produz uma camada de hidrogênio que impede que a prata catalise a eletroxidação do etanol. Portanto, conclui-se que a liga de alumínio-prata produzida não é um material viável como ânodo em células a combustível alcalinas de etanol direto.

Portanto, foi avaliado o método de produção de nanopartículas para uma liga Al-Si eutética (14.2% em peso). Esta liga com nanopartículas de silício apresentou um incremento no desempenho na produção de H₂ de 17% comparado à liga Al-Si eutética sem o tratamento térmico.

Palavras-chave: nanopartículas, nanotubular, liga Al-Ag, liga Al-Si, melt spinning, produção de hidrogênio.

ABSTRACT

In the present work a new route to obtain silver nanoparticles randomly dispersed in a porous Al₂O₃ nanotube matrix layer on aluminum was studied. Moreover, the use as an anode in alkaline fuel cells (AFC) with ethanol as combustible was studied, using the prepared surfaces as a catalyzer for the electrooxidation of ethanol.

The developed process consists of the rapid solidification (quenching) through melt spinning of an aluminum-silver alloy (92.25 %wt. Al) to obtain a supersaturated solid solution, followed by a porous anodization in oxalic acid and electrochemical treatment in alkaline medium. The morphology of the alloy was characterized by Scanning Electron Microscopy, X-Ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy and Energy Dispersive X. Ray Spectrometry and the performance of the ethanol electrooxidation was tested though cyclic voltammetry.

The obtained results confirm that this process produces crystalline silver nanoparticles with a size varying from 4 to 120 nm with 95% of the particles between 4 and 87 nm. The electrochemical study showed that the produced alloy exhibits a similar behavior to that of pure aluminum in the tested mediums. The reaction between the aluminum and the alkaline medium produces a gaseous hydrogen layer that impedes the catalytic action of silver on the ethanol oxidation. Moreover, it was concluded that the produced alloy is not a viable material for the use as anode for direct ethanol AFCs.

Therefore, the nanoparticle production method was tested for an Al-Si near-eutectic alloy (14.2 %wt.). This alloy with silicon nanoparticles showed an increase in the performance of H₂ production rate of 17% compared to that of the regular Al-Si near-eutectic alloy.

Key words: nanoparticles, nanotubes, Al-Ag alloy, Al-Si alloy, melt spinner, H₂ production.

INTRODUÇÃO

Os conceitos de nanotecnologia e nanomateriais não são novos. A ideia atrás da nanotecnologia data do ano 1959 e foi apresentada pelo físico Richard Feynman. Contudo, em 1989 começou o que atualmente se conhece como nanotecnologia com o descobrimento do microscópio de tunelamento de corrente que permitia “observar” átomos individuais (Haick, 2013).

Devido ao seu pequeno tamanho, os nanomateriais apresentam novas propriedades que podem diferir das propriedades dos mesmos materiais com um tamanho maior. Estas novas propriedades incluem o efeito quântico (quantum size effect) ou propriedades óticas não-lineares (Zhang *et al.*, 2007).

As nanopartículas de prata (AgNPs) são de particular interesse pelo efeito bactericida, na indústria têxtil, pelas propriedades eletroquímicas, óticas e a atividade catalítica. Referente ao efeito bactericida, tem sido extensivamente estudado o uso de prata na desinfecção higiênica de dispositivos médicos e em tratamento de água (Bosetti *et al.*, 2002; Cho *et al.*, 2005; Gupta *et al.*, 1998; Jain *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2008b). Suas propriedades eletroquímicas proporcionam a capacidade de serem usadas como sensores, enquanto suas propriedades óticas possibilitam o uso em dispositivos eletroluminescentes ou em marcadores biológicos. No entanto, para a indústria, destaca-se o uso das AgNPs como material catalítico (Köhler *et al.*, 2008).

A atividade catalítica das nanopartículas de prata é dependente do tamanho das partículas (Zhang *et al.*, 2004), da sua distribuição e do meio físico-químico (Zhang *et al.*, 2007). Geralmente, o tamanho e distribuição das nanopartículas de prata são controladas através do ajuste das condições de reação ou escolhendo entre os diferentes métodos de síntese (He *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2005).

Nos últimos anos houve um grande interesse nos processos de produção de nanopartículas que possam controlar o tamanho e/ou a forma delas (Zhang *et al.*, 2007). Há uma grande quantidade de métodos para sintetizar as nanopartículas de prata. Destacam-se as rotas de síntese mediante a redução química (redução dos íons de prata em soluções aquosas (Leopold *et al.*, 2003) ou não aquosas (Leopold

et al., 2003)), método de *template* (Yang *et al.*, 2007), redução eletroquímica (Yin *et al.*, 2003), redução fotocatalítica (He *et al.*, 2014), sínteses assistida por microondas (Sreeram *et al.*, 2008), redução por irradiação (Sharma *et al.*, 2009), por microemulsão (Ji *et al.*, 1999), redução bioquímica (Mukherjee *et al.*, 2001) entre outros (Zhang *et al.*, 2007).

Entre estes métodos, o mais usado é a redução química para a rápida produção de grandes quantidades de nanopartículas. Por estes métodos porém, a forma destas nanopartículas é controlada pelas condições da reação e as partículas produzidas tendem a crescer ou se agregar para formar partículas maiores (Zhang *et al.*, 2007).

Este trabalho objetivou desenvolver uma nova rota baseada na eletroquímica para produzir nanopartículas embebidas em um óxido poroso de alumina de uma forma mais simples que as atuais. Diferentemente das rotas atuais, a rota desenvolvida não consiste em depositar partículas sobre as-superfícies porosas previamente formadas, mas sim, as partículas formadas estão embebidas no próprio óxido.

Objetivos

O presente trabalho objetiva o desenvolvimento de um método, totalmente inovador de preparação de material nanoestruturados contendo nanopartículas metálicas. Espera-se obter, nanotubos (NTs) de óxido de alumínio (Al_2O_3) contendo nanopartículas (NPs) de prata aleatoriamente dispersas. As metas desta dissertação são:

- Desenvolvimento de um novo método para obtenção de nanopartículas de prata com uma elevada área superficial incluídas em uma matriz de óxido de alumínio.

- Utilização do equipamento *melt spinner* para obter um resfriamento rápido para a obtenção das ligas supersaturadas e de fina estrutura que darão origem ao suporte e catalisador.

- Estudo da anodização para precipitação de nanopartículas de Ag sem sua dissolução. Objetiva-se anodizar as ligas de modo a obter nanotubos de Al_2O_3 com nanopartículas de prata aleatoriamente dispersas.

- Caracterizar nanopartículas mediante microscopia ótica (MO), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de raios X dispersiva em energia (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com EDS.

- Avaliar o desempenho da liga como ânodo em células AFC de etanol direto por ensaios de voltametria cíclica (VC).

- Testar as estruturas produzidas em aplicações tais como a catálise da reação de oxidação de Etanol e produção de H_2 .

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Nanotecnologia e nanomateriais

1.1.1 Definição

A síntese de nanomateriais é atualmente uma das áreas mais ativas em nanociência. Os nanomateriais são materiais com dimensão na faixa da nanoescala, isto é entre 1 e 100 nanômetros. A qualidade mais importante e surpreendente destes novos materiais é a dependência das propriedades físicas do material do tamanho (García-Martínez *et al.*, 2008).

Para ilustrar o tamanho das nanoestruturas: Se um nanotubo de carbono (de diâmetro 10 nm) tiver o tamanho de um cigarro (de diâmetro 0.7 cm), este cigarro teria a superfície da ilha de Lampedusa (Itália), com uma superfície de 20.2 km² (que equivale a um diâmetro de 5 km se ela fosse cilíndrica).

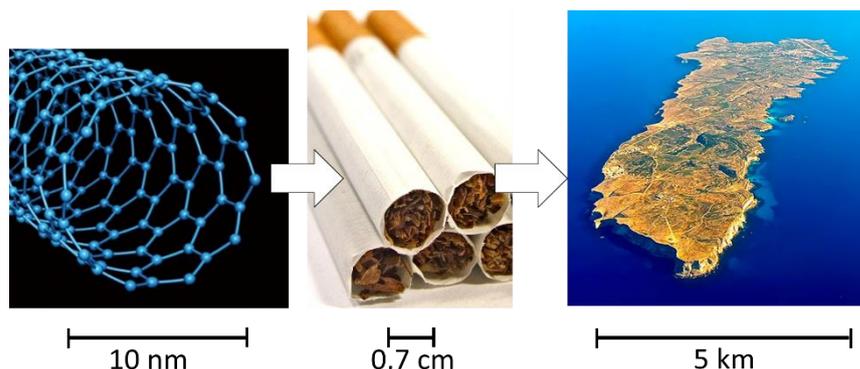


Figura 1. Exemplo da escala das nanoestruturas.

Nesta descrição de nanoestruturas é preciso diferenciar entre o número de dimensões que possuem as estruturas nanométricas:

1. As nanopartículas são estruturas que possuem de 1 a 100 nm em cada dimensão espacial. Estas estruturas são classificadas como nanoestruturas zero dimensionais ou adimensionais (0D) (Haick, 2013).
2. Os nanotubos e nanofios, possuem um diâmetro característico entre 1 e 100 nm e um comprimento que pode ser muito maior. Estas estruturas são classificadas como nanoestruturas monodimensionais (1D) (Haick, 2013).

3. Superfícies nanotexturadas ou películas finas, tendo uma espessura de entre 1 e 100 nm, enquanto que as outras duas dimensões são muito maiores. Estas estruturas são classificadas como nanoestruturas bidimensionais (2D) (Haick, 2013).

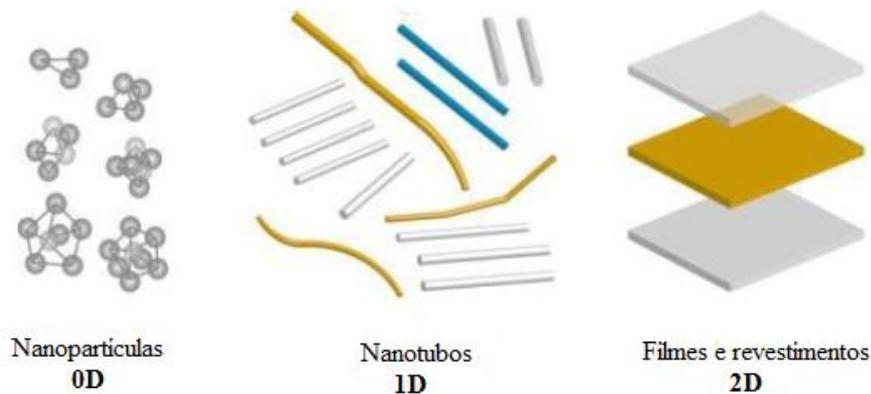


Figura 2. Ilustração que descreve os diferentes tipos de nanoestruturas dependendo das suas dimensões (www.rusnano.com)

1.1.2 Propriedades na nanoescala

As propriedades dos nanomateriais frequentemente diferem das propriedades químicas, biológicas e físicas dos materiais com dimensões maiores, mesmo quando a composição é a mesma. Algumas propriedades dos nanomateriais não variam com a dimensão, enquanto que outras mudam drasticamente abaixo de certo tamanho (Lövestam *et al.*, 2010). Algumas propriedades na nanoescala são resultado do confinamento de átomos e elétrons em poucos nanômetros. Estes efeitos são mais dominantes em tamanhos de partícula de umas poucas dezenas de nanômetros (menos de 30 nm). Estas características podem alterar significativamente o comportamento físico básico do material, como as propriedades óticas, elétricas e magnéticas (Lövestam *et al.*, 2010).

Outros mecanismos associados aos nanomateriais e que levam estes a terem propriedades diferenciadas são os efeitos da interface particular (*Particular Interface Effect*) e os resultantes do número limitado de constituintes.

1.1.3 Nanomateriais como catalisadores

Os nanomateriais têm uma superfície específica superior aos materiais da macro escala. Isto é, a relação entre área e a massa do material é maior do que a dos materiais de maior tamanho, “*grosseiros*”. Por exemplo, partindo unicamente de considerações geométricas, 10 gramas de nanopartículas de prata esférica com diâmetro de 10 nm apresenta uma área superficial total de cerca de 600 m². Se comparadas com uma única esfera de prata sólida com a mesma massa, tem uma área superficial total de aproximadamente 5 cm². Portanto, a área superficial da prata nanoesférica supera a do material grosseiro por um fator de 1.2 milhões. Se, ao invés de nanoesferas, tivéssemos pó de prata com um diâmetro de grão de 50 microns (semelhante ao cimento em pó), o aumento da superfície seria multiplicado por um fator de 250 vezes em relação à da esfera individual (Lövestam *et al.*, 2010).

Como as reações químicas ocorrem frequentemente na superfície dos materiais (reações heterogêneas), é de se esperar que os nanomateriais sejam muito mais reativos do que os mesmos materiais em escala macro (Lövestam *et al.*, 2010).

1.1.4 Filmes anódicos porosos

Nas últimas décadas, filmes anódicos nanoporosos de alumínio têm despertado grande interesse da comunidade científica, como material versátil e de custo relativamente baixo para a fabricação de uma variedade de nanoestruturas, devido às propriedades únicas que apresentam, tais como elevada razão superfície/volume, forte capacidade de adsorção e canais adequados para condução de espécies (Feil, 2010; Ertan *et al.*, 2008). Particularmente, com o desenvolvimento da tecnologia da alumina, uma grande variedade de nanoestruturas (metais e óxidos) têm sido preparada para as mais diversas aplicações. Tais estruturas são caracterizadas por uma morfologia homogênea de poros paralelos, os quais crescem perpendiculares à superfície do substrato metálico com distribuição e dimensões nanométricas (Schmuki *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2011). Um grande número de materiais pode ser depositado (ou crescido), seletivamente, dentro desses poros empregando várias técnicas, tais como

eletrodeposição, *sputtering*, evaporação térmica, *chemical vapour deposition*, deposição com pulso de laser, impregnação a elevadas temperaturas e processo sol-gel. As aplicações desses nanomateriais podem ser, também, as mais diversas, como por exemplo, na fabricação de sensores químicos, membranas bioquímicas e sondas, em sistemas de degradação de substâncias poluentes, em sistemas de conversão de energia, como células solares e células a combustível e em sistemas de armazenamento de energia, entre outros (Ertan *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2011).

1.2 Anodização de metais válvula

A anodização é um processo eletrolítico que produz uma camada de óxido sobre a superfície de metais válvula, como o alumínio, mediante a aplicação de uma corrente anódica ou de alto potencial positivo. Normalmente, o sistema é composto por dois eletrodos ligados a uma fonte de corrente contínua (processo galvanostático). Frequentemente, os filmes de óxido são do tipo barreira, quando o crescimento ocorre em eletrólitos aproximadamente neutros. Estes filmes possuem uma espessura uniforme, a qual é determinada pela voltagem de formação. Em eletrólitos ácidos, por outro lado, se observa a formação de filmes porosos (Figura 3) (Yévenes *et al.*, 2005).

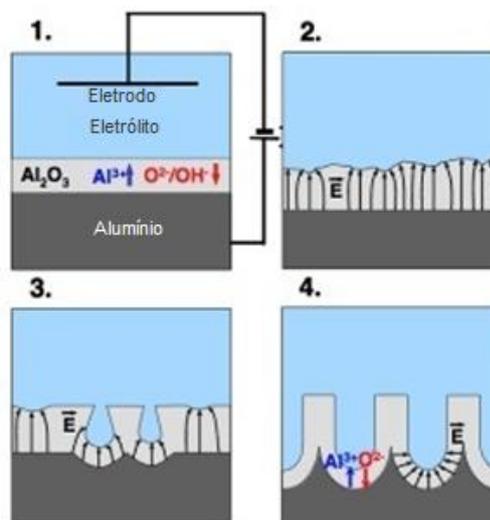


Figura 3. Esquema de formação de óxidos porosos, neste caso sobre o alumínio, por anodização. 1) Formação de uma camada de óxido em toda a superfície. 2) Distribuições de campos locais causados pelas flutuações da superfície. 3) Formação de poros a causa de flutuações na superfície e/ou temperatura da dissolução. 4) Crescimento de poros estáveis.

(Yévenes *et al.*, 2005).

No caso de alumínio, por exemplo, filmes de alumina porosa podem ser produzidos em todos os ácidos que não causem corrosão localizada (por exemplo HCl ou HBr). Além do ácido sulfúrico e fosfórico, muitos ácidos orgânicos já foram estudados (Knörnschild *et al.*, 2013).

1.2.1 Anodização do alumínio

A anodização do alumínio de alta pureza para obter uma camada de alumina anódica porosa (AAP) é um processo que vem sendo estudado há séculos. AAP contém nanoporos altamente ordenados com dimensões controláveis e homogêneas, dispostos em padrão hexagonal (Zhao *et al.*, 2007).

Vários ácidos podem ser usados como eletrólitos para a anodização do alumínio. Os ácidos mais usados são o ácido fosfórico, que não forma Al_2O_3 poroso e sim barreira se o Al é puro, (Ono *et al.*, 2004; Zheng *et al.*, 2012), ácido sulfúrico (Ono *et al.*, 2004; Li *et al.*, 1998; Camargo *et al.*, 2009) e o ácido oxálico (Vrublevsky *et al.*, 2008; Jagminas, 2008; Shingubara, 2003 ; Zheng *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2008a).

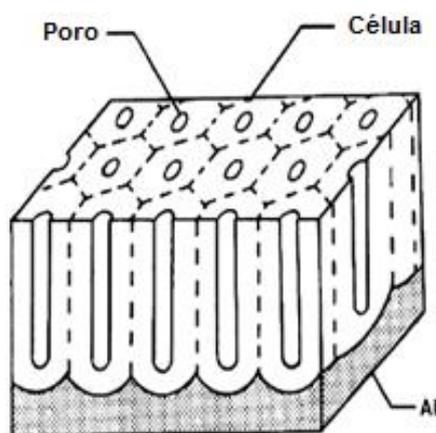


Figura 4. Esquema do modelo ideal da estrutura dos poros de alumina no alumínio (Keller *et al.*, 1953)

Ono *et al.* (2004) compara o desempenho destes três ácidos na anodização do alumínio. Na Figura 5 se pode observar uma comparação entre o uso dos ácidos sulfúrico, oxálico e fosfórico como eletrólitos para a anodização do alumínio. Os parâmetros de cada experimento foram 0.3 M de ácido sulfúrico a 20 °C, 0.3 M de

ácido oxálico a 20 °C e 0.2 M de ácido fosfórico a 0-5°C. A anodização foi realizada a uma voltagem constante durante 1 hora, à exceção do ácido fosfórico para tensões inferiores a 90 V, que foi realizada durante 2 horas para obter o suficiente desenvolvimento dos poros.

Como mostra-se na Figura 5, a densidade de corrente aumenta exponencialmente com o aumento da tensão aplicada, embora há também uma correlação entre a densidade de corrente com o eletrólito usado. Observou-se que o ácido sulfúrico, a menor tensão aplicada, possui a maior densidade de corrente, com uma densidade de $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ aplicando 30 V. O ácido oxálico também mostra uma elevada densidade de corrente à baixa tensão, com aproximadamente $55 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ a 60 V. O ácido fosfórico apresenta baixas densidades de corrente ($<5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) até tensões de 150 V.

Com respeito à porosidade, é de se notar que para o ácido fosfórico é necessário aplicar uma tensão maior para se obter a mesma porosidade que com o ácido sulfúrico ou o ácido oxálico, que apresentam um comportamento semelhante.

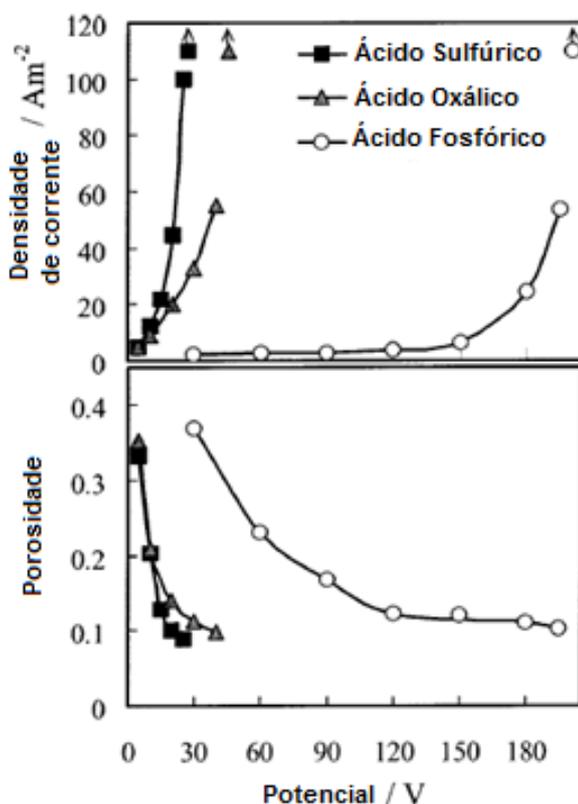


Figura 5. Relação entre a tensão aplicada e o eletrólito para a densidade de corrente e a porosidade (Adaptado de Ono *et al.*, 2004).

Li *et al.* (1998) estudaram a relação entre a tensão aplicada, o eletrólito usado e a distância entre poros. Segundo o estudo, a distância cresce linearmente com a tensão aplicada para estruturas porosas desordenadas. Na Figura 6 mostra-se esta relação linear entre a tensão aplicada e a distância entre poros para a alumina porosa autoorganizada quando ela é anodizada com ácido sulfúrico, ácido oxálico e ácido fosfórico.

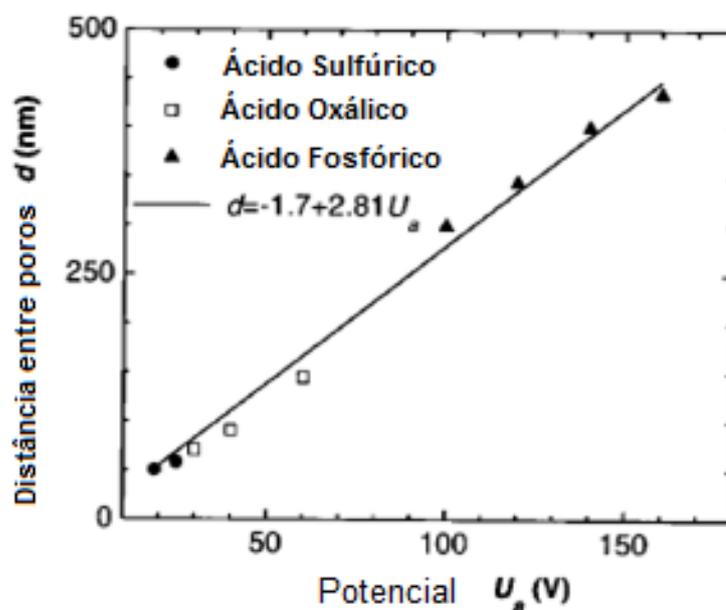


Figura 6. Relação entre a distância entre poros e a tensão aplicada para soluções de ácido sulfúrico, ácido oxálico e ácido fosfórico (Adaptado de Li *et al.*, 1998).

Além das condições de crescimento dos óxidos, a funcionalidade desses materiais pode ser manipulada ainda por tratamentos adicionais como recozimento, dopagem, sensitização entre outros (Beranek *et al.*, 2005; Hahn *et al.*, 2007; Varghese *et al.*, 2003), os quais permitem alterar as propriedades físicas e químicas originais, seja por mudança na estrutura, morfologia e composição ou por incorporação de outro elemento.

Por outro lado, a incorporação de nanopartículas de elementos ou compostos ao metal durante o processo de fabricação deste para posterior anodização não é citada na literatura e foi estudada preliminarmente por Dick *et al.* (2005). Obtiveram-se nanopartículas de Si com diâmetro variando entre 5 e 50 nm na matriz amorfa de alumina vista em seção transversal na Figura 7 B, como demonstra a difração de área selecionada (Figura 7 A) e correspondente campo escuro com os reflexos de Si (Figura 7 C).

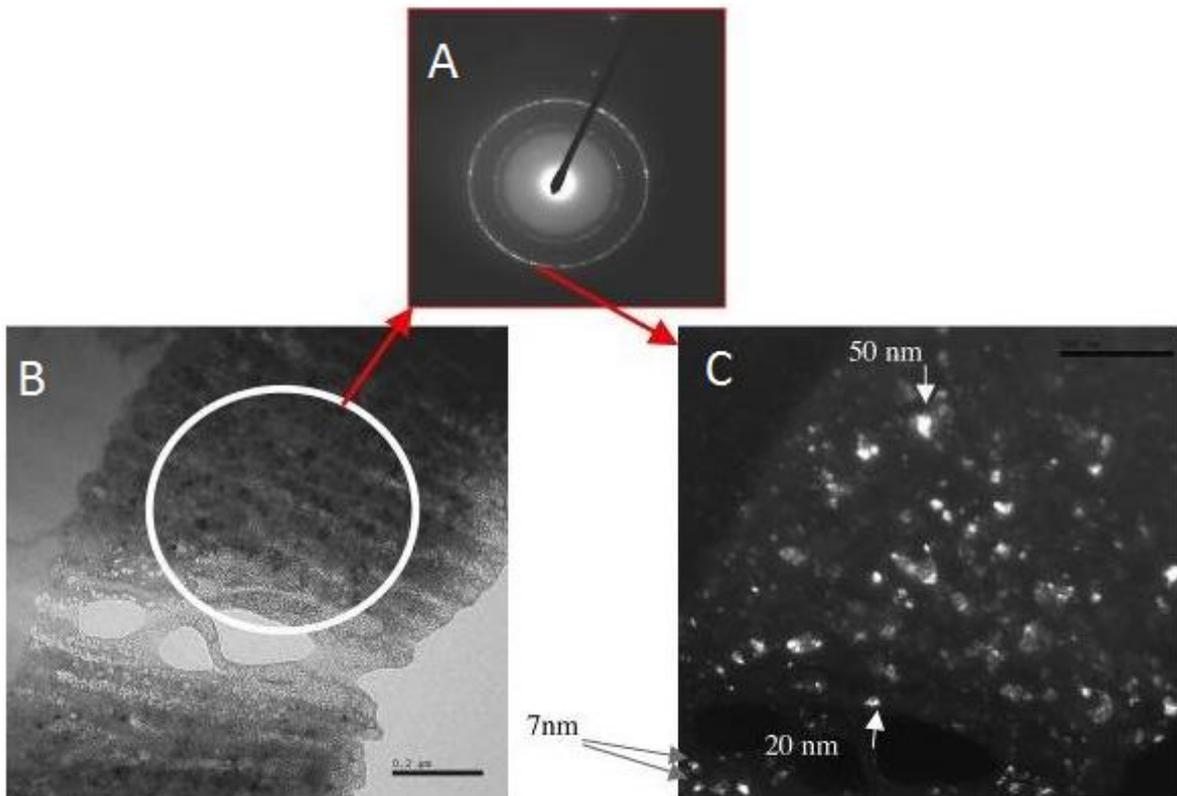
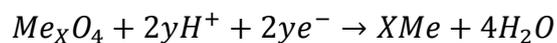


Figura 7. Imagens obtidas por MET de liga eutética Al-Si resfriada rapidamente mostrando (a) seção transversal da alumina porosa com nanopartículas “escuras” (contraste de difração) de Si, (b) difração de área selecionada das partículas e (c) correspondente campos escuro com reflexos de Si (Dick *et al.*, 2005).

1.2.2 Fatores termodinâmicos envolvidos na anodização do alumínio

Eletrodos de óxidos insolúveis são sensíveis ao pH, isto é, podem ser definidos em função do pH:

Redução:



Para o eletrodo Al_2O_3/Al :



Assumindo que não há a presença de ânions complexos, a equação de Nerst será:

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln\left(\frac{|red|}{|ox|}\right)$$

Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em Kelvin, z é o número de elétrons trocados na reação do eletrodo e F é a constante de Faraday (95487 C mol⁻¹). Então, o potencial do eletrodo E_{Al₂O₃/Al} pode ser escrito a 25°C como:

$$E_{ox/me} = E_{ox/me} - 59,16mV \cdot pH$$

Empregando-se o valor de ΔG° (= - E°·zF) da reação do óxido em condições padrão:

$$E_{Al_2O_3/Al} = -1504 mV - 59,16 mV \cdot pH$$

1.2.3 Dependência da temperatura na anodização do alumínio

Uma menor temperatura evitar que a estrutura do óxido formado se dissolva no eletrólito. Por exemplo, a anodização a 40 V em ácido oxálico é realizada a uma temperatura entre 5 a 19 °C, enquanto que para a anodização a 195 V em ácido fosfórico deve estar a uma temperatura entre 0 e 2 °C (Li *et al.*, 1998).

Outra razão para manter a temperatura baixa é para evitar um aquecimento local no fundo dos poros durante o andamento da anodização, já que o calor gerado poderia causar a destruição dos mesmos (Li *et al.*, 1998).

1.2.4 Espessura do óxido em função do potencial aplicado

A espessura do óxido de alumínio é, essencialmente, determinada pela tensão aplicada e o eletrólito usado, embora haja variações dependendo da temperatura (Li *et al.*, 1998).

A espessura das camadas barreira de alumina aumenta linearmente com a resistência elétrica e a queda de tensão através dela. A queda de potencial anódico é diretamente proporcional à resistividade da camada de alumina. A relação entre a espessura da camada no tempo concorre com o processo de ataque (*etching*) nos poros (Bwana, 2008).

O aumento linear do potencial do ânodo na etapa de anodização provoca um aumento na espessura da camada barreira de alumina. A Figura 8 mostra a relação entre a espessura da camada de alumina porosa e a voltagem aplicada na anodização em ácido fosfórico 4% a 20 °C. A dependência da espessura da camada e da tensão aplicada, assim como para o crescimento do óxido em ácido oxálico, mostra um caráter linear (Vrublevsky *et al.*, 2005). A taxa de formação da camada barreira de Al₂O₃ é de 1.2 nm/V.

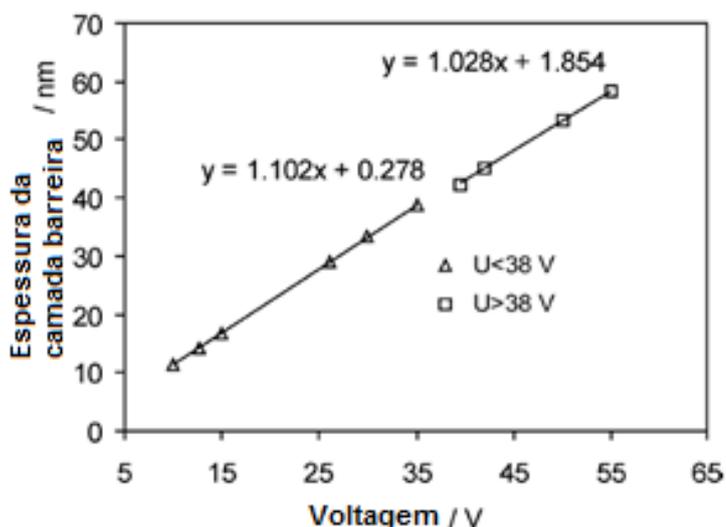


Figura 8. Relação da espessura da camada barreira com a tensão de anodização em ácido fosfórico 4% a 20 °C em regime potencioestático para filmes de alumina (Adaptado de Vrublevsky *et al.*, 2005).

1.2.5 Anodização da liga alumínio prata

Devido à inexistência de trabalhos sobre a anodização de ligas alumínio-prata, foram selecionados os eletrólitos comuns para anodizar alumínio puro e se estudou a tendência a reagir da prata no eletrólito. Para o presente estudo, o objetivo é que o eletrólito não dissolva a prata, já que o objetivo é obter nanopartículas de prata embebidas na matriz porosa do óxido de alumínio. Para isso, é necessário verificar a tendência do eletrólito em formar compostos solúveis de prata mediante o conhecimento do produto de solubilidade (K_{ps}). Sabe-se que para um menor K_{ps} maior será a estabilidade da prata no eletrólito.

Na Tabela 1 mostram-se os produtos de solubilidade a 25 °C dos possíveis compostos formados com os eletrólitos selecionados para realizar a anodização do alumínio (ácido sulfúrico, ácido oxálico e ácido fosfórico). Observa-se que o ácido

fosfórico (fosfato de prata) possui o menor produto de solubilidade com K_{ps} de $8,89 \cdot 10^{-17}$, seguido do ácido oxálico (oxalato de prata) com K_{ps} de $5,4 \cdot 10^{-12}$ e o ácido sulfúrico (sulfato de prata) com K_{ps} de $1,2 \cdot 10^{-5}$.

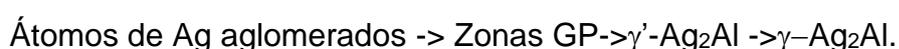
Tabela 1. Produtos de solubilidade dos diferentes compostos formados entre a liga alumínio-prata e o eletrólito (Dean 1998; Lide 2003).

Nome do composto	Fórmula do composto	K_{ps} (Produto de solubilidade) a 25°C
Brometo de prata	AgBr	$5,35 \cdot 10^{-13}$
Bromato de prata	AgBrO ₃	$5,38 \cdot 10^{-5}$
Sulfato de prata	Ag ₂ SO ₄	$1,20 \cdot 10^{-5}$
Oxalato de prata	Ag ₂ C ₂ O ₄	$5,40 \cdot 10^{-12}$
Fosfato de prata	Ag ₃ PO ₄	$8,89 \cdot 10^{-17}$

Mediante a anodização da liga Al-Ag esperava-se a incorporação das nanopartículas de prata na camada porosa de alumina.

1.3 Zonas Guiner-Preston (GP)

No tratamento térmico de ligas comerciais observa-se a precipitação das chamadas Zonas GP, que são os responsáveis pelo endurecimento destas ligas. As zonas de GP são formações mono-moleculares metaestáveis precipitadas no interior do cristal metálico em planos de menor módulo de elasticidade $(100)_{\text{CFC,CCC}}$ e $(10-10)_{\text{HCP}}$. Por serem bidimensionais (ou monodimensionais), não constituem uma fase, pois não tem ordem a longa distância numa direção. No processo de envelhecimento das ligas de alumínio supersaturadas em prata, as zonas GP equiaxiais precipitam devido à pequena diferença entre os tamanhos atômicos do alumínio (solvente) e da prata (soluto). A decomposição se descreve geralmente (Li *et al.*, 2010):



Os precipitados formados γ' e γ são esféricos, e ambos possuem uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (hcp) (Li *et al.*, 2010). Apesar da força motriz para a precipitação das Zonas GP ser menor do que a da fase em equilíbrio, a barreira para a nucleação é menor, provocando uma nucleação mais rápida. As zonas GP têm interfaces coerentes com a matriz e aproximadamente contém duas camadas de átomos.

Na Figura 9 mostra-se o diagrama de fases do Al-Ag indicando as duas fases metaestáveis correspondente às zonas GP.

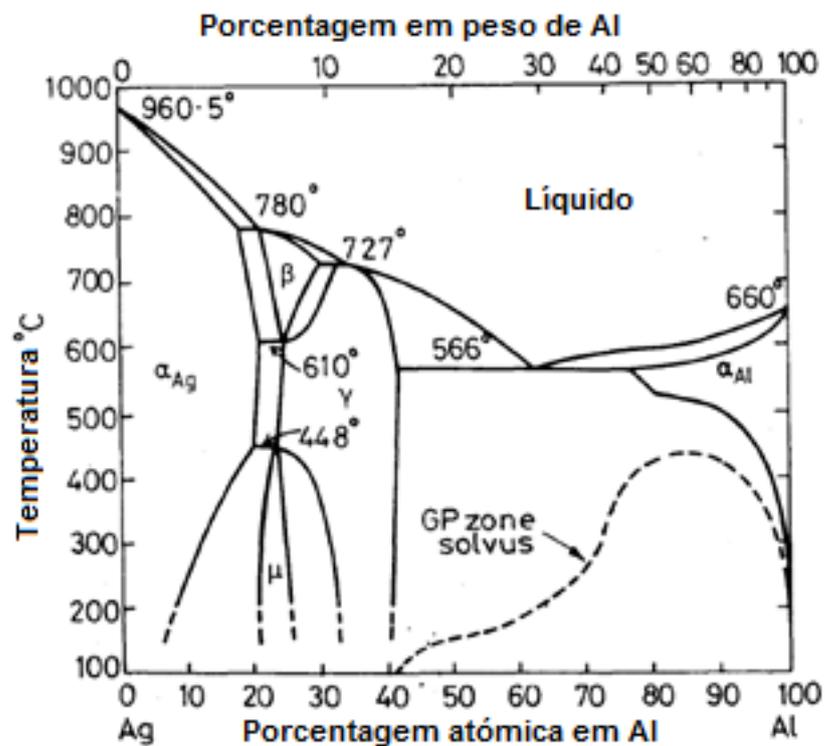


Figura 9. Diagrama de fases Al-Ag que mostra a zona de duas fases metaestáveis correspondente às zonas GP (Baur *et al.*, 1962).

Na Figura 10 mostra-se em detalhe o diagrama da Figura 9 indicando à composição da liga usada no trabalho e indicando a composição média (nominal) e a composição base (1º sólido).

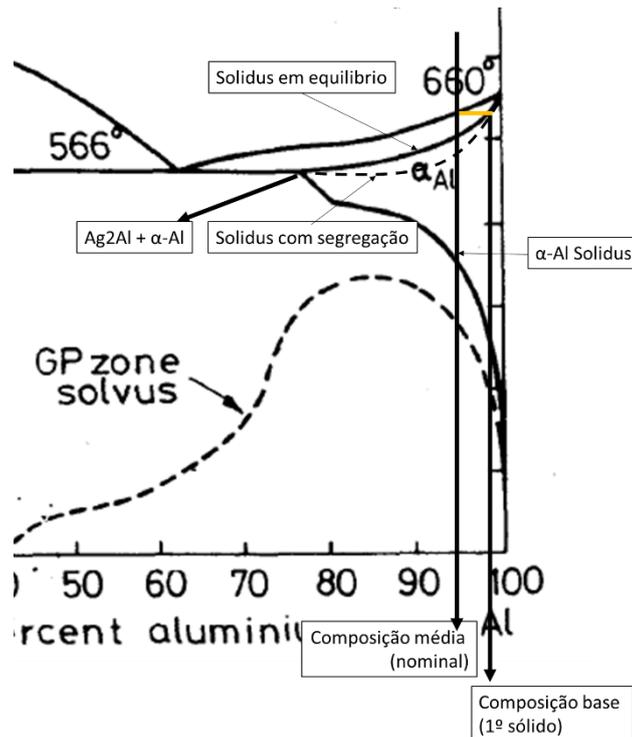


Figura 10. Detalhe do diagrama de fases Al-Ag indicando a composição da liga usada no trabalho.

Borelius e Larsson (1956) atribuem a formação de precipitados GP à falta de miscibilidade metaestável. Nesse trabalho, sugere-se dois estados para as zonas GP que se formam antes dos precipitados γ' -Ag₂Al e γ -Ag₂Al: Os do tipo γ' , compostos de precipitados alongadamente ordenados com uma temperatura crítica de 227 °C e um teor de prata do 55-60 % atômico e os tipo γ , formados por segregações de prata com uma temperatura crítica de 447 °C e com um teor de prata em torno do 30% atômico.

Este comportamento de formação de precipitados mono-atômicos no interior dos cristais metálicos é a base deste novo processo de obtenção de nanopartículas de prata embebidas na matriz de alumínio. Espera-se que nanopartículas de prata precipitem no interior da estrutura cristalina do alumínio e, com o tratamento eletroquímico posterior, estas nanopartículas fiquem embebidas nos nanotubos de alumina formados.

1.4 Células a combustível alcalinas (AFCs)

1.4.1 Introdução

De todos os tipos de células a combustível, as células a combustível alcalinas (AFC) são as mais antigas. As AFCs foram desenvolvidas e estudadas extensivamente durante os anos 1960 a 1980 (Appleby et al., 1988).

Se comparamos as AFCs com as células a combustível de membrana eletrolítica polimérica (PEM) com etanol como combustível (PEMFC), as AFCs podem, teoricamente, ultrapassar o rendimento das PEMFC. Algumas das primeiras células pressurizadas AFC mostravam densidades de corrente maiores que as que se obtém atualmente com as células PEM (Antolini and Gonzalez, 2010).

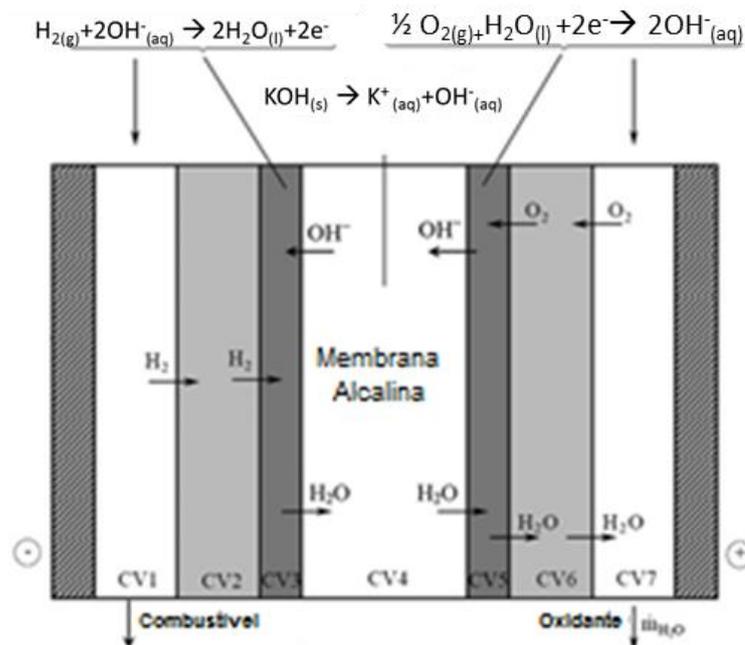


Figura 11. Desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível alcalina com as equações envolvidas (Sommer et al., 2012)

As AFCs tem numerosas vantagens comparadas às células PEM nas cinéticas do ânodo e na polarização ôhmica. A natureza menos corrosiva do meio alcalino pode levar a um aumento da longevidade da operação. A cinética da reação de redução do Oxigênio (ORR) e da oxidação do etanol são mais favorecidas em meio alcalino do que em alguns meios ácidos como, por exemplo,

em meio com H_2SO_4 usando um eletrodo de Pt ou em $HClO_4$ usando um catalisador de Ag (Blizanac *et al.*, 2007).

Esta cinética inerentemente rápida em meio alcalino permite o uso de eletrocatalisadores que não sejam metais nobres. Metais de baixo custo, tais como prata e níquel, podem ser usados nestas células AFC, tornando a tecnologia mais barata do que a das PEMFC que precisam de catalisadores de platina (Antolini and Gonzalez, 2010).

O principal interesse nas AFCs estão no seu uso em fontes alternativas de energia, em transporte e em eletrônicos de consumo (Dillon *et al.*, 2004). O metanol é um dos combustíveis mais promissórios para as AFCs (Wasmus and Küver, 1999), mas outros álcoois de baixo peso molecular, como o etanol ou etileno-glicol, também são possíveis alternativas (Antolini and Gonzalez, 2010).

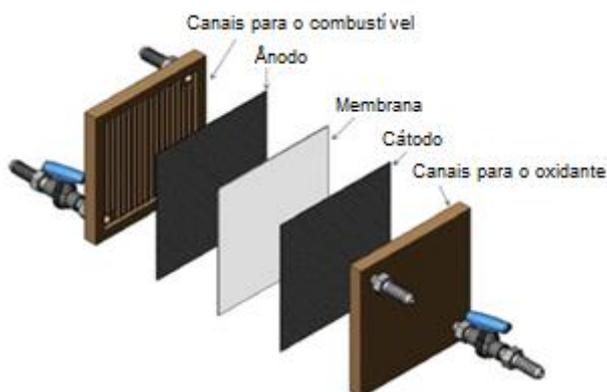


Figura 12. Componentes de uma AMFC (Sommer *et al.*, 2012).

Atualmente, a maioria das AFCs utiliza uma membrana de troca de prótons (*acidic proton exchange membrane*). Com uma membrana fortemente ácida, o CO_2 gerado na reação do ânodo pode ser facilmente removido (Antolini and Gonzalez, 2010).

1.4.2 Prata como catalisador

A prata tem sido estudada como um potencial substituto para a Pt como material do ânodo em meios alcalinos devido a sua razoavelmente alta atividade e

o seu menor custo. Além disso, há estudos que mostram que a prata pode ser até mais estável do que a Pt em tempos de operação longos (Furuya and Aikawa, 2000). Contudo, a atividade da Pt na reação de ORR é, pelo menos, 10 vezes maior do que os outros catalisadores (Demarconnay *et al.*, 2004).

A prata em meio alcalino se oxida em duas etapas: em primeiro lugar, forma-se uma camada de Ag_2O . Esta camada é parcialmente oxidada em uma segunda etapa a AgO (Kötz and Yeager, 1980). A ORR envolve a participação de 2 e 4 elétrons, dependendo da morfologia e, em particular, do estado de oxidação e do potencial do eletrodo (Demarconnay *et al.*, 2004; Chatenet *et al.*, 2002). É importante indicar que quando incrementado o pH do eletrólito favorece-se o efeito catalisador da prata enquanto desfavorece o da Pt. A prata torna-se competitiva frente à Pt em meios fortemente alcalinos (Antolini and Gonzalez, 2010).

1.5 Melt spinning

1.5.1 Explicação do processo

O *melt spinner* é um equipamento de solidificação rápida que, mediante um jato metálico sobre uma roda de cobre em rotação, permite a produção de finas tiras metálicas a partir de uma liga fundida. A solidificação da liga é causada pela transferência de calor a energia cinética (Hagen *et al.*, 2001). Tiras contínuas e longas podem ser produzidas pela técnica de *melt spinning*, com 1 a 100 μm de espessura para velocidades tangenciais da roda entre 15 e 300 m s^{-1} (Fernandes de Lima *et al.*, 1992). Embora o *melt spinning* seja um processo útil e econômico de obter fitas rapidamente resfriadas, a espessura ótima das fitas é de valores inferiores a 100 μm (Malarría *et al.*, 2006).

O aparelho é formado por (Cózar *et al.*, 2010) (Figura 13):

- Tubo onde se coletam as fitas.
- Câmara onde fica a amostra.
- Bobina de indução.
- Roda de cobre.



Figura 13. Foto mostrando os componentes externos do *melt spinner* construído no Eletrocorr/UFRGS.

Para este método precisa-se de uma atmosfera controlada e inerte para evitar a oxidação dos componentes da liga. Para obter esta atmosfera, purga-se o interior da câmara e posteriormente preenche-se com um gás nobre como o argônio.

As amostras são introduzidas em um tubo de quartzo onde no extremo cônico se há um orifício de dimensões pré-determinadas. Esta abertura está acima da roda metálica de raio determinado. A liga funde-se mediante indução a alta frequência mediante um solenóide que envolve o cadinho de quartzo. Uma vez fundida a liga e com a temperatura desejada, a liga é expulsa através da pressão exercida pelo gás inerte até a roda. Quando o jato é lançado sobre o substrato forma-se uma poça com cerca do dobro do diâmetro do filete. Essa poça é carregada pela superfície da roda, durante determinado tempo de contato e expelida pela ação da força centrífuga, após o início do processo de solidificação (Fernandes de Lima *et al.*, 1992). Então, a variação da velocidade da roda permite um efetivo controle da taxa de resfriamento do processo *melt spinning* (Silva *et al.*, 2011). No processo de *melt spinning*, a taxa de resfriamento obtida ultrapassa facilmente os 10^6 K s^{-1} (Malarría *et al.*, 2006). Na Figura 14 é mostrado um desenho do processo (Santamarta, 2001).

Os principais parâmetros a serem considerados neste processo são (Cózar *et al.*, 2010):

- Diâmetro do buraco do cadinho no qual o metal é fundido.
- Distância do cadinho até a roda de cobre.
- Pressão na câmara.
- A pressão de injeção do gás nobre.
- Velocidade linear da roda de cobre, que determina o tempo de contato entre o metal e a roda.
- Temperatura dentro do cadinho.

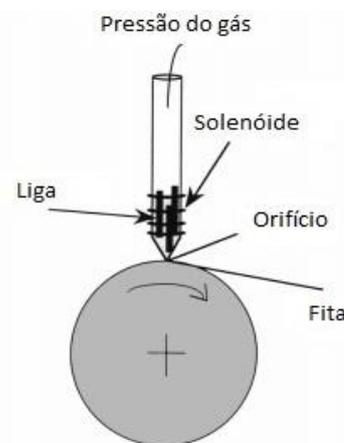


Figura 14. Desenho do processo de solidificação rápida mediante *melt spinning* (Santamarta, 2001).

O processo *melt spinning* permite a fabricação de ligas homogêneas, supersaturadas, que dificilmente podem ser produzidas por outros métodos. De fato, entre as técnicas de resfriamento rápido, uma das mais usadas é o *melt spinning* (Malarría *et al.*, 2006). As ligas produzidas por *melt spinning* são frequentemente amorfas, de baixa ductilidade o que facilita a moagem e a transformação deste material em pó. Para a fabricação de óxidos o uso das fitas finas é uma vantagem, pois pode ser transformada em óxido completamente através de anodização, dispensando um processo de separação de óxido e substrato metálico.

1.5.2 Parâmetros de operação do melt spinner

Para definir os parâmetros de operação do *melt spinner* foi realizada uma pesquisa bibliográfica dos parâmetros principais: diâmetro do furo do cadinho, a distância do cadinho até a roda, a velocidade de rotação da roda de cobre, pressão de injeção e a temperatura do cadinho. A otimização destes parâmetros é básico para o correto funcionamento do processo de *melt spinning*. Portanto, para obter fitas com uma taxa de resfriamento ótima, é preciso conhecer os parâmetros usuais de operação do equipamento de *melt spinner*.

O diâmetro do furo varia entre 0.5 mm (Bao *et al.*, 2010) para a fabricação de fitas de TiO₂ e 1.5 mm de diâmetro para fitas poliméricas. Segundo o trabalho realizado por Zupanič *et al.* (2008), para uma liga de Al₉₂₋₈₉-Mn₆₋₃-Be₅ o diâmetro do furo era de 1 mm.

Em relação à velocidade de rotação da roda de cobre, Cheng *et al.* (2002) mostra a dependência entre a velocidade da roda e a espessura da fita obtida. Eles variaram a velocidade de 50 a 10 m s⁻¹ obtendo espessuras de 20 a 51 μm de espessura respectivamente para uma liga de Fe-Ga. No estudo realizado por Zupani *et al.* (2008b), para uma liga Al₉₂₋₈₉-Mn₆₋₃-Be₅, usaram velocidades de rotação entre 19.6 e 25.2 m s⁻¹. Segundo o estudo de Silva *et al.* (2011), quando a velocidade da roda aumentou de 30 para 50 m s⁻¹, a espessura da fita diminuiu de 41 para 30 μm. Isto significa que a quantidade de metal líquido depositado na roda é menor quando se aumenta sua velocidade de rotação, produzindo uma menor espessura da fita.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais Utilizados

Para a elaboração da amostra foram utilizados cilindros de alumínio com pureza de 99.999% e com dimensões de 3.0 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. Estes cilindros foram cortados com serra de ourives em comprimentos de 30 a 40 mm.

No caso da prata, foram utilizadas chapas com pureza de 99.9% e 1.0 mm de espessura. Para a limpeza das chapas, realizou-se uma polarização negativa. Este processo envolve a colocação das chapas de prata em uma célula eletroquímica, colocando a prata no polo negativo e uma placa de aço no positivo. Como eletrólito utilizou-se uma solução de detergente alcalino (Extran®), e aplicou-se uma corrente de 15 mA em um intervalo de tempo de 5 a 10 minutos. Após a limpeza, estas chapas foram cortadas em pedaços menores para aumentar a superfície de contato da prata e, assim, melhorar a difusão da prata no alumínio. Depois a prata foi imersa em etanol e limpa com a utilização de ultrassom por 10 minutos.



Figura 15. Detalhe das varetas de alumínio e dos pedaços de prata.

2.2 Preparação das amostras para o melt spinner

Objetivava-se obter uma solução sólida supersaturada, com estrutura fina e sem macro-precipitados. Mediante o rápido resfriamento esperava-se obter uma estrutura homogênea, sem a presença de dendritas. A Figura 16 mostra o diagrama de fases para o alumínio-prata assinalando o processo que ao que foi submetida a liga de Al-Ag.

Foram pesadas em uma balança com precisão de 0.0001 gramas, 3.075 gramas de alumínio e 0.153 gramas de prata, obtendo uma liga de Al-Ag com um 95.25% em peso de Alumínio. Esta composição está marcada na Figura 16. Para obter a fase líquida nestas condições, era preciso atingir uma temperatura maior do que 660.45 °C. Deste modo, e para assegurar que se obteve a temperatura desejada, aplicou-se um sobreaquecimento da amostra até 800 °C dentro *do melt spinner*. Desta forma, esperava-se obter uma amostra onde a prata difundisse totalmente no alumínio e que a amostra fosse completamente homogênea.

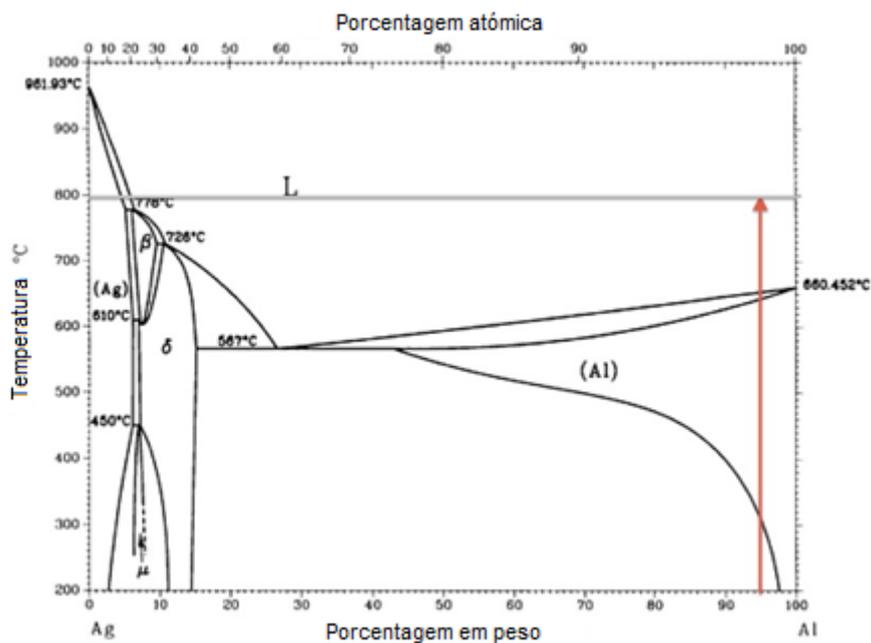


Figura 16. Diagrama de fases para as ligas de alumínio-prata.

2.3 Parâmetros de operação utilizados no melt spinning

Os parâmetros de operação do *melt spinner* são explicados a continuação. O furo do cadinho foi uma fenda de dimensões 5x2 mm. Com estas dimensões quadradas, esperou-se obter fitas mais alongadas mantendo uma mínima espessura. A roda de cobre usada possui um diâmetro de 12.5 cm e usou-se uma velocidade tangencial de 10 m s⁻¹.

Para evitar a oxidação do alumínio quando atingir altas temperaturas, foi realizado vácuo em toda a câmara do *melt spinner*. Obteve-se um vácuo de, aproximadamente, 10⁻¹ atm. Para conseguir que o metal fundido saíra do cadinho, aplicou-se uma pressão no topo do cadinho para vencer a tensão superficial. No

trabalho de Zupanič *et al.* (2008b) aplicaram um fluxo de gás de 4 l min^{-1} de argônio. Para o presente estudo, o fluxo de gás para dentro da câmara foi de 7.5 l m^{-1} de argônio a pressão atmosférica.

Para calcular a temperatura dentro do cadinho realizou-se uma reta de calibragem do *melt spinner* já que foi impossível usar um termopar dentro do cadinho do equipamento (o forno a indução teria fundido o termopar) e o pirômetro ótico não registrava a temperatura do cadinho devido a janela de quartzo. No equipamento, a variável de controle é a corrente aplicada no solenoide. Para realizar essa reta de calibragem, esquentou-se metais de composição conhecida até fusão. Quando observou-se que o metal fundia-se, anotou-se a amperagem aplicada. Este procedimento se realizou com chumbo puro, Sn-Pb (40% em peso de Si), Al-Si (14.8% em peso de Si) e Al puro. Na Figura 17 mostram-se os resultados.

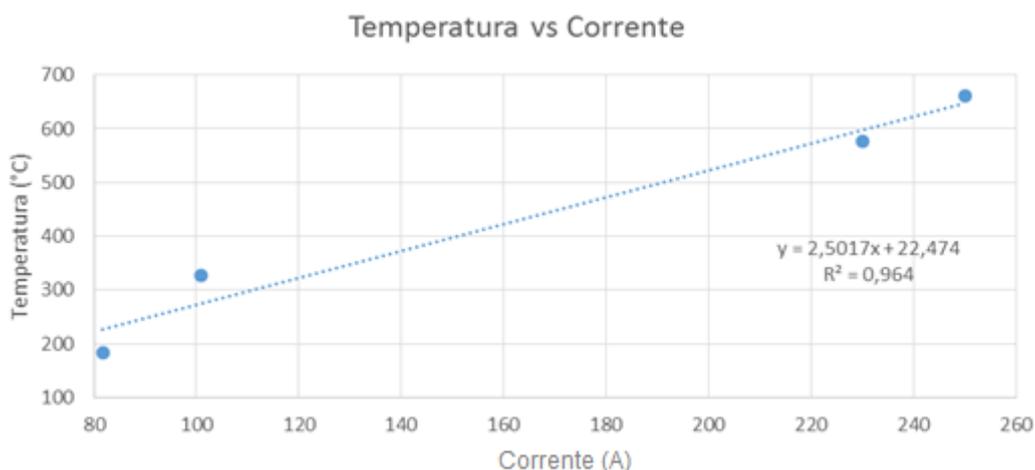


Figura 17. Reta de calibragem do *melt spinner* (temperatura vs. corrente)

Segundo a reta de calibragem obtida, para que o cadinho atinja os 660 °C (temperatura de fusão do alumínio), se precisaria aplicar 255 A. Experimentalmente observou-se que o Alumínio começava a fundir entre 230 e 250 A o que confirma que a aproximação mediante a reta de calibragem é adequada nesta faixa de temperaturas. Para a liga de Al-Ag produzida, aplicou-se uma corrente de 300 A o que supõe um sobreaquecimento estimado de 150 °C . Assim, assegurou-se atingir a temperatura de fusão na liga.

A liga de Al-Ag de 95.25% em peso foi introduzida em um cadinho de quartzo para o tratamento térmico com o *melt spinner*. Uma vez introduzida, ligou-se uma bomba de vácuo durante 30 minutos para obter o melhor vácuo possível, atingindo uma pressão de $3.9 \cdot 10^1$ mbar o que equivale a 0.04 atm. Após atingida essa pressão, iniciou-se o processo de aquecimento da amostra. Foi incrementada a corrente da bobina do *melt spinner* em passos de 50 A a cada 5 minutos até atingir os 300 A. Atingidos os 300 A que equivale a uma temperatura de 780 °C, deixou-se a amostra nessa temperatura durante 20 minutos. Na Figura 18 A pode-se observar como a amostra tornara-se incandescente quando a corrente atingiu esta temperatura. Transcorridos os 20 minutos a 300 A, aplicou-se uma sobrepressão com argônio acima do cadinho para expulsar o metal para fora do cadinho.

Usou-se um fluxo de argônio de $7.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ equivalente a uma pressão de menos de $0.25 \text{ Kg} \cdot \text{cm}^{-2}$. O metal saiu do cadinho e atingiu a roda do *melt spinner* que girava a $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Na Figura 18 B mostra-se o material obtido após do tratamento térmico realizado no *melt spinner*. Foram obtidas fitas com dimensões médias de 2.0 mm de largura e 0.18 mm de espessura. O comprimento das fitas, ficou entre 10 a 15 mm. É importante assinalar que também obtiveram-se pedaços mais grosseiros junto as fitas. Estes pedaços são causados pela tensão superficial da liga dentro do cadinho. Para expelir o metal fundido para fora do carinho foi necessário aplicar uma sobrepressão para vencer a força exercida pela tensão superficial. Uma vez vencida a tensão superficial, esta sobrepressão expeliu uma grande quantidade de metal pelo furo originando estes pedaços grosseiros.

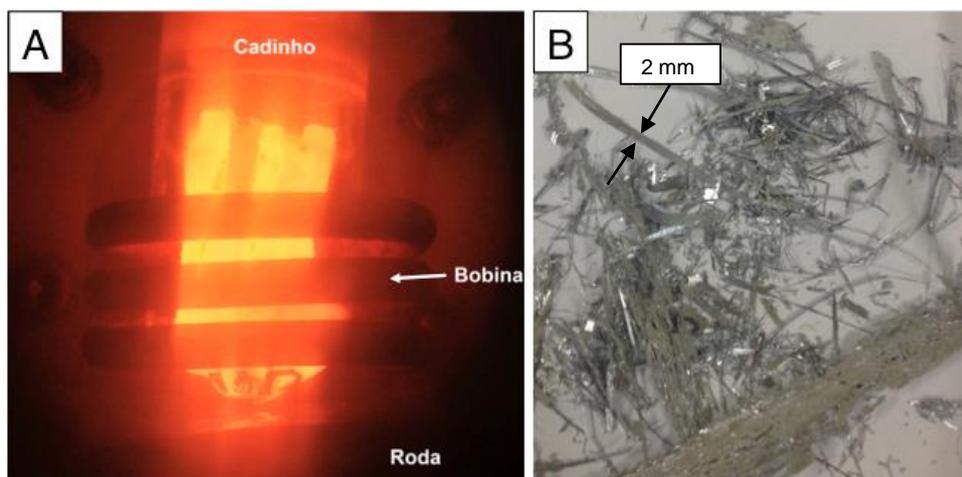


Figura 18. A) Amostra incandescente dentro do *melt spinner* marcando a posição da roda do *melt spinner*, a bobina e o cadinho de quartzo; B) Produto obtido do *melt spinner*.

Na Figura 19 mostra-se um diagrama descritivo para explicar a nomenclatura usada no trabalho. As duas faces das fitas, denominadas “face roda” e “face topo” se referem ao lado que atingiu a roda do *melt spinner* e o lado contrário respectivamente.

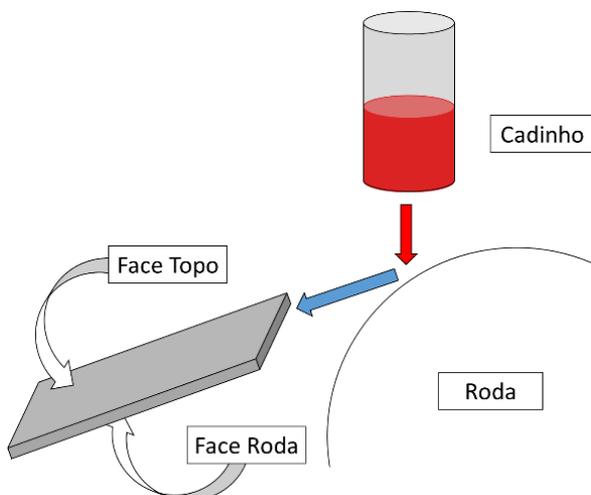


Figura 19. Diagrama explicativo da nomenclatura usada no trabalho para se referir à caracterização das fitas.

2.4 Anodização da amostra

Como comentado na revisão bibliográfica sobre a anodização, o melhor ácido para mergulhar a liga de alumínio-prata é o ácido oxálico, já que nenhum dos metais é altamente dissolvido neste ácido. Portanto, preparou-se uma solução de

0.3 M de ácido oxálico partindo de ácido oxálico dihidratado com uma pureza de 99.5% da marca MERCK.

Na Figura 20, pode-se verificar a montagem experimental da anodização realizada, constituída por um termômetro para o controle da temperatura, um agitador para homogeneizar a solução antes da anodização, um eletrodo de platina conectado ao polo negativo do potenciostato e a amostra pendurada dentro da solução com um jacaré ligado ao polo positivo do potenciostato. A anodização realizou-se sem agitação e a corrente constante. Aplicou-se uma corrente de 50 mA cm^{-2} durante 15 min. a temperatura ambiente.

Após anodização, limpam-se as amostras com água em abundância e álcool isopropílico e foram secadas.

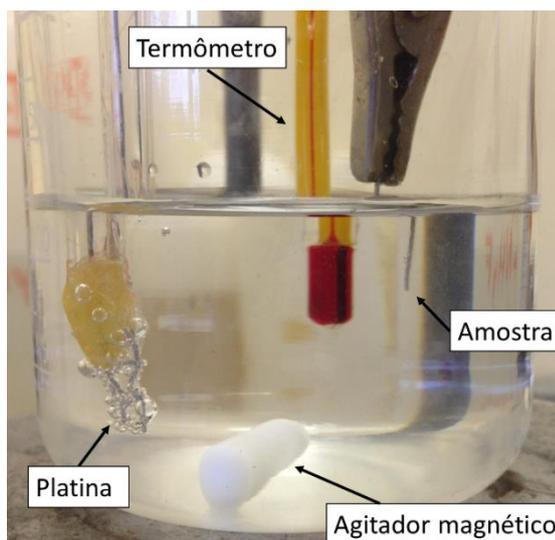


Figura 20. Montagem experimental da anodização assinalando os principais elementos: eletrodo de platina, agitador magnético, termômetro e amostra.

2.5 Estudos eletroquímicos: ensaio de voltametria cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos e potenciostato PGSTAT 100 da AUTOLAB e com auxílio do software Nova 1.10.

Utilizaram-se três eletrodos de trabalho:

- Uma chapa de alumínio puro (99.999%), mesmo material que foi usado para a liga de alumínio-prata.
- Uma chapa de prata com uma pureza de 99.9%, mesmo material que foi usado para a liga de alumínio-prata.
- A liga de alumínio-prata anodizada de 95.2% em peso de alumínio.

Para facilitar a operação, construiu-se um suporte para as fitas obtidas do *melt spinner* com uma ponta de platina para fazer contato elétrico e uma lâmina de plástico de polipropileno (PP) para fixar a amostra. Desta forma, conseguiu-se que somente a amostra estivesse em contato com a solução, facilitando o cálculo da área em contato e diminuindo possíveis interferências (Figura 21 A). Realizou-se o ensaio eletroquímico de voltametria cíclica com fitas com menos de 3 cm de comprimento. Como contraeletrodo foi empregada uma grade de Pt e como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (SCE em inglês, 3.5 M KCl) usando um Lugin para conectar o eletrodo à célula.

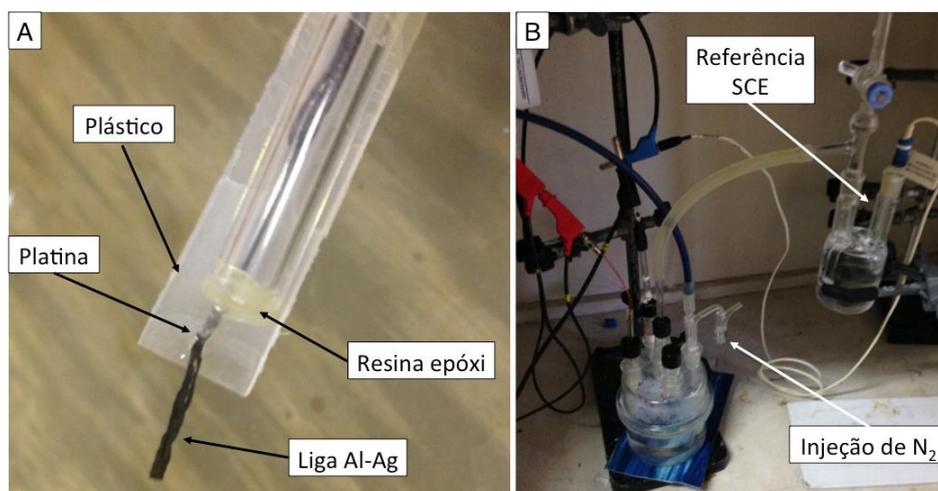


Figura 21. A) Detalhe do eletrodo usado para as amostras de Al-Ag. B) Montagem experimental para a voltametria cíclica.

Como eletrólito foi usada uma solução alcalina de NaOH 0.1 M. Esta concentração foi escolhida mediante uma pesquisa bibliográfica de ensaios em condições semelhantes, como o trabalho de Liang, *et al.* (2011) onde o eletrodo de trabalho era formado de nanotubos de titânio com nanopartículas de prata.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados em duas etapas: primeiro só com a solução alcalina para obter um branco e depois adicionando 1 M de etanol, mantendo a mesma concentração de NaOH para estudar o efeito catalisador das nanopartículas de prata obtidas na eletroxidação do etanol em meio alcalino. A escolha de adicionar 1 M de etanol foi baseado na pesquisa bibliográfica de procedimentos semelhantes (Nguyen *et al.*, 2009; Safavi *et al.*, 2013; Nguyen *et al.*, 2012.).

Na Figura 21 B mostra-se a montagem experimental empregado no ensaio eletroquímico. As medidas de voltametria cíclica foram feitas em atmosfera livre de oxigênio mediante a injeção de nitrogênio dentro da célula durante 30 minutos antes de começar o experimento. A velocidade de varredura foi de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (Liang *et al.*, 2011; Nguyen *et al.*, 2012; Safavi *et al.*, 2013).

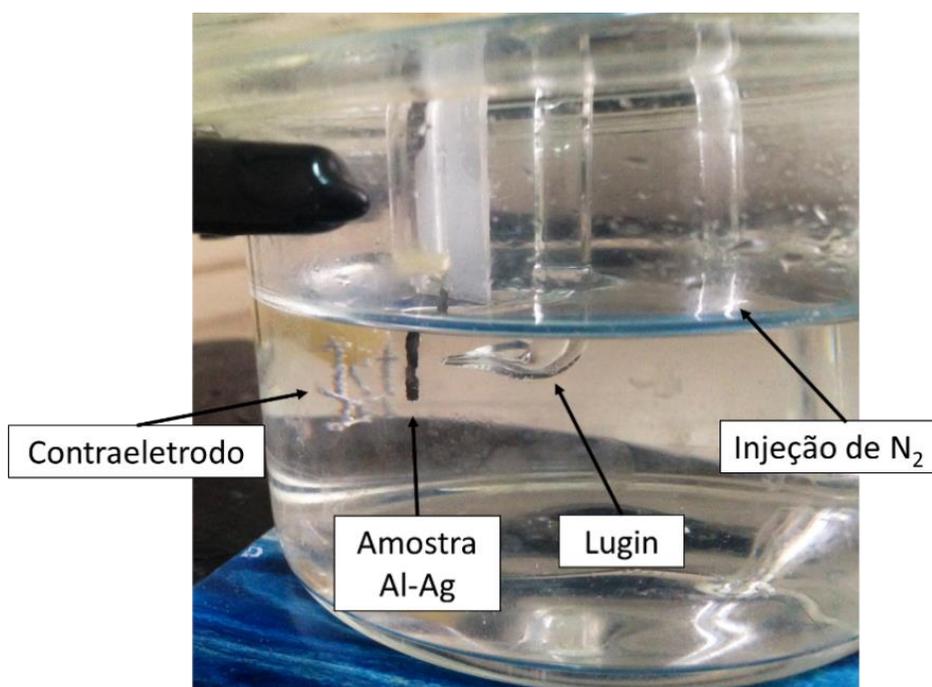


Figura 22. Detalhe da montagem experimental da célula para a voltametria.

2.6 Caracterização morfológica

2.6.1 Microscopia ótica (MO)

Para realização da microscopia ótica foi utilizado um microscópio Olympus BX-51, equipado com contraste de interferência diferencial e filtros de polarização, acoplado a uma câmera Olympus DP-20.

Foram caracterizadas as duas faces das amostras obtidas do *melt spinner*, a face que atingiu a roda, denominada no trabalho como face roda, e a face de acima, denominada no trabalho como face topo. Também, caracterizou-se as amostras após a anodização e estudo eletroquímico, repetindo o mesmo procedimento de caracterizando para cada face.

2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV – EDS)

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica foi realizada no centro de microscopia eletrônica (CME-UFRGS), utilizando microscópio JEOL JSM-5800, equipado com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). A tensão de trabalho utilizada foi de 15 keV e a altura de trabalho variou entre 8 e 10 mm.

Foram caracterizadas as duas faces das amostras obtidas do *melt spinner* tanto morfológicamente como a composição química elementar. Também, caracterizou-se as amostras após a anodização e estudo eletroquímico, repetindo o mesmo procedimento.

2.6.3 Difração de raio-X (DRX)

A estrutura cristalográfica da liga e suas mudanças durante o processo de anodização e voltametria cíclica foram determinadas por difratometria de raios-X. Para a difração de raio-X utilizando goniômetro tipo D500 da marca Siemens entre 20 e 90 graus. A literatura (Kishore *et al.*, 2005; RRUFF Project) foi usada como base para identificação de picos mediante a comparação manual dos difratogramas padrão com os obtidos experimentalmente. A análise foi realizada no Instituto de

Física no laboratório de raios-X. Esta técnica permite a avaliação da composição química da amostra mediante a comparação com padrões.

Também, aplicou-se o refinamento de Rietveld para calcular a porcentagem presente na amostra de cada composto. O refinamento de Rietveld consiste na comparação entre as contagens experimentais e as da literatura, a partir de um modelo, em cada posição angular medida, refinando os parâmetros para minimizar a diferença entre tais contagens. São calculadas as intensidades das reflexões considerando o fator de espalhamento dos átomos presentes e suas posições na célula unitária. Para esta análise usou-se o software “Match! 2” da empresa *Crystal Impact* para o tratamento dos dados.

2.6.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na caracterização dos filmes utilizaram-se dois microscópios eletrônicos de transmissão JEOL JEM 120 EXII do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS e JEOL JEM 2010. O primeiro opera numa tensão de 80 kV e possui uma câmera para aquisição de imagens e câmera para negativos e utilizou-se para pre-caracterizar a amostra. O segundo microscópio, opera numa tensão de 200 kV, podendo ser utilizado em observações a alta resolução, difração com feixe convergente, difração em modo nano-feixe e análise por EDS. Além disso, possui uma câmera para aquisição de imagens, e câmera de negativos para registro de padrões de difração.

A preparação das amostras para o MET foi feita através do deslocamento do óxido sobre grades de cobre com filme de carbono amorfo. Antes do TEM, as grades foram analisadas por MO para detectar a situação do óxido deslocado na grade. Na Figura 23 observa-se uma destas grades onde realizou-se o deslocamento do óxido.

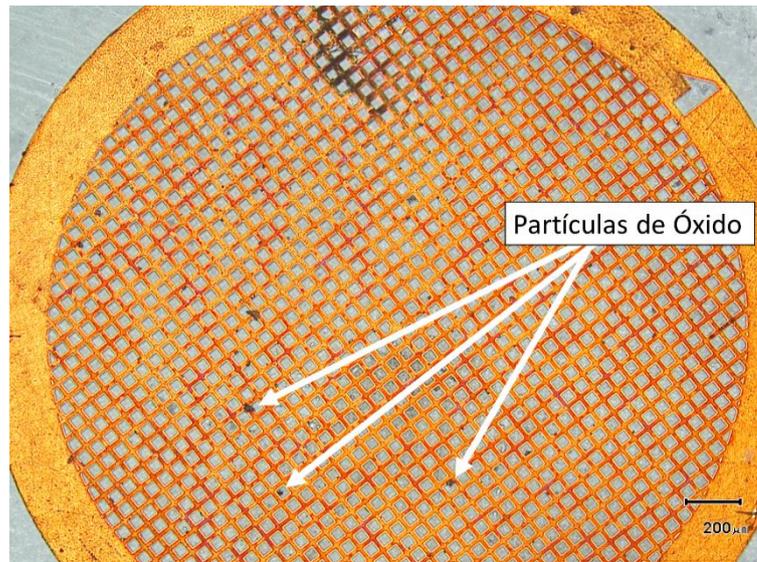


Figura 23. Grade de cobre com filme de carbono para a análise MET.

A técnica de MET foi empregada na análise microestrutural dos filmes de óxido poroso e barreira obtidos pela anodização e do estudo eletroquímico da liga Al-Ag.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização morfológica das ligas obtidas no melt spinner

3.1.1 Morfologia macroscópica

Foi realizada uma análise das duas faces das fitas obtidas pelo processo de *melt spinning* mediante MO. Na Figura 24 mostram-se as imagens obtidas por MO de ambas as faces. Na imagem da esquerda (Figura 24 A) pode-se ver a face roda, que é o lado que atingiu a roda do *melt spinner*. Em comparação com a outra face da fita, Figura 24 B, a face roda é mais plana e contém orifícios irregulares formados durante o processo de resfriamento rápido ao qual foi submetida a amostra. Na face topo, Figura 24 B observa-se uma morfologia mais irregular, formando picos ao longo da superfície.

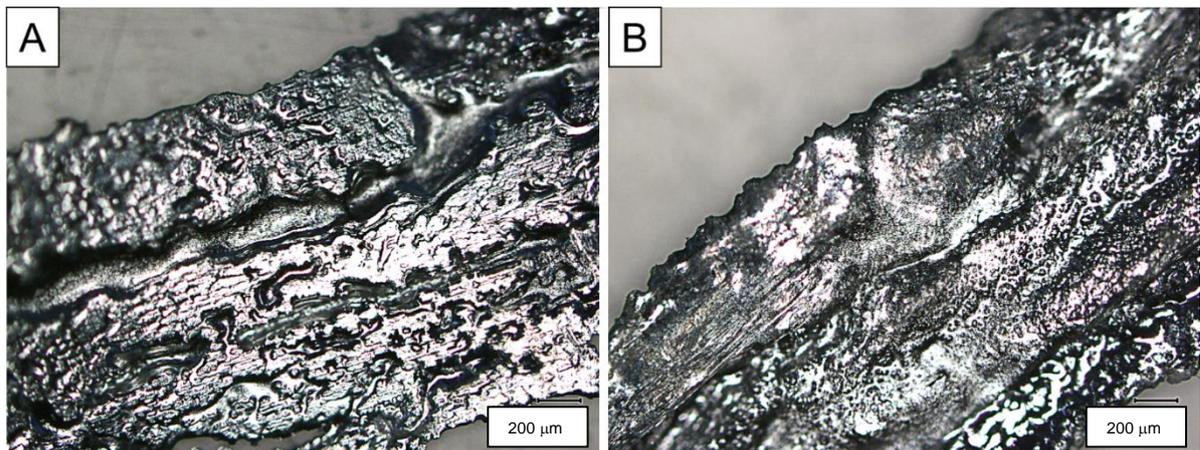


Figura 24. (A) Imagem obtida por MO da face da fita que atingiu a roda do *melt spinner* – face roda. (B) Imagem obtida por MO da face da fita da acima – face topo.

Pode-se observar na Figura 25 os riscos causados pela roda do *melt spinner* na face roda.

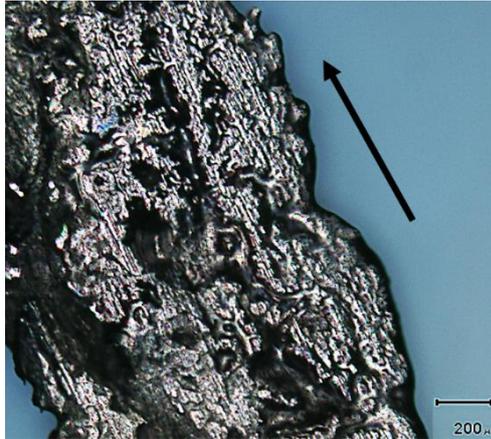


Figura 25. Detalhe da face roda mostrando a direção dos riscos provocados pela roda do *melt spinner*.

3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para comprovar a homogeneidade das fitas obtidas por MEV-EDS escolheram-se duas fitas aleatórias obtidas do *melt spinner*. Analisou-se a composição química elementar das duas fitas para assim verificar se as amostras possuem uma composição química homogênea ao longo da fita.

A Figura 26 contém as imagens realizadas por MEV da superfície da “fita 1” da face roda (Figura 26 A) e face topo (Figura 26 B) e da superfície da “fita 2” da face roda (Figura 26 C) e face topo (Figura 26 D).

Verifica-se na face roda que a matriz contém buracos com diâmetro de aproximadamente 100 μm , como observado no MO (Figura 26 A). Na Figura 26 C notam-se buracos de 2-3 μm , na imagem aparecem de cor preta, junto com zonas com uma tonalidade mais clara. Na face topo observa-se uma estrutura de contornos de grão (Figura 26 B), juntamente com picos que sobressaem da matriz (Figura 26 D).

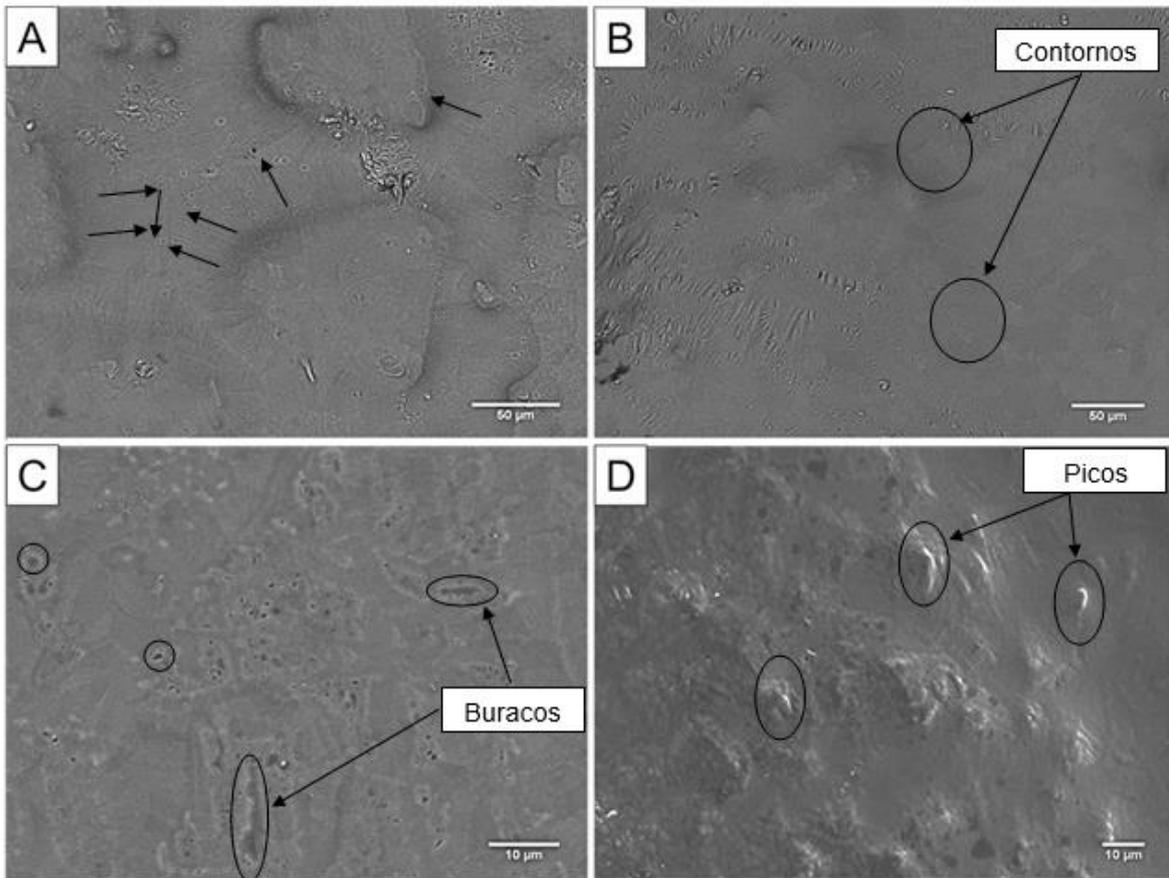
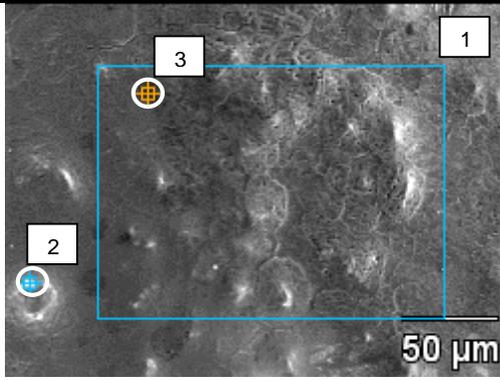
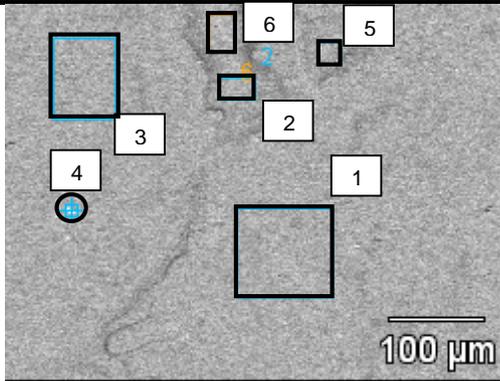
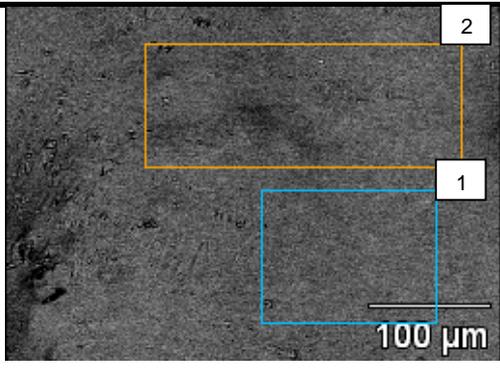
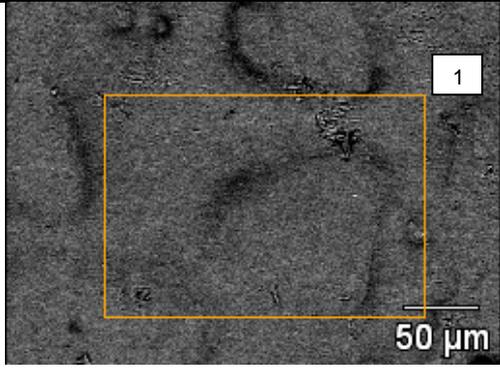


Figura 26. Imagens obtidas por MEV de: (A) *Secondary electron imaging* (SEI) da face roda da “fita 1”; (B) SEI da face topo da “Fita 1”; (C) SEI da face roda da “Fita 2”; (D) SEI da face topo da “fita 2”.

Para confirmar esta hipótese sobre a concentração de prata, realizou-se um análise por EDS das duas superfícies. Primeiro, realizou-se uma análise geral de composição química média das duas amostras para confirmar se as fitas obtidas por *melt spinning* possuem uma concentração homogênea. Para ter uma melhor dispersão dos dados, analisou-se áreas grandes de superfície das duas fitas junto com análises específicas de um ponto (mais precisas que as análises de área). Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos da análise elementar mediante EDS das superfícies das duas fitas estudadas.

Amostra	Imagem	Ponto	% atômico de Al	% atômico de Ag
Fita 1 face topo		1	97.27	2.73
		2	97,34	2.66
		3	97.42	2.58
Fita 1 face roda		1	98.61	1.39
		2	98.36	1.64
		3	98.56	1.44
		6	98.6	1.40
Fita 2 face topo		1	97.95	2.05
		2	98.01	1.99
Fita 2 face roda		1	97.94	2.06

Os valores médios das concentrações de prata em cada face das fitas estudadas são exibidos na Tabela 3. Pode-se observar que a diferença de porcentagem entre as faces topo das duas fitas é de 0.7% atômico de Ag, enquanto a diferença entre as faces roda é de 0.6% em peso de Ag. Portanto a concentração de prata pode ser considerada homogênea em todas as fitas produzidas no *melt spinner*.

Contudo, estas diferenças indicam que se poderia aumentar o tempo que a amostra permaneceu fundida durante o experimento, facilitando a difusão da prata e assim obter fitas homogêneas e aumentar a velocidade de resfriamento para evitar a segregação. Também, dos dados de teor da prata extrai-se que a face topo possui uma concentração média de prata superior que a face roda, com uma médias de 2.4% e 1.8% atômico de prata, respectivamente. Esta diferença de concentrações é explicado pela segregação de Ag durante a solidificação, que ocorre de abaixo para acima. Na Tabela 3 se mostram as porcentagens médias de prata das duas fitas.

Tabela 3. Porcentagem média em peso de prata das duas fitas separadas por cada face.

Amostra	% atômico de Ag
Fita 1 face topo	2.7
Fita 2 face topo	2.0
Fita 1 face roda	1.5
Fita 2 face roda	2.1

3.2 Caracterização morfológica das amostras após o tratamento eletroquímico

3.2.1 Morfologia macroscópica

Foi realizada uma análise das duas faces da fita após o tratamento eletroquímico MO. Na Figura 27 mostram-se as imagens de uma das fitas. Na face roda (Figura 27 A) observam-se pontos brancos acima da matriz escura. A mesma morfologia pode-se perceber na face topo (Figura 27 B).

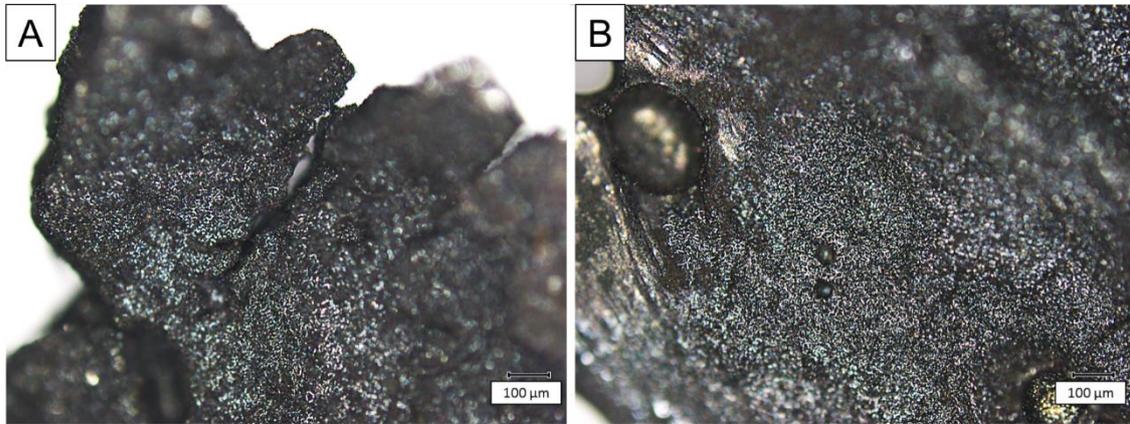


Figura 27. (A) Imagem obtida por MO da face roda após anodização e o estudo eletroquímico. (B) Imagem obtida por MO da face topo após anodização e o estudo eletroquímico.

Observando-se a Figura 28, confirma-se que na Face topo há mais estruturas claras, com estrutura dendrítica, que na face roda. Estas estruturas de cor branca parecem dendritas sem uma direção definida e de poucos microns de largura ($<50 \mu\text{m}$) em ambas superfícies. A não existência de direção definida de dendritas indica que a solidificação nucleou em vários pontos simultaneamente.

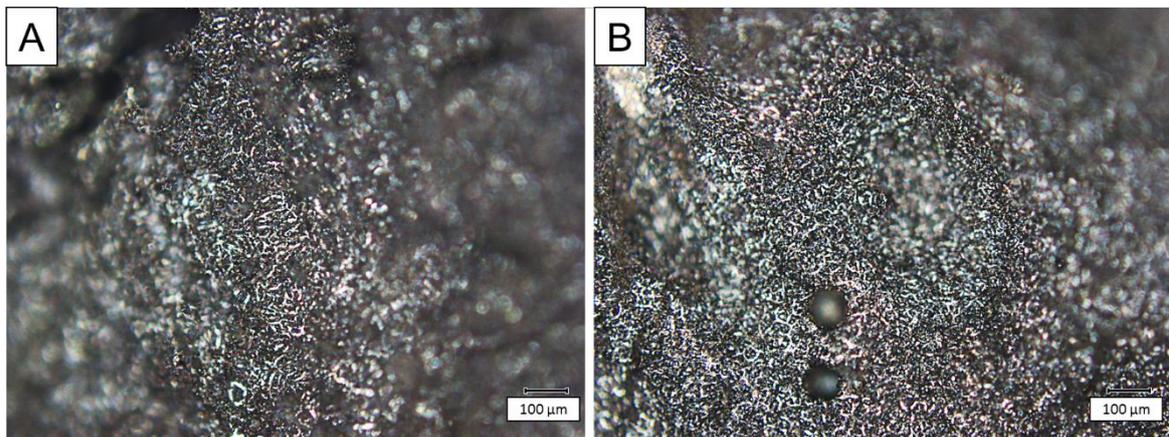


Figura 28. (A) Imagem obtida por MO da face roda após anodização e o estudo eletroquímico. (B) Imagem obtida por MO da face topo após anodização e o estudo eletroquímico.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

3.2.2.1 Face topo

A Figura 29 obtida por MEV utilizando elétrons secundários (SEI) mostra a superfície da face topo da fita após a anodização e estudo eletroquímico. Na Figura 29 A apresenta-se a imagem da superfície a baixo aumento, permitindo observar a estrutura porosa da superfície. O círculo branco indica a zona onde foi obtida a imagem da Figura 29 B. Nesta segunda imagem, verifica-se a morfologia porosa, com pontos brancos acima de uma estrutura filamentosa cinza. No fundo, percebe-se a matriz de tonalidade preta. Para as condições experimentais aplicadas esperava-se obter uma estrutura porosa com nanotubos de alumina de 150 nm de diâmetro com nanopartículas aleatoriamente dispersas na superfície. .

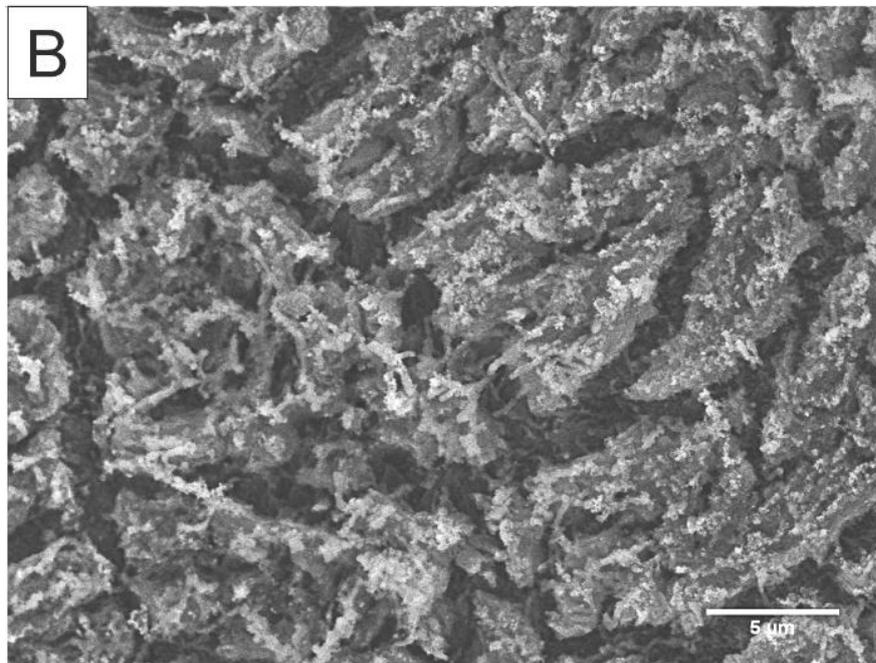
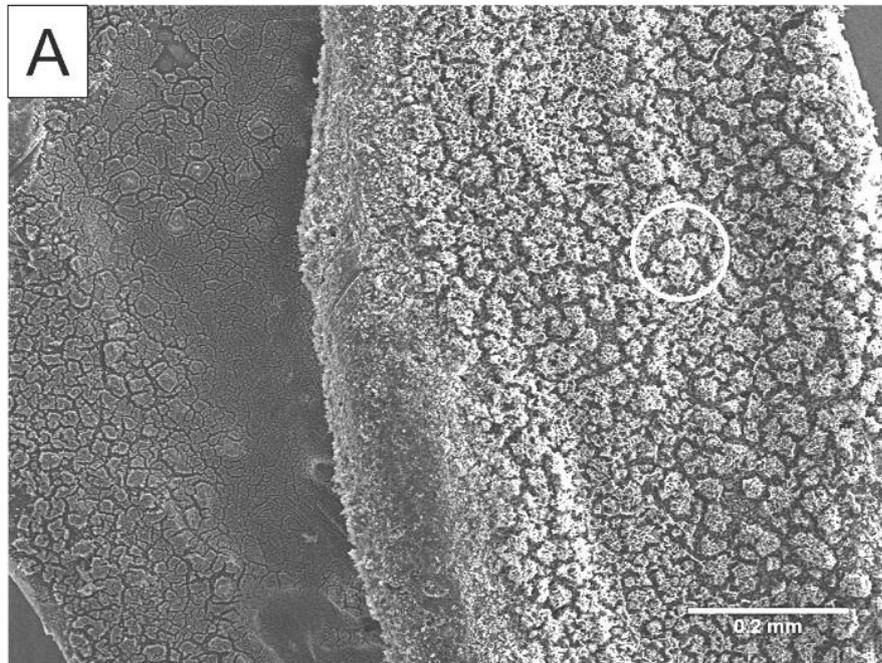


Figura 29. Imagens obtidas por MEV (A) do óxido formado após o tratamento eletroquímico na face roda da amostra e (B) aumento da zona assinalada com um círculo.

Na Figura 30 mostra-se com mais detalhe a estrutura anteriormente comentada.

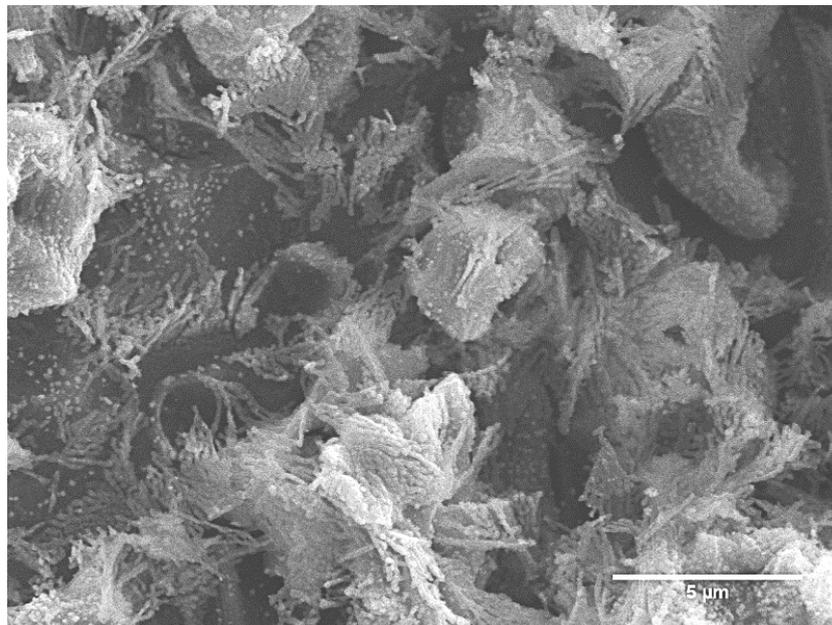


Figura 30. Imagem obtida por MEV do óxido formado na face topo da amostra após o tratamento eletroquímico.

Ampliando nestes pontos brancos, constata-se que o diâmetro das partículas é próximo aos 100 nm, isto é, dentro da escala nanométrica. Na imagem da Figura 31 está assinalada uma destas nanopartículas.

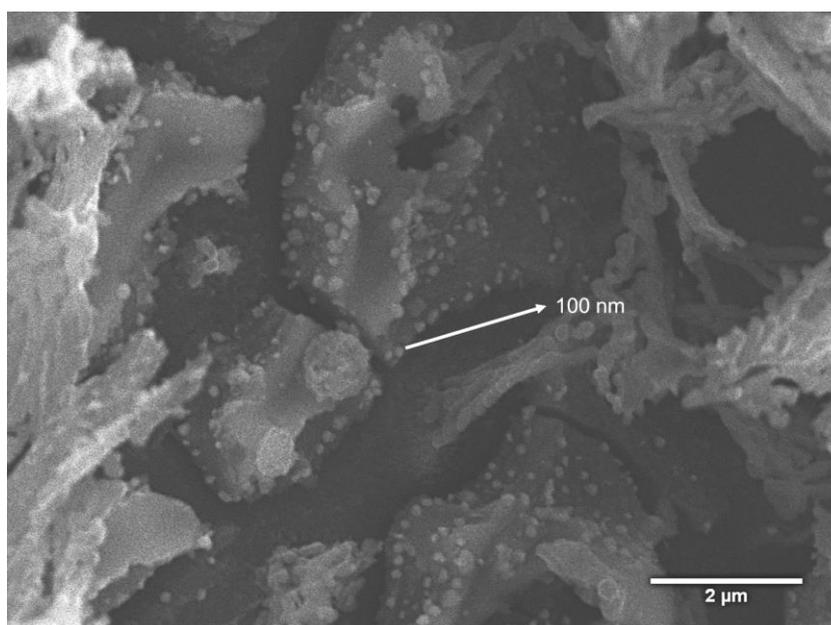


Figura 31. Imagem obtida por MEV do óxido formado na face topo da amostra após o tratamento eletroquímico.

Na Figura 32 mostra-se uma imagem destes pontos a alto contraste e alta ampliação para calcular o diâmetro deles. Determinou-se que o intervalo de tamanho destes pontos está entre 118 e 59 nm, com um diâmetro médio de 75 nm. Portanto pode-se considerar que estes pontos entram dentro da faixa das nanopartículas.

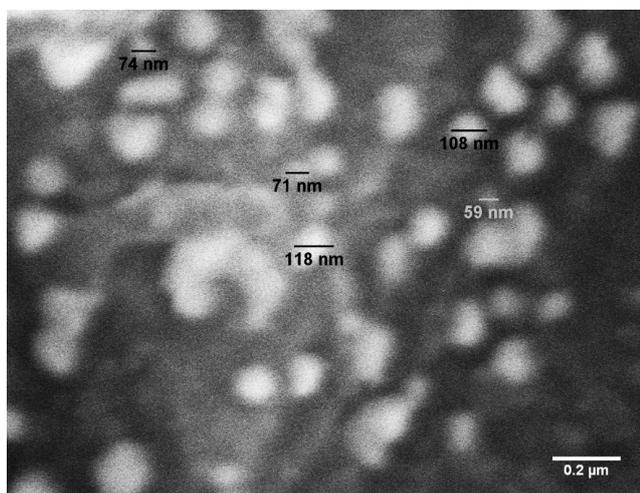


Figura 32. Imagem obtida por MEV a alto contraste do óxido formado na face topo da amostra (resolução ≈ 20 nm) após o tratamento eletroquímico.

Para determinar a composição química destas nanopartículas e das estruturas filamentosas, realizou-se um estudo da composição química elementar pontual com EDS. Na Figura 33 mostra-se os pontos onde foram feitas as análises com EDS e na Tabela 4 os resultados das mesmas.

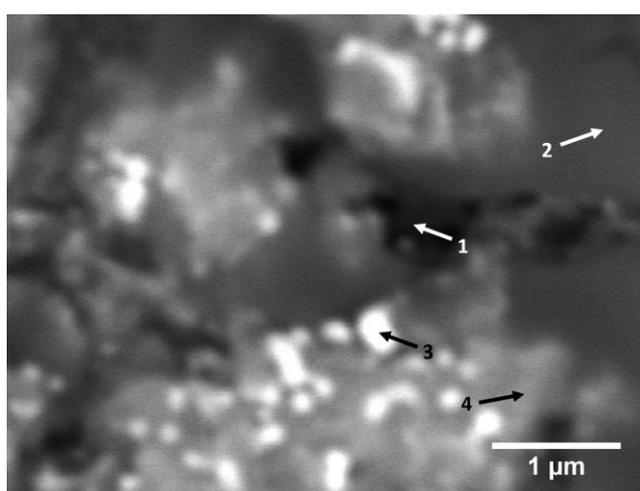


Figura 33. Imagem obtida por MEV assinalando os pontos onde se realizou a análise pontual de composição química mediante EDS (resolução ≈ 10 nm) para a amostra após o tratamento eletroquímico.

Observa-se que no ponto 3 há um alto teor de prata (38.6% at. o que corresponde a 71.2% em peso), o que indica que nos pontos brancos há um teor de prata muito elevado. Na imagem pode-se comprovar que este ponto possui o mesmo contraste em BEI que as nanopartículas de menos de 100 nm de diâmetro que estão sobre as estruturas filamentosas. Os pontos 1 e 2 da matriz mostram que a zona mais escura possui um maior teor de alumínio (65.0% at. de Al e 5.5% at. de Ag de média) enquanto o ponto 4 de cor cinza na imagem mostra um teor de prata maior que a matriz preta (47.1% at. de Al e 16.0% at. de Ag). Destaca-se a presença de silício (em forma de SiO₂) na superfície, o que indicaria que a liga reagiu com o cadinho de quartzo incorporando partículas de silício na matriz. Observa-se que o teor de silício varia entre 3.9 a 33% at. que corresponde à incorporação de partículas de SiO₂, que contém um 33% de Si. Nas imagens do MEV observa-se pontos escuros contendo alto teor de Si, o que corresponde a partículas de sílica dissolvidas pelo ataque ao cadinho. Também, e como era de esperar da superfície oxidada, encontra-se oxigênio na matriz escura, com um valor médio de 22.9% at. Contudo, o teor de oxigênio diminui a 4.1% nas zonas cinzas e a não ser medido nas nanopartículas brancas.

Outra conclusão deste estudo de composição elementar química mediante MEV/EDS é que a prata não foi dissolvida no processo de anodização em ácido oxálico nem no estudo eletroquímico em meio alcalino como era esperável.

É importante ressaltar que estes resultados de composição são semi-quantitativos, já que a região de análise do EDS tem um diâmetro de 1 µm e foram medidas a composição química elementar de nanopartículas com um diâmetro uma unidade de medida inferior.

Tabela 4. Resultados de composição obtidos por EDS da face topo.

Ponto	O (% at.)	Al (% at.)	Si (% at.)	Ag (% at.)
1	18.8	71.9	3.9	5.4
2	27.0	57.9	9.4	5.7
3	0	37.3	24.1	38.6
4	4.1	47.1	33	16.0

Na Figura 34 observa-se o espectro de uma das nanopartículas de prata analisada (ponto 3). O carbono que aparece no diagrama é devido ao processo de recobrimento ao qual a amostra foi submetida para aumentar a condutividade elétrica da superfície.

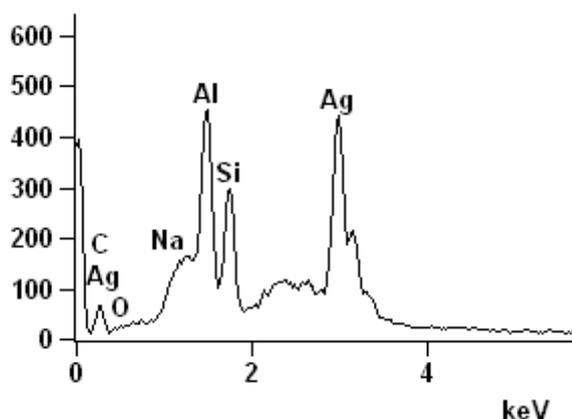


Figura 34. Espectro obtido do ponto 3 mediante EDS.

3.2.2.2 Face roda

A Figura 35 obtida por MEV-SEI mostra a superfície da face roda da fita após a anodização e estudo eletroquímico. Na Figura 35 A mostra-se a superfície da amostra com uma camada de óxido fraturada. O círculo branco indica a zona onde foi obtida a imagem da Figura 35 B. Nesta segunda imagem, mostra-se uma destas regiões fraturadas da superfície. Acima do óxido, verificar-se a presença de partículas brancas de diâmetro nanométrico. De mesma forma, constata-se que a matriz escura possui uma morfologia porosa. A presença de óxido rachado indica que a superfície sofreu uma rápida perda de volume.

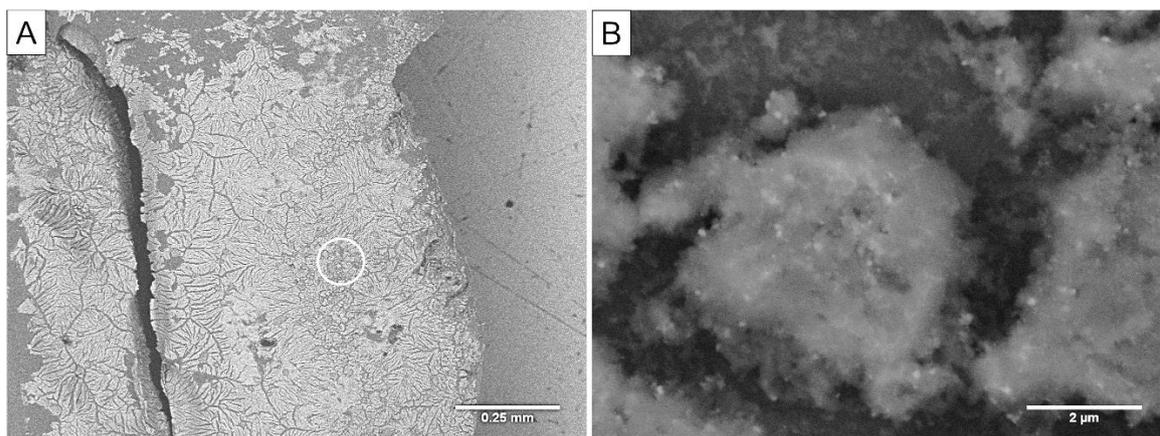


Figura 35. Imagens obtidas por MEV (A) do óxido formado após o tratamento eletroquímico na face roda da amostra e (B) aumento da zona assinalada com um círculo.

Na Figura 36 mostra-se a estrutura morfológica da camada de óxido mediante a imagem de elétrons secundários (SEI) (Figura 36 A) e de elétrons retroespalhados (BEI) (Figura 36 B). Na imagem obtida por SEI observa-se uma estrutura porosa, com pequenas partículas brancas na superfície. Mediante BEI, que mostra com uma cor mais clara as regiões com maior peso atômico, correlaciona-se que estes pontos claros vistos no SEI correspondem as zonas com um peso atômico maior. Portanto, já que que a prata possui um peso atômico maior que o alumínio, espera-se que estes pontos possuam uma alta concentração de prata.

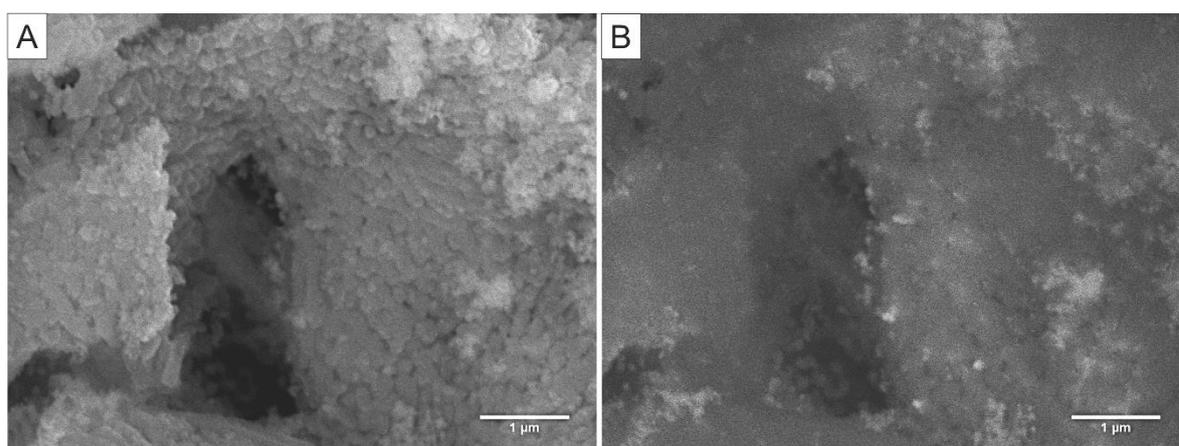


Figura 36. Imagens obtidas por MEV da camada de óxido após o tratamento eletroquímico por (A) SEI e (B) BEI da mesma zona.

Para medir o diâmetro destas partículas realizou-se uma imagem por MEV a alto aumento e alto contraste como mostrado na Figura 37. Verifica-se que o diâmetro das partículas mais grosseiras é de aproximadamente 100 nm, variando em um intervalo de 100 a 130 nm.

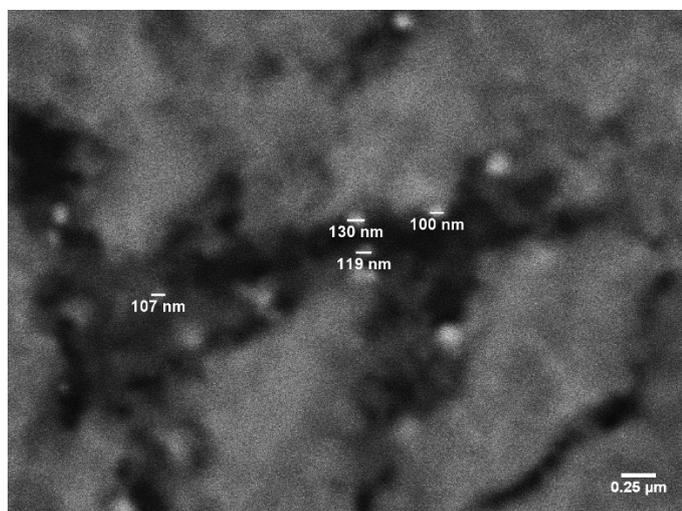


Figura 37. Imagem obtida por MEV do óxido formado na face roda da amostra após o tratamento eletroquímico.

Contudo, a superfície também contém partículas menores que as mostradas na Figura 37. Verifica-se na Figura 38 a presença de nanopartículas com um diâmetro de até 32 nm. Portanto, assim como observado na face topo, confirma-se a presença de nanopartículas de diâmetros inferiores a 100 nm aleatoriamente dispersas na superfície.

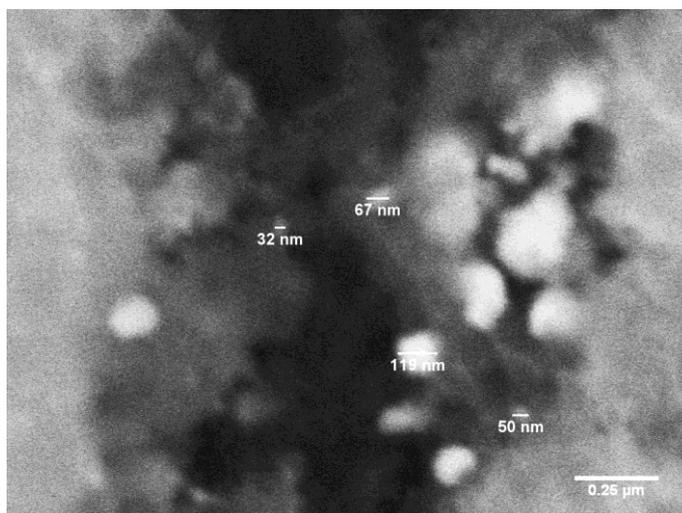


Figura 38. Imagem obtida por MEV a alto contraste do óxido formado na face roda da amostra após o tratamento eletroquímico.

Para determinar a composição química destas nanopartículas e das estruturas filamentosas, realizou-se um estudo da composição química elementar pontual com EDS. Na Figura 39 mostra-se os pontos onde foram feitas as análises com EDS e na Tabela 5 os resultados das mesmas.

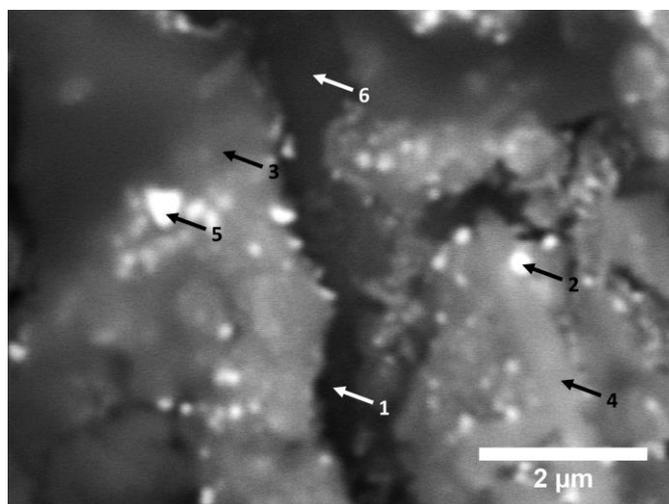


Figura 39. Imagem da face roda após o tratamento eletroquímico obtida por MEV a alto contraste assinalando os pontos onde se realizou a análise pontual de composição mediante EDS.

Percebe-se que nos pontos 2 e 5 há uma alta concentração de prata, com 36.4% at. (equivalente a 70% em peso) de Ag e 43.5% at. de Al de média. Estes pontos, e como se verifica na imagem, correspondem as nanopartículas de cor branca observadas nas anteriores imagens do MEV. Além disso, os pontos 3 e 4, que correspondem à região cinza das imagens, possuem uma composição química média de 57.6% at. de alumínio e 15.1% at. de prata. Por último, a matriz preta da amostra, correspondente aos pontos 1 e 6 da análise, possuem uma concentração baixa de prata de 3.4% at. e alta em alumínio (80.6% atômico). Portanto, e como observado na face topo, as regiões com cores brancas têm um maior teor de prata e as regiões escuras, como a matriz, possuem, um alto teor de alumínio. Como esperado, a matriz escura também tem um maior teor de oxigênio (12.4% at. de média), que diminui nas zonas cinza da imagem (5.5% at. de média) e nas nanopartículas brancas (5% at. de média). Também, constata-se uma concentração de entre 1.9 a 33.8% at. de silício. Estes teores de silício são semelhantes com os observados na face topo da amostra.

Tabela 5. Resultados de composição obtidos por EDS da face roda.

Ponto	Al (%at.)	Si (%at.)	Ag (%at.)
1	85.5	5.5	4.4
2	49.2	17.1	32.5
3	69.8	9.8	10.9
4	45.4	33.8	19.2
5	37.8	13.3	40.2
6	75.7	1.9	2.4

Na Figura 40 mostra-se o espectro de uma das nanopartículas de prata analisada (Ponto 5). O carbono que aparece no diagrama é devido ao processo de recobrimento ao qual a amostra foi submetida para aumentar a condutividade elétrica da superfície.

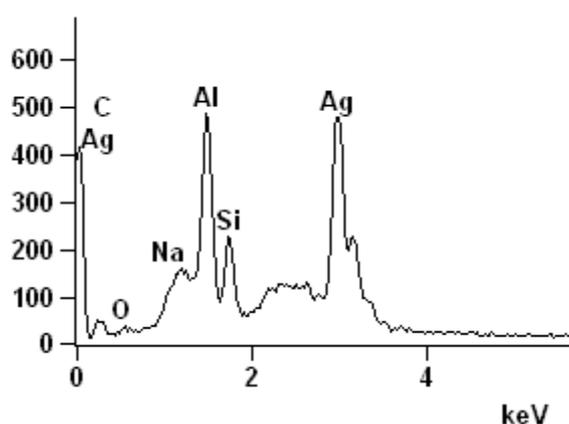


Figura 40. Espectro obtido do ponto 5 mediante EDS.

Para concluir, ressaltar que a presença de Si na amostra é explicada pela presença de partículas de sílica devido ao ataque da amostra de Al-Ag ao cadinho de sílica e por contaminação da amostra. Este silício não é plausível que seja Si metálico, já que teria que ser reduzido pelo Al líquido da amostra.

3.2.2.3 Seção transversal

Além da análise das duas superfícies das fitas, realizou-se um estudo morfológico da seção transversal da amostra depois da anodização para estudar a camada de óxido formada. A amostra foi embutida em uma resina epóxi. Posteriormente, foi cortada e lixada com lixas de SiC de granulometria 800, 1200, 2400 e 4000 e posterior polimento.

Como apresentado na Figura 41, foram diferenciadas duas regiões da amostra, marcadas com círculos na Figura 41. Na imagem, a borda da direita corresponde à face roda, enquanto a borda da esquerda corresponde a face topo. A primeira, Figura 41 A consistente na região central da amostra, observa-se pequenas partículas de menos de 1 μm junto com estruturas filamentosas acima da matriz do metal. Na Figura 41 B, mostra-se uma das bordas da amostra onde verifica-se que a camada de óxido foi subtraída durante o processo de lixamento da amostra. Também nota-se que no limite da borda da amostra apresenta uma cor brilhante devido ao efeito de borda da microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários.

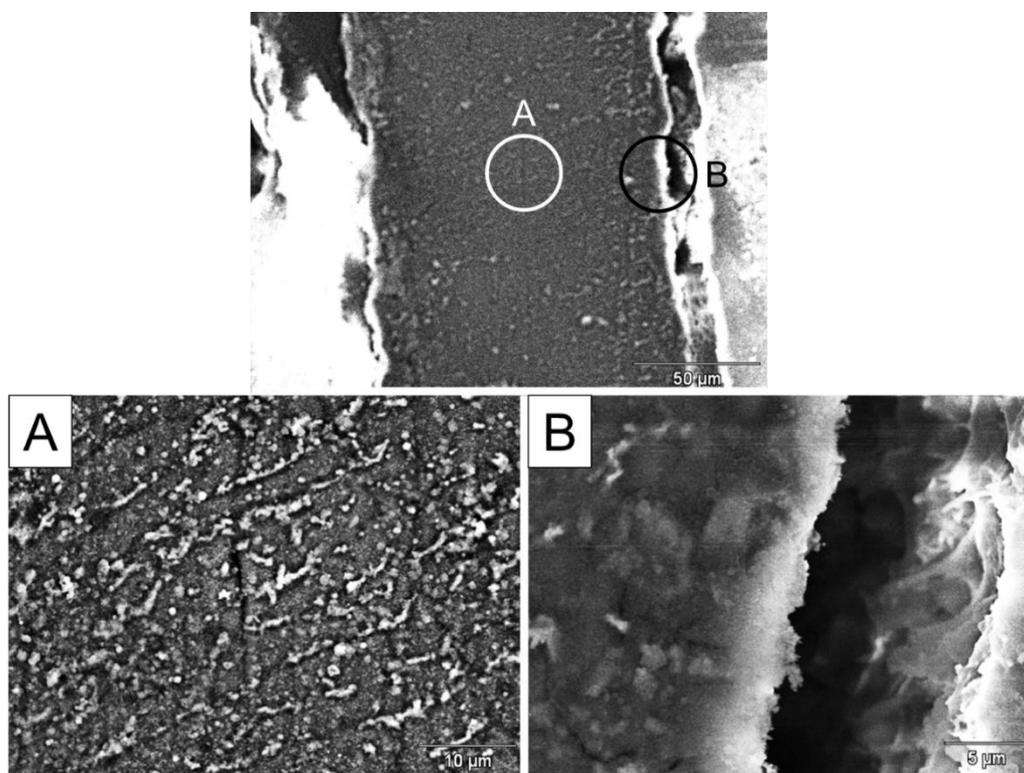


Figura 41. Imagens obtidas por MEV de: (A) toda a seção transversal da amostra; (B) região central e (C) borda direita correspondente à face roda depois do tratamento eletroquímico.

O estudo de composição química da seção transversal mediante EDS, verifica-se que na região central da fita as partículas de cor clara possuem uma maior concentração de prata (10.1% atômico), enquanto a matriz da amostra apresenta 1.9% at. Mesmo assim, observa-se um alto teor de oxigênio nos dos pontos analisados, provavelmente ocorrido durante o lixamento da amostra.

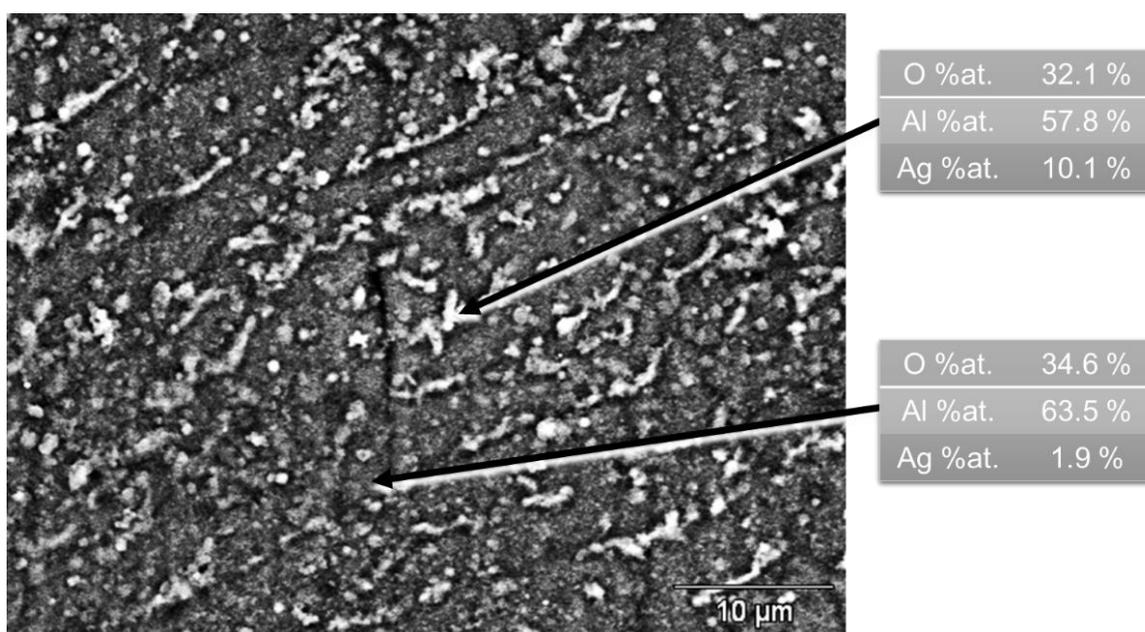


Figura 42. Imagem obtida por MEV assinalando os pontos onde se realizou a análise pontual de composição mediante EDS.

Analisando as bordas da fita, e como se mostra na Figura 43, a distância entre a borda da fita e a resina epóxi varia entorno dos 5 µm aos 11.3 µm. Esta distância corresponderia a camada de óxido formado que, como explicado anteriormente, foi removida durante o lixamento. De mesma forma, nota-se que a morfologia da face roda (Figura 43 B) é menos rugosa que a observada na face topo (Figura 43 A).

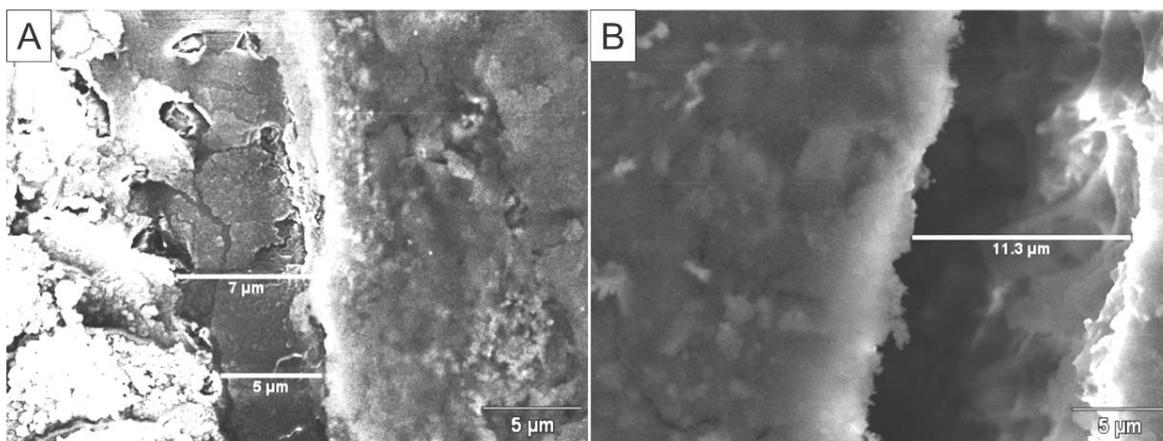


Figura 43. Imagens obtidas por MEV das bordas da fita (A) borda esquerda correspondente à face topo da amostra e (B) borda direita correspondente à face roda.

Na Figura 44 mostra-se uma região da borda da fita com a camada de óxido formado. Constata-se na imagem a camada nanotubular formada durante o tratamento eletroquímico de aproximadamente 100 nm de diâmetro e com um comprimento de 9.7 μm.

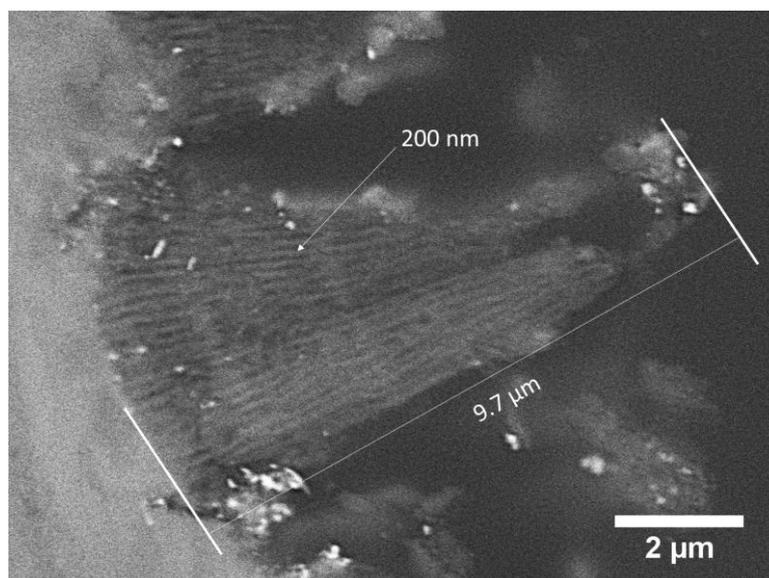


Figura 44. Imagem obtida por MEV BEI da borda da fita mostrando a camada de óxido formada durante a anodização e tratamento eletroquímico.

3.3 Caracterização morfológica por raios X

Realizou-se a análise mediante difração de raios X (DRX) da liga de alumínio-prata obtida no *melt spinner* (Figura 45 A) e da liga após anodização e estudo eletroquímico (Figura 45 B) para a liga em forma de fita. Comparando os difratogramas verifica-se que os principais picos são relacionados com o alumínio e a prata como era esperado. Como é conhecido, o alumínio e a prata apresentam picos muito próximos entre eles e, portanto, não é possível diferenciar os dois compostos no difratograma obtido. Não obstante, no difratograma também observam-se os picos correspondentes ao quartzo em forma de cristobalita. A cristobalita é resultante de uma transformação polimórfica obtida quando o SiO_2 é submetido a alta temperatura.

Portanto, e como foi observado na análise mediante EDS, o quartzo do cadinho do *melt spinner* reagiu com a amostra quando atingiu altas temperaturas e incorporou-se na matriz da liga.

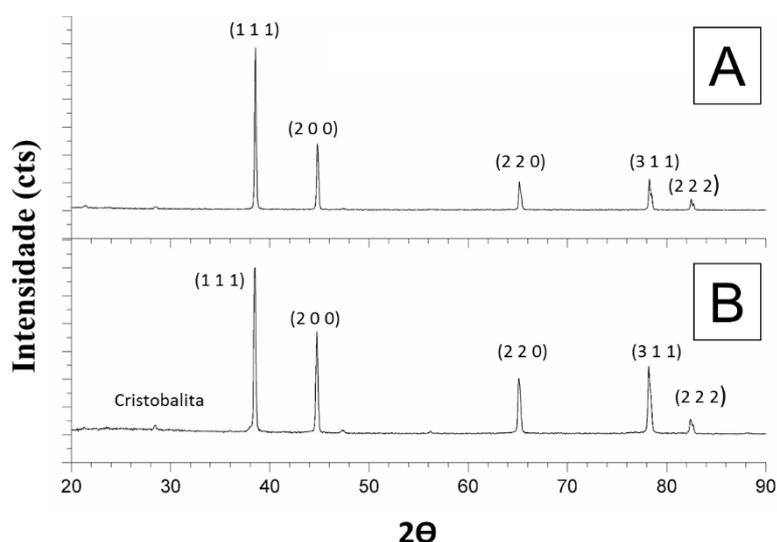


Figura 45. Difratograma de: A) liga obtida no *melt spinner* e B) após anodização e estudo eletroquímico. Os planos marcados correspondem ao alumínio-prata

Realizou-se uma análise quantitativa das concentrações mediante a aproximação de Rietveld. Para esta análise considerou-se que a amostra era formada por uma liga de Al-Ag rica em alumínio e sílica em forma de cristobalita. Escolheu-se esta liga de Al-Ag devido a melhor aproximação para o sistema estudado. Os resultados são resumidos na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados da análise de composição mediante a aproximação de Rietveld.

	Pre-anodização	Após estudo eletroquímico
Liga Al-Ag	99.7% em peso	88% em peso
SiO ₂ (Cristobalita)	0.3% em peso	11% em peso

Observa-se que a liga sem o tratamento eletroquímico possui uma baixa concentração de cristobalita (0.3% em peso) o que explica o porquê não foi achado silício com a análise de EDS da amostra. Em comparação, a liga após anodização e tratamento eletroquímico possui uma concentração maior de cristobalita, passando de 0.3 a 11% em peso o que concorda com as análises realizadas de MEV/EDS da superfície após o tratamento eletroquímico.

3.4 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão

Na Figura 46 mostra-se a imagem obtida por MET da camada de óxido decapado como explicado no capítulo 2.6.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET), observando-se nanotubos de óxido de alumínio com nanopartículas na interface metal/óxido de tonalidade escura na superfície. A parte circular dos nanotubos corresponde à região onde os nanotubos estavam em contato com a matriz da amostra. Os nanotubos, como marcado na imagem, possuem um diâmetro médio de 200 nm e as nanopartículas variam o seu diâmetro entre 7 nm a 18 nm. A tonalidade escura das nanopartículas (indicadas por setas na Figura 46) é causada por dois fatores: maior cristalinidade das partículas em relação ao óxido e por um maior peso atômico. Portanto, é esperado que estas nanopartículas sejam de prata, que possui um maior peso atômico que o alumínio ou o silício e que também possui uma maior ordenação do que o óxido.

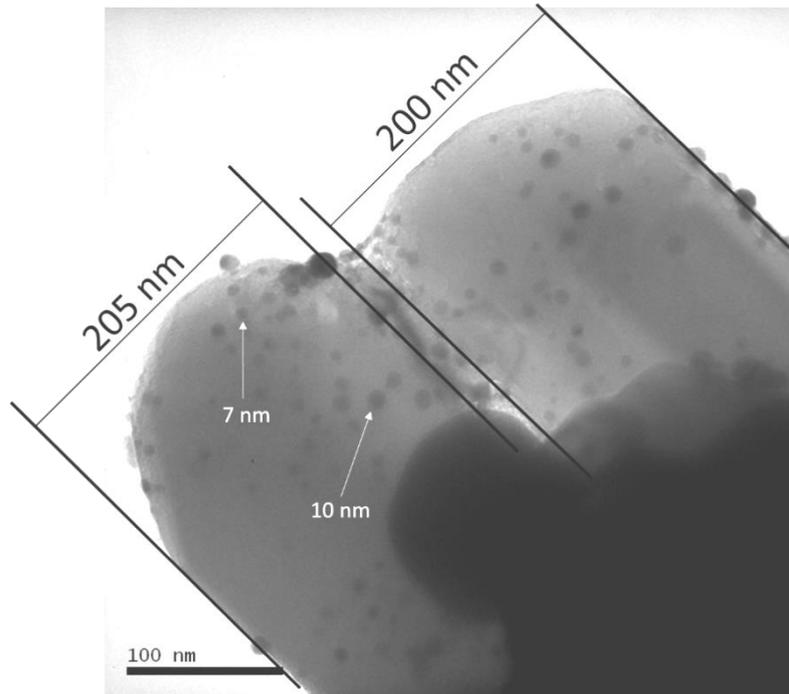


Figura 46. Imagem obtida por TEM do óxido da superfície a um aumento de 300k.

A Figura 47 mostra um nanotubo da camada de óxido a maior aumento. Nota-se que o diâmetro interno é de 65 nm e o externo de 150 nm. Também, são observadas as nanopartículas na superfície com diâmetro entre 5 a 17 nm.

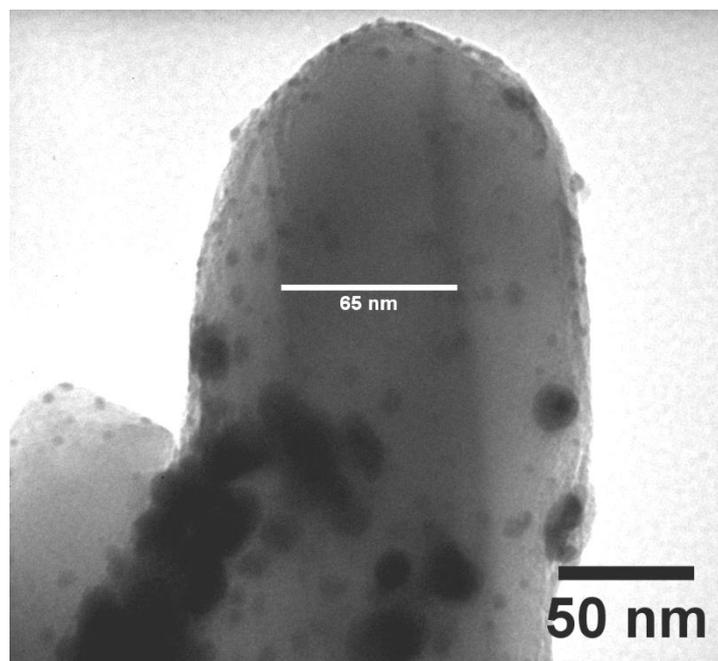


Figura 47. Imagem obtida por TEM do óxido da superfície a um aumento de 500k.

Na Figura 48 mostra-se a abertura de um dos nanotubos, comprovando que na superfície da liga também existem nanopartículas embebidas no óxido.

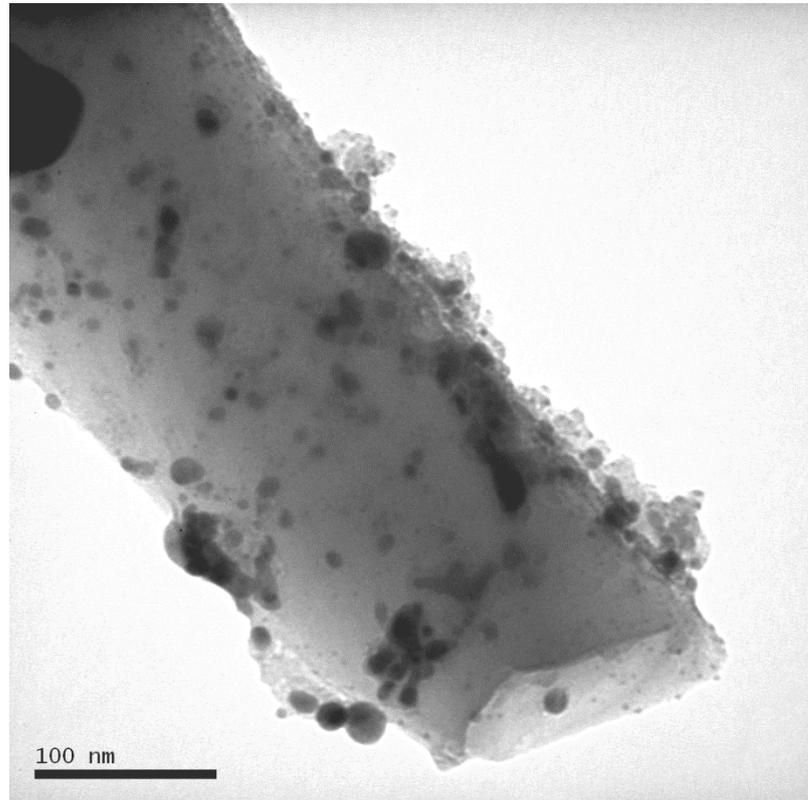


Figura 48. Imagem obtida por TEM da abertura do nanotubo a um aumento de 300k.

Realizou-se uma análise de composição química com EDS pontual em uma das nanopartículas escuras e na matriz cinza da amostra. O feixe possui um diâmetro de análise de 35 nm. Na Figura 49 observam-se as regiões analisadas e na Figura 50 os espectros obtidos.

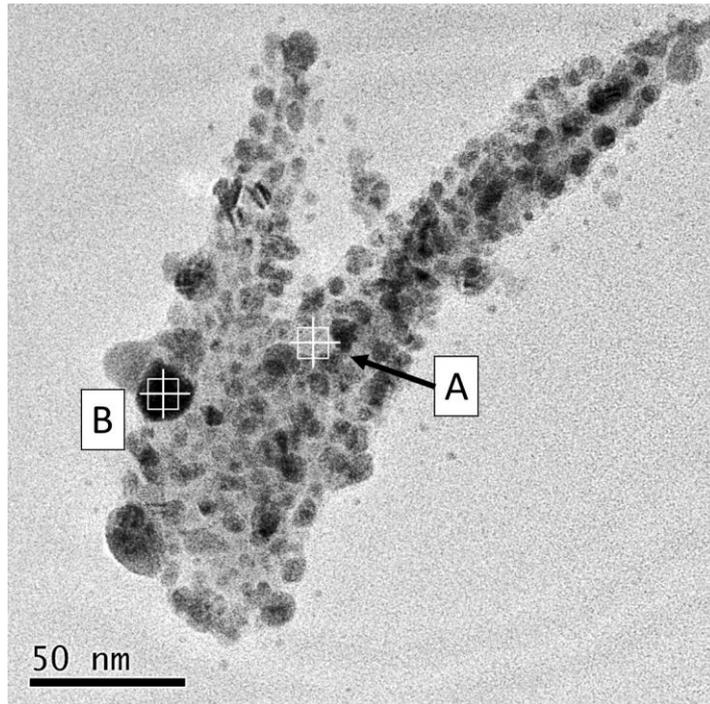


Figura 49. Imagem obtida por TEM do óxido da superfície a um aumento de 100k mostrando os pontos onde foram realizadas as análises de composição química elementar.

Percebe-se que na partícula de tonalidade escura (Figura 50 B) os únicos picos observados no espectro são as correspondentes à prata, concretamente ao pico $L\beta_1$ e $L\beta_2$ que aparecem a 3.15094 e 3.34781 keV respetivamente. Em EDS se observam os picos do carbono na matriz, devido a contaminação e que as amostras são suportadas em uma grade polimérica, e do alumínio (picos $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta_1$ correspondentes a 1.48670, 1.48627 e 1.55745 KeV respetivamente). Portanto, conclui-se que as nanopartículas de tonalidade escura correspondem à prata pura, enquanto que a matriz é formada por uma liga de alumínio e prata.

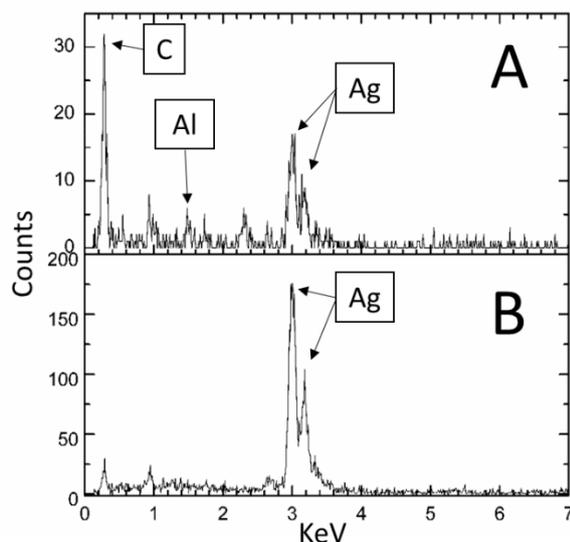


Figura 50. Espectros obtidos (A) da matriz da amostra e (B) da nanopartícula escura por EDS no TEM.

A Figura 51 (A e B) mostra duas imagens de alta resolução das nanopartículas da superfície da amostra. Verifica-se que as partículas menores observadas na amostra (Figura 51 A) possuem um diâmetro em torno de 8 a 12 nm. Na Figura 51 B mostra-se uma das nanopartículas de maior diâmetro embebida na parede do nanotubo.

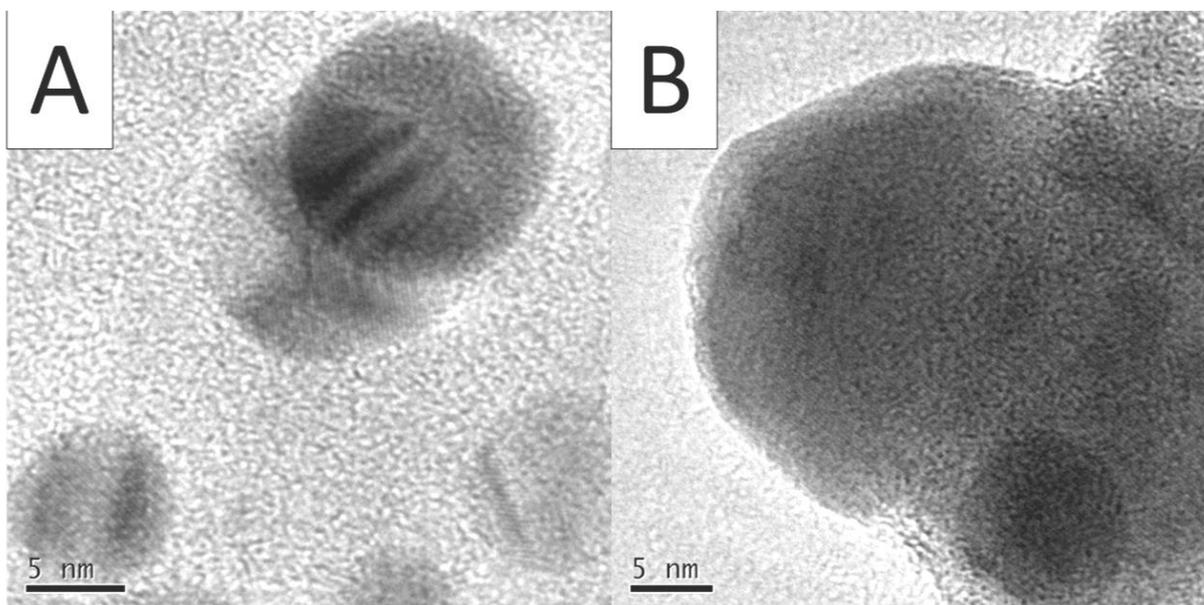


Figura 51. Imagem obtida por TEM de alta resolução mostrando (A) duas nanopartículas superpostas e (B) uma das nanopartículas embebida na parede do nanotubo.

Na Figura 52 observa-se o padrão de Moiré em uma das nanopartículas de prata e na superfície de óxido do nanotubo. O padrão de Moiré observa-se quando a distância entre os diferentes planos cristalinos são regulares, o que indica que o metal possui estrutura cristalina.

No caso da camada de óxido, esperava-se que a superfície possuísse estrutura amorfa. No entanto, se observa o padrão de Moiré entre o Al e o substrato. Uma teoria para explicar a estrutura cristalina do óxido é que, devido a energia do feixe de elétrons que atravessa a amostra, os átomos excitaram-se e rearranjaram-se ordenadamente.

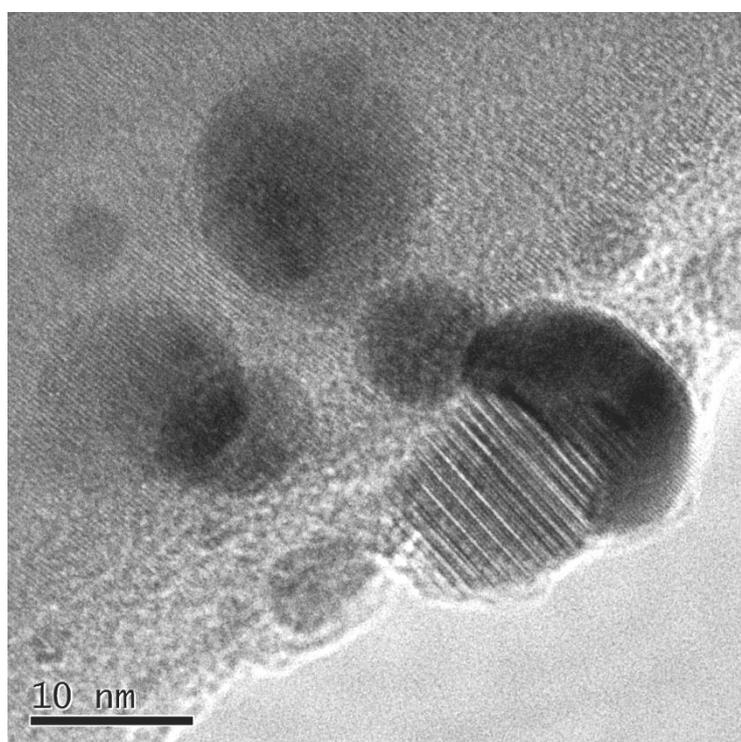


Figura 52. Imagem de TEM do óxido da superfície a alta resolução mostrando o padrão de Moiré nas nanopartículas de prata.

Estudou-se a distribuição de tamanhos das nanopartículas de prata observadas via TEM e posterior tratamento da imagem com o software *ImageJ*. Para determinar o diâmetro equivalente das nanopartículas se assumiu que elas são esféricas. A Figura 53 A apresenta a região que foi escolhida para o estudo, composta por vários nanotubos com nanopartículas embebidas. Na Figura 53 B mostra-se o histograma da distribuição do diâmetro equivalente das nanopartículas de prata. Observou-se que 95% das nanopartículas possuem um diâmetro

equivalente menor que 40 nm, variando de 4 a 87 nm. Da mesma forma, ressaltase que a um 50% das nanopartículas da região analisada possuem um diâmetro equivalente entre 4 e 10 nm.

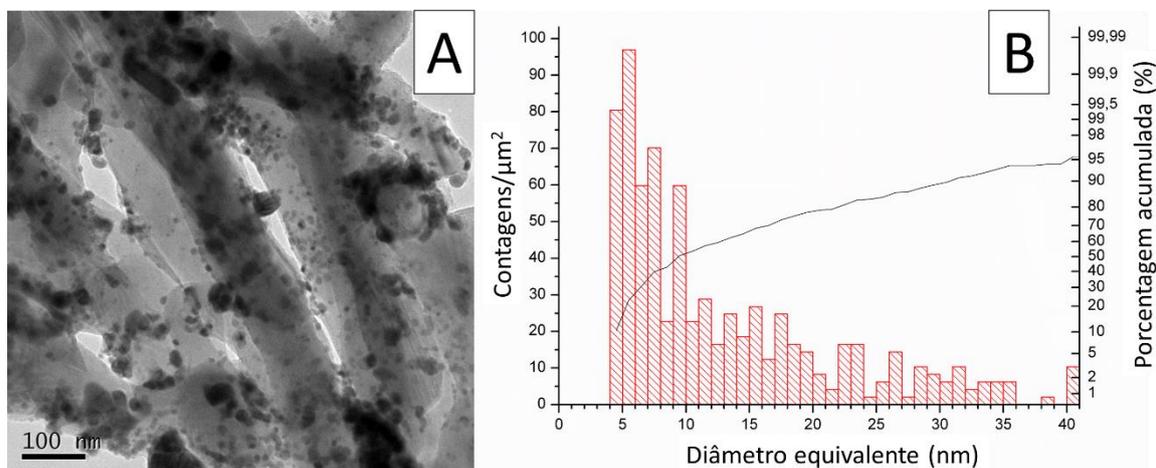


Figura 53. Distribuição de tamanho das nanopartículas de prata: (A) região que foi analisada e (B) histograma da distribuição do diâmetro equivalente das nanopartículas e a porcentagem acumulada.

3.5 Estudo das propriedades das superfícies produzidas

Estudou-se o comportamento da AgNPs quanto às suas propriedades catalíticas na oxidação do etanol. Na Figura 54 mostram-se duas imagens de um dos nanotubos formado durante a anodização. Observa-se que a largura do nanotubo é a mesma que a observada na amostra após o estudo eletroquímico (200 nm) e possui um comprimento de 1.7 μm .

A Figura 54 B mostra a superfície do nanotubo, vislumbrando-se nanopartículas de tonalidade escura em toda a superfície. Comparando com as nanopartículas observadas após o estudo eletroquímico (Figura 48) estas possuem um tamanho menor e estão em menor concentração.

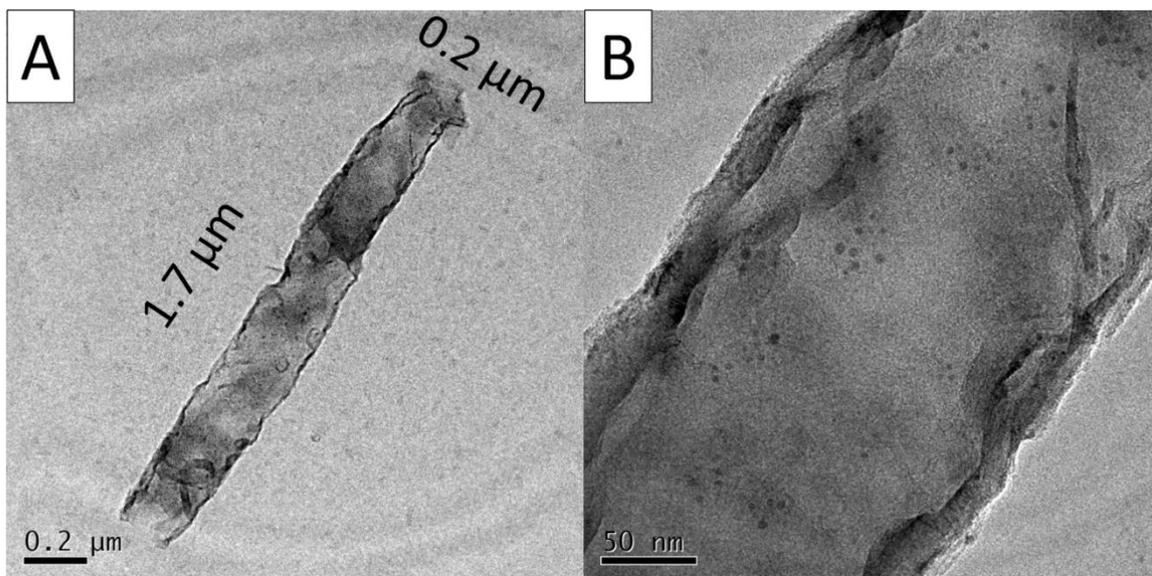


Figura 54. Imagens obtidas por TEM de um nanotubo formado durante a anodização.

Na Figura 55 mostra-se uma imagem de alta resolução da superfície do nanotubo, conseguindo discernir o tamanho das nanopartículas. Estas, possuem um diâmetro dentre 3 a 4 nm. Comparando com o histograma realizado na superfície da amostra após o estudo eletroquímico (Figura 53), observa-se que estas nanopartículas estão na faixa das nanopartículas com menor tamanho.

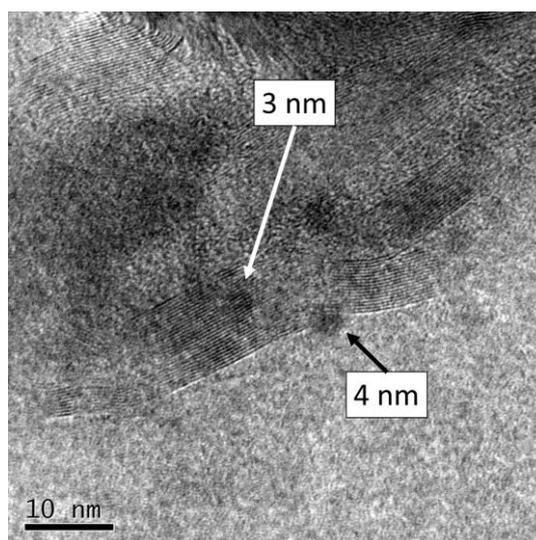


Figura 55. Imagem obtidas por TEM a alta resolução das nanopartículas formadas na superfície dos nanotubos.

3.6 Ensaio de voltametria cíclica em meio alcalino

Ensaio de voltametria cíclica foram realizados para estudar o desempenho da liga de alumínio-prata como eletrodo em uma AFC. Foram realizados ensaios em meio alcalino (NaOH 0.1 M) e meio alcalino com etanol (NaOH 0.1 M mais etanol 1 M) para poder observar a influência do etanol no meio. Além disso, foram testados eletrodos de trabalho de prata e alumínio puro nos mesmos meios para ter um branco com o qual comparar a liga. Os ensaios foram realizados nas condições anteriormente descritas (Capítulo 2.5 Estudos eletroquímicos: ensaio de voltametria cíclica). Daqui por diante, todos os potenciais descritos no texto estão referenciados a SCE 3.5 M (+250 mV vs. *SHE*). A Figura 56 apresenta todos os ensaios realizados por voltametria cíclica.

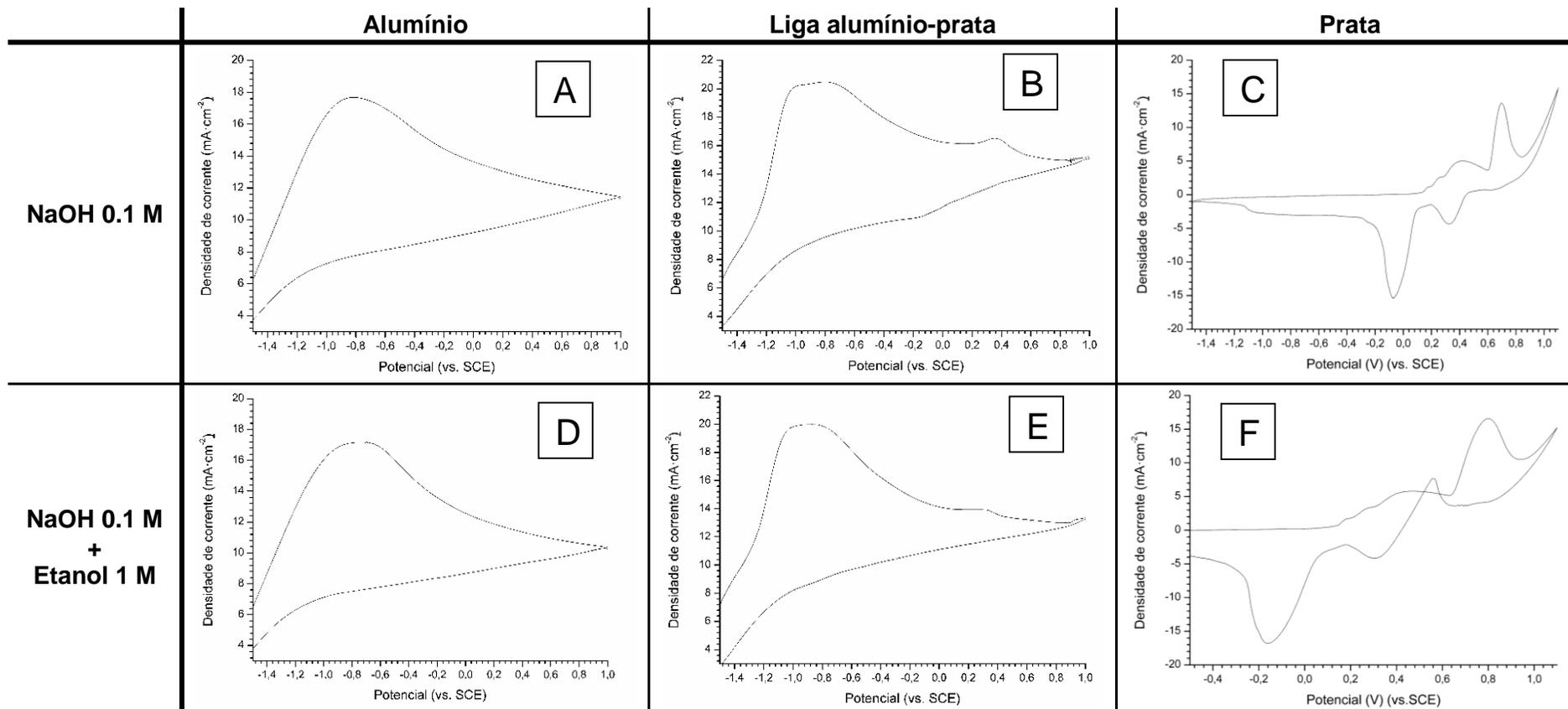


Figura 56. Voltametrias cíclicas em meio alcalino para (A) eletrodo de alumínio, (B) eletrodo de alumínio-prata, (C) eletrodo de prata; e em NaOH 0.1 M mais etanol 1 M para (D) eletrodo de alumínio, (E) eletrodo de alumínio-prata e (D) eletrodo de prata.

Nas voltametrias descreve-se i quando E é variado com e sem adição de etanol para o eletrodo de alumínio puro estão ilustradas na Figura 57. Nos dos meios analisados observa-se que a corrente forma um único pico em um potencial próximo a -0.8 V e decai continuamente entre 0 e 1 V. Com a adição do etanol no eletrólito observa-se que a densidade de corrente do primeiro pico diminui ligeiramente de $17.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para $17.17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Também se verifica que o pico de i é deslocado de -0.83 para -0.76 com a adição do etanol.

O decaimento de i próximo ao E de reversão é o mesmo antes e depois deste E , isto é, a curva i vs t não apresenta uma inflexão em $E=E_{\text{reversão}}$ como esperado no controle por difusão do OH^- para oxidar o alumínio da superfície da amostra.

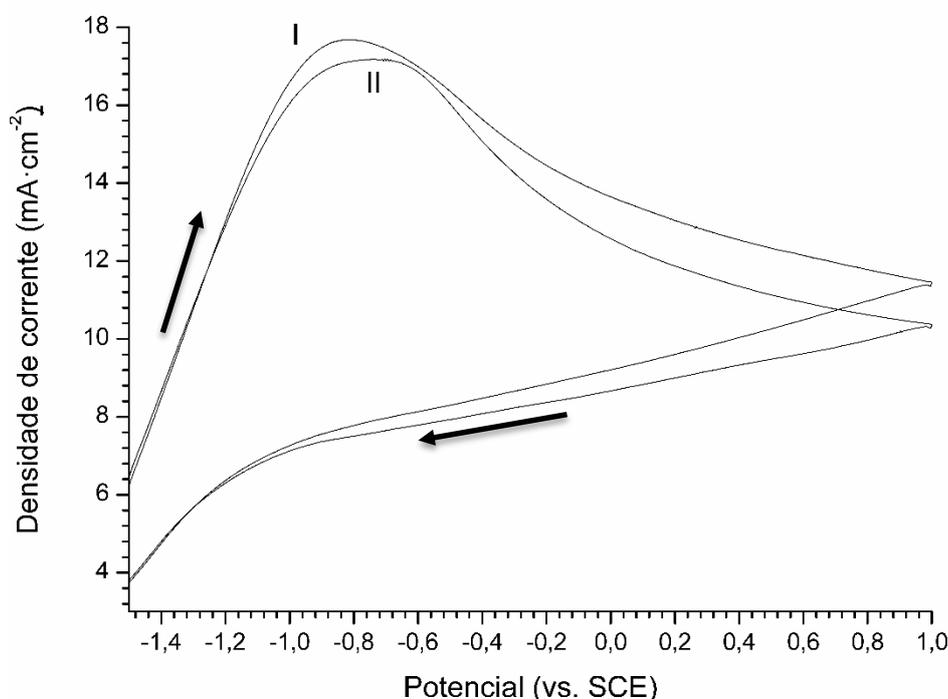


Figura 57. Voltametria cíclica do alumínio em meio (I) NaOH 0.1 M e (II) NaOH 1 M + etanol 1 M.

As voltametrias com e sem adição de etanol para o eletrodo de alumínio-prata são agrupadas como ilustrado na Figura 58. Nos dois meios analisados constatam-se dois picos de corrente, um maior que forma um patamar de -1 a -0.6 V e um segundo pico de corrente menor a 0.36 V nos dois meios.

Assim como observado no Al, a densidade de corrente diminui na liga de Al-Ag ao adicionar o etanol no meio, variando de $20.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para $19.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. O

segundo pico de corrente também diminui com a inclusão de etanol. É importante salientar que na varredura catódica não se detecta pico de desorção o que indica que nenhum dos picos de corrente observados durante a varredura anódica está relacionado com a adsorção de etanol na superfície.

Nota-se que a inclinação da reta de corrente na varredura anódica e catódica entre 0.4 e 1 V é a mesma. Este comportamento, também observado para o alumínio puro, indica que é um processo controlado principalmente por difusão.

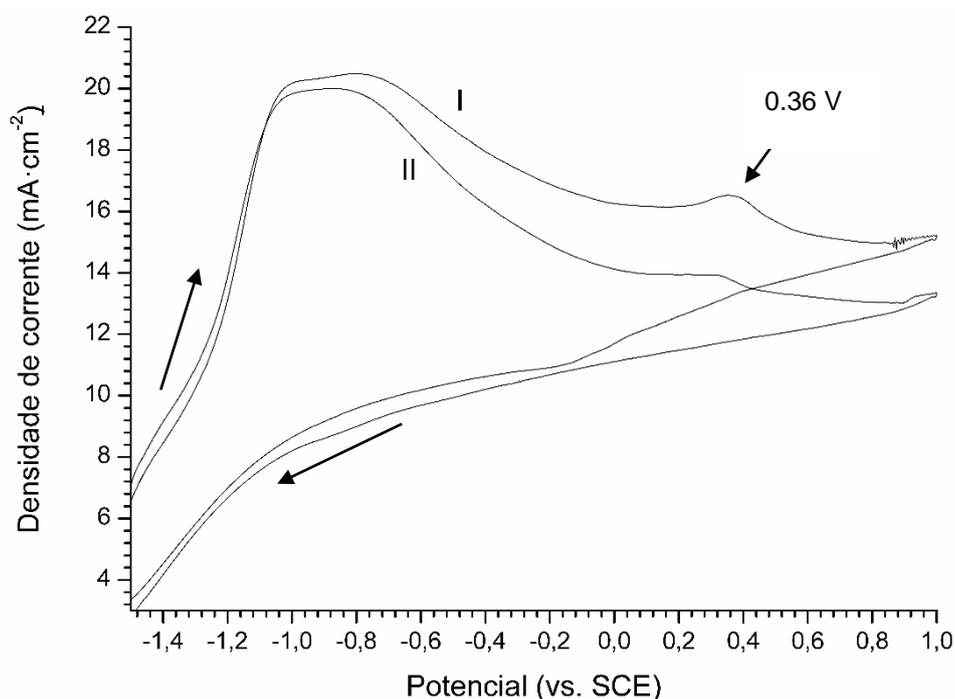
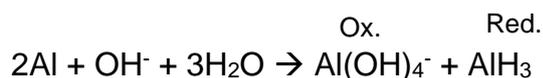


Figura 58. Voltametria cíclica da liga Al-Ag em meio (I) NaOH 0.1 M e (II) NaOH 1 M + etanol 1 M.

Comparando as voltametrias obtidas do Al e da liga Al-Ag observa-se que o primeiro pico de corrente aparece tanto no alumínio como na liga de alumínio-prata independentemente do meio. Nos dois casos o pico começa a um potencial de -1 V. O possível envolvimento dos hidretos no mecanismo de reação da dissolução do alumínio em meio alcalino foi primeiramente descrito por Perrault (1979). Ele mostrou que o potencial de circuito aberto (OCP) do alumínio em meio alcalino era muito próximo ao potencial de oxidação do hidreto. Outros trabalhos recentes também apoiam a ideia de que a oxidação do hidreto de alumínio, AlH_3 , está

envolvido na dissolução do alumínio em soluções alcalinas (Adhikari *et al.* 2008a, Adhikari *et al.* 2008b, Despic *et al.* 1990, Rado evic *et al.* 1990)

Os estudos realizados por Adhikari *et al.* (2008a, 2008b) sugerem que uma camada interfacial de AlH_3 se forma continuamente no OCP pela reação catódica entre o hidrogénio e o alumínio, e que ele se oxida formando $(\text{Al}(\text{OH})_4^-)$. A reação global proposta é:



O segundo pico de corrente ao potencial de 0.36 V só aparece para a liga de alumínio-prata e não no alumínio puro, pelo que conclui-se que é causado pela prata presente na liga. Além disso, este pico aparece nos dois meios estudados, o que indica que não está relacionado com o etanol. Comparando o potencial deste pico (0.36 V) com o ensaio realizado na prata pura conclui-se que corresponde ao primeiro pico de oxidação da prata (marcado na Figura 59) a um potencial de 0.4 V.

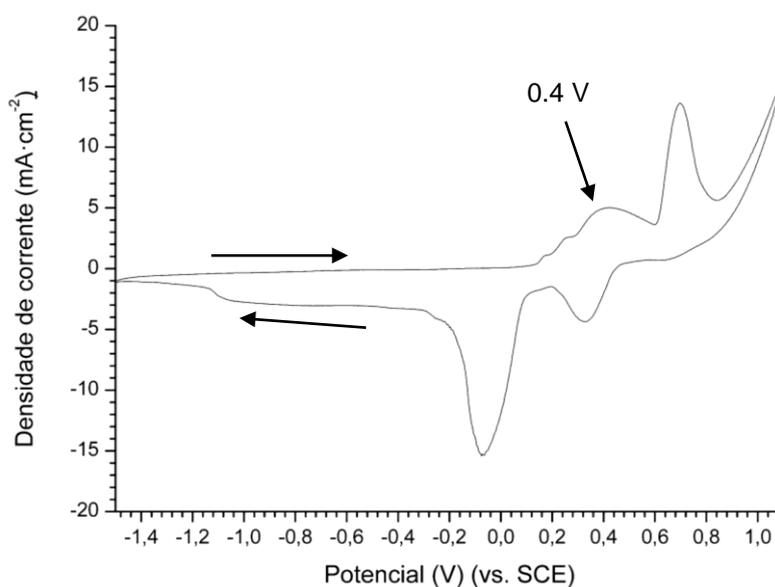


Figura 59. Voltametria cíclica da prata pura em NaOH 1 M.

O comportamento de controle por difusão dos íons hidroxila apoia a teoria da formação de hidrogênio na superfície do alumínio. O hidrogênio formado durante o primeiro pico fica na superfície do eletrodo e não tem tempo suficiente para ir embora, formando uma camada de hidrogênio que provoca o controle por difusão.

A pequena diminuição na densidade de corrente com a adição do etanol é provavelmente causado pelas interações entre as moléculas do etanol e o NaOH, entupindo ligeiramente a superfície e promovendo que uma menor quantidade de hidrogênio seja formado e diminuindo, assim, a densidade de corrente observada.

Esta camada de hidrogênio provoca que a prata não consiga reagir com o etanol. A Figura 60 apresenta de forma esquemática a camada formada por H_2 que impede que a prata catalise a reação de eletroxidação do etanol.

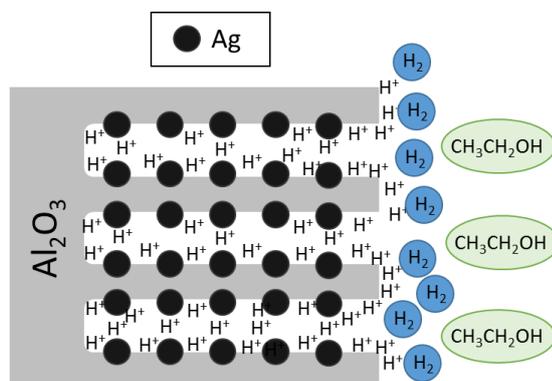


Figura 60. Ilustração da camada de H_2 formada na superfície da amostra.

O comportamento observado para a liga produzida abre um amplo leque de possibilidades como, por exemplo, a melhora no desempenho na produção de hidrogênio do alumínio em NaOH ou uma nova rota mais econômica de produção de nanopartículas de prata mediante a completa dissolução do alumínio da matriz.

4 APLICAÇÃO DA TÉCNICA PARA UMA LIGA DE AL-SI

Com o objetivo de verificar a viabilidade da técnica de resfriamento rápido por *melt spinning* para a precipitação de nanopartículas de soluto no interior da estrutura cristalina do solvente, estudou-se o mesmo procedimento (solidificação rápida em *Melt Spinner*) para a obtenção de nanopartículas de Si a partir de uma liga quase eutética de Al-Si com 12.4% em peso de Si. O procedimento experimental desenvolvido é resumido na Figura 61. Posteriormente foi testada a aplicação desta liga para a produção de H₂.

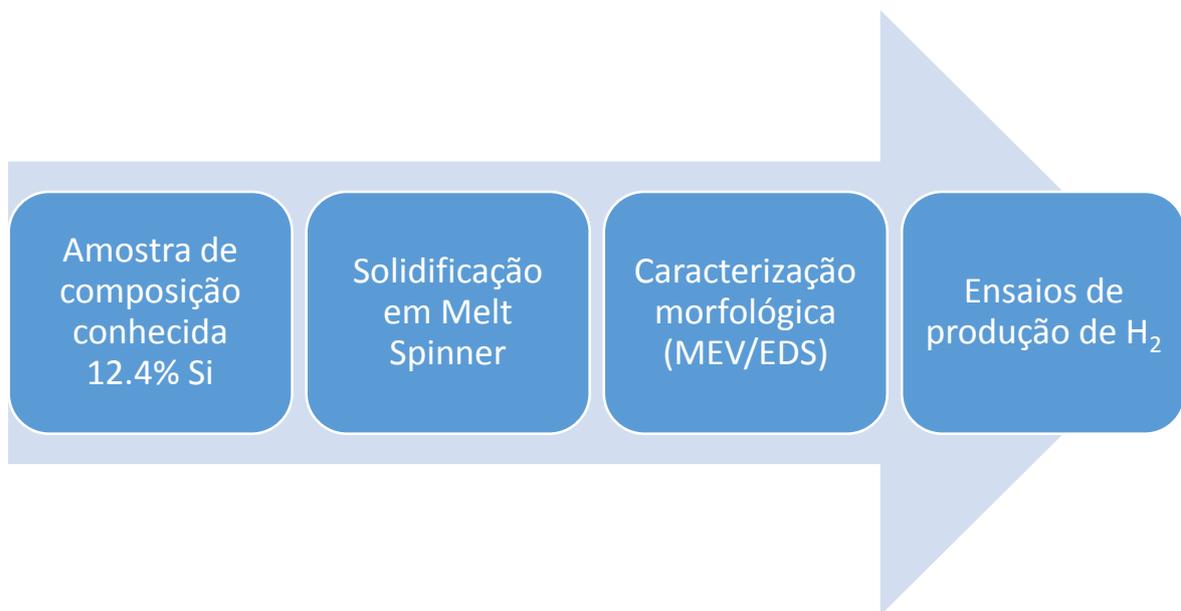


Figura 61. Esquema do procedimento experimental realizado.

A Figura 62 apresenta o diagrama de fases do alumínio silício esquemático com destaque na variação de temperatura que sofreu a amostra (indicado com a seta). A liga, com 12,4% em peso de Si, se encontra perto do ponto eutético (12,6% em peso). Espera-se que, como observado para a liga Al-Ag, o rápido resfriamento da liga evite a difusão do Si no líquido e o mantenha em solução sólida para que se originem nanopartículas de Si aleatoriamente dispersas na matriz de Al, obtendo uma solução sólida supersaturada. A liga foi aquecida até 800 °C durante 20 min. e posteriormente se realizou o mesmo tratamento de solidificação que para a liga de Al-Ag (descrito no capítulo **2.3 Parâmetros de operação utilizados no melt spinning**).

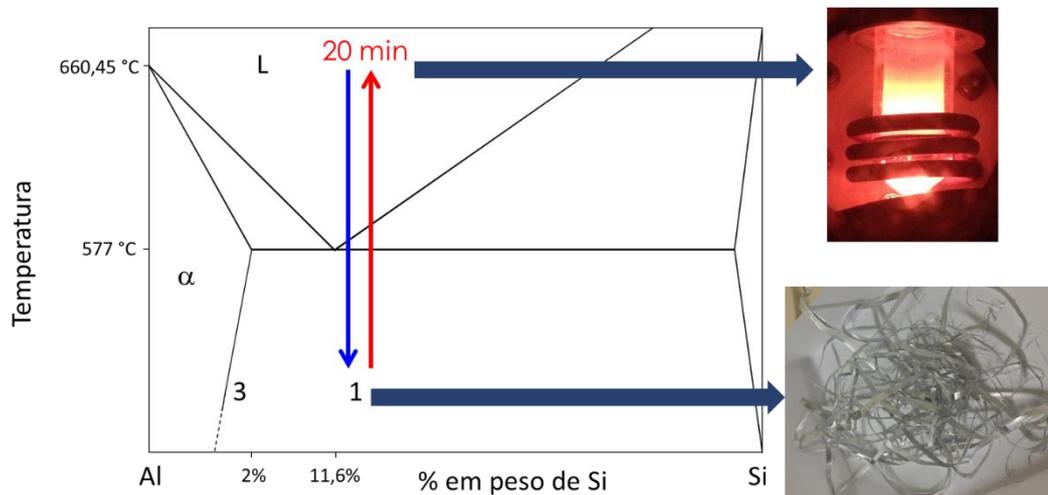


Figura 62. Diagrama de fases esquemático do alumínio-silício com destaque no resfriamento aplicado usando o *melt spinner* com imagens do cadinho incandescente a 800°C e as fitas obtidas.

É conhecido que o alumínio se corrói em meio aquoso para produzir hidrogénio e uma camada de óxido passivo (Ergbogbo et al., 2013). Para evitar a formação desta cama passiva que limita a produção de hidrogénio, se usa um meio alcalino com NaOH que impede a passivação total do Al e catalisa a formação de H₂ (Yoo et al., 2011). Trabalhos anteriores (Soler et al., 2007) mostraram que as ligas eutéticas de Al-Si são as que atingem maior produção de hidrogênio. Como as nanopartículas de Si têm uma área superficial maior, espera-se que uma liga de Al-Si com nanopartículas de Si tenha um desempenho na produção de H₂ mais elevado. Para estudar este comportamento, determinou-se a taxa de produção de hidrogénio estequiométrica pro volumetria mediante a imersão das amostras em NaOH 0.1 M. Estudou-se o desempenho de amostras de Al puro, de Al-Si eutético comum (sem aplicar nenhum tratamento térmico) e da amostra tratada resfriada rapidamente mediante *melt spinning*. As amostras foram mergulhadas no meio alcalino durante 120 min a temperatura ambiente (20 °C). Na Figura 63 mostra-se o esquema experimental para o ensaio estequiométrico de produção de hidrogénio.

O objetivo da comparação na produção de hidrogênio é determinar quantitativamente o incremento da taxa de produção de hidrogênio mediante a corrosão da liga em meio alcalino para estudar a viabilidade da liga para produção de hidrogênio em baterias “one-way”.

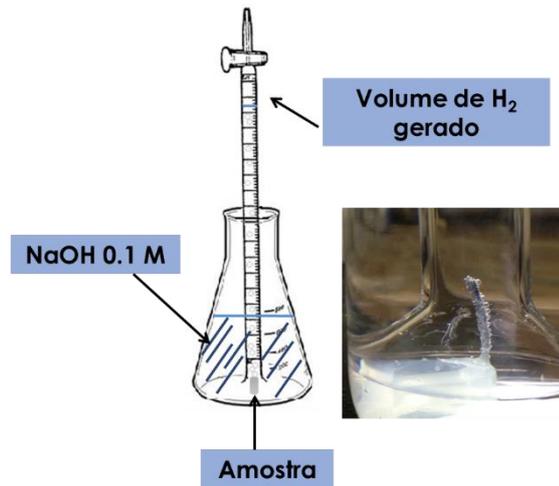


Figura 63. Esquema do ensaio de volumetria na produção de hidrogênio.

4.1 Estudo morfológico da liga resfriada rapidamente por microscopia ótica

Na Figura 64 se apresenta a superfície da amostra de Al-Si rapidamente resfriada ao microscópio ótico. Nota-se que a superfície contém vazios formados durante a rápida solidificação por consequência da contração do material, igualmente ao observado na amostra de Al-Ag. Na Figura 64 se observam partículas de aproximadamente 10 μm com tonalidade distinta da matriz. Estas partículas provavelmente são macro partículas de silício precipitado.

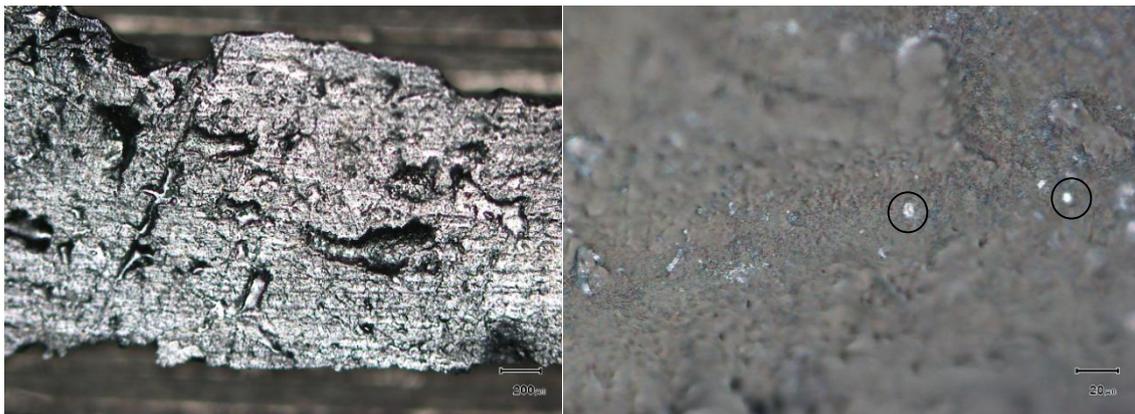


Figura 64. Imagem por microscópio ótico da superfície da amostra obtida do *melt spinner* com aumento de 20X (esquerda) e a mesma imagem com aumento de 100X (direita).

4.2 Comparação entre a liga eutética e a liga resfriada rapidamente (MO)

Na Figura 65 mostra-se a superfície da liga eutética resfriada lentamente (esquerda) e da liga resfriada rapidamente (direita). As amostras foram lixadas com granulometrias 180 até 4000# progressivamente. A superfície da liga apresenta uma microestrutura equiaxial dendrítica enquanto para a liga resfriada rapidamente não foi observada nenhuma estrutura dendrítica.

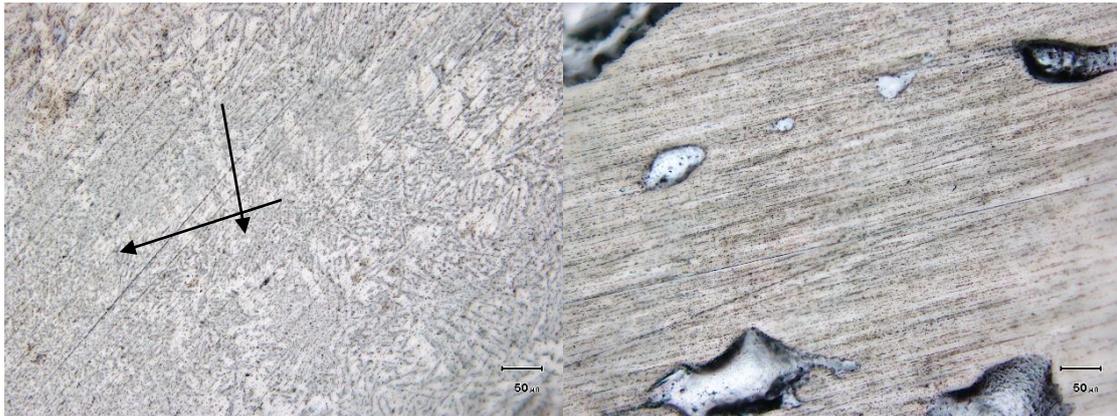


Figura 65. Imagem em MO da superfície da liga eutética (esquerda) e superfície da liga tratada termicamente (direita).

4.3 Estudo morfológico da liga após o ensaio estequiométrico

Na Figura 66 mostra-se a superfície da fita após os 120 minutos de imersão em NaOH 0.1 M. Percebe-se na imagem a presença de nanopartículas com um diâmetro de 40 até 100 nm. Estas nanopartículas possuem uma estrutura alongada como dendritas, com um plano longitudinal maior que o resto da partícula. A análise por EDS conclui que estas nanopartículas são formadas por 94% at. de Si, o que significa que são silício puro.

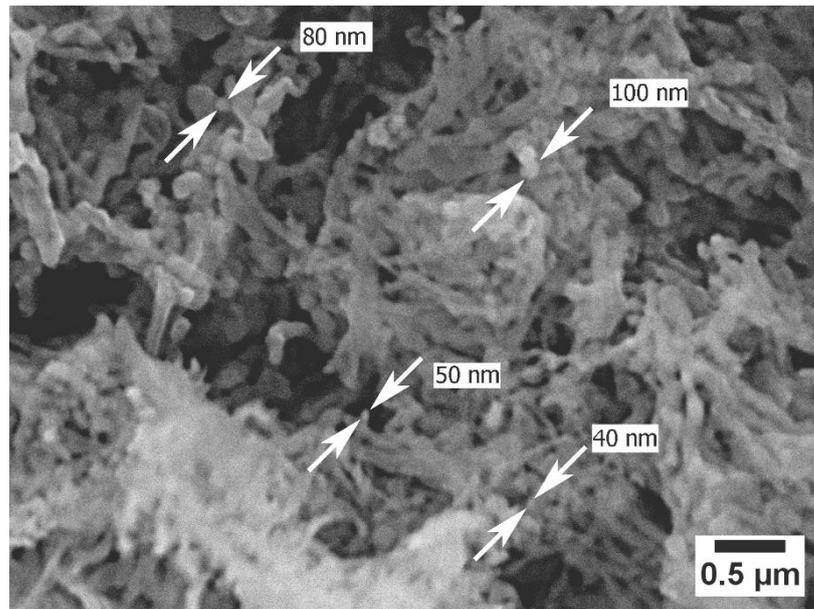


Figura 66. Imagem obtida por MEV da superfície da amostra de Al-Si após o estudo de produção de H_2 indicando o diâmetro das nanopartículas de Si formadas.

A Figura 67 mostra a superfície de uma segunda amostra de Al-Si rapidamente resfriada após o mesmo estudo de produção de H_2 . Observa-se uma estrutura semelhante com nanopartículas de Si e diâmetro entre 70 e 140 nm. Portanto, confirmou-se que o procedimento desenvolvido neste trabalho produziu nanopartículas de silício com um diâmetro médio de 100 nm, o que indica que o procedimento desenvolvido produz nanopartículas de qualquer metal que se dissolva em alumínio líquido.

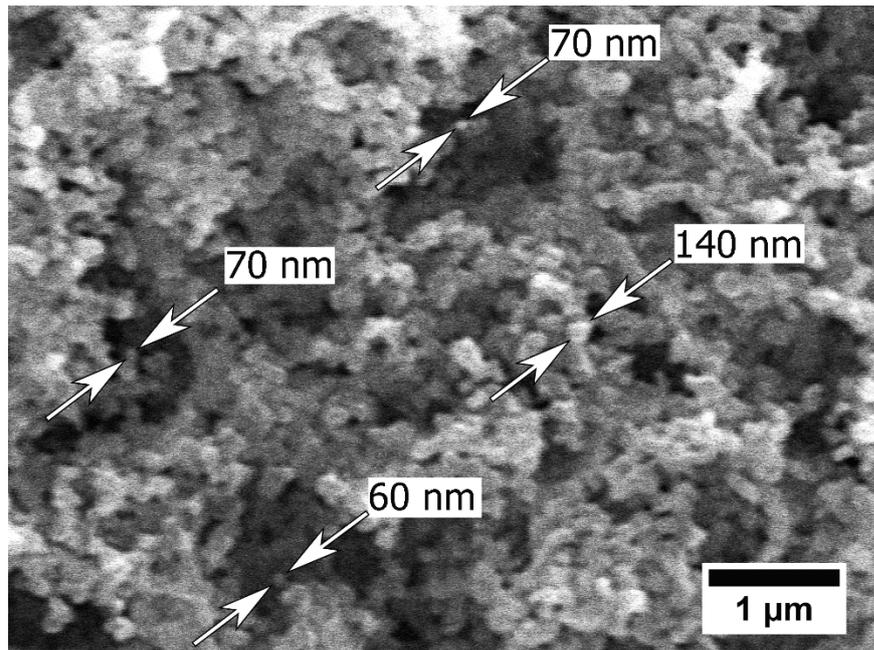


Figura 67. Imagem obtida por MEV da superfície da amostra de Al-Si após o estudo de produção de H₂ indicando o diâmetro das nanopartículas de Si formadas.

Embora foram produzidas nanopartículas de Si também se observou a formação de partículas de Si maiores na superfície da amostra (Figura 68). Estas partículas provavelmente são regiões onde o resfriamento não foi rápido suficiente e o silício precipitou durante a solidificação.

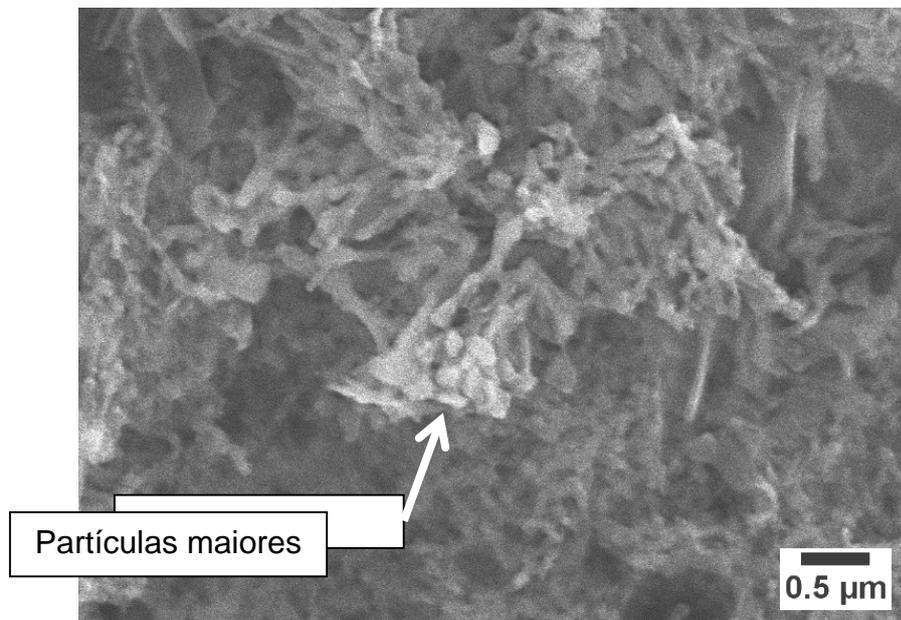


Figura 68. Imagem obtida por MEV da superfície da amostra de Al-Si após o estudo de produção de H₂ indicando partículas de Si formadas de maior tamanho (>100 nm).

Por último, estudou-se a composição elementar da superfície da amostra mediante EDS linear (Figura 69). Como se observa no detalhe da Figura 69, possui uma composição maior do 80% em toda a superfície, o que confirma que na superfície da amostra só há silício e que o alumínio presente se dissolveu quase totalmente com o ataque em NaOH 0.1 M durante 120 min.

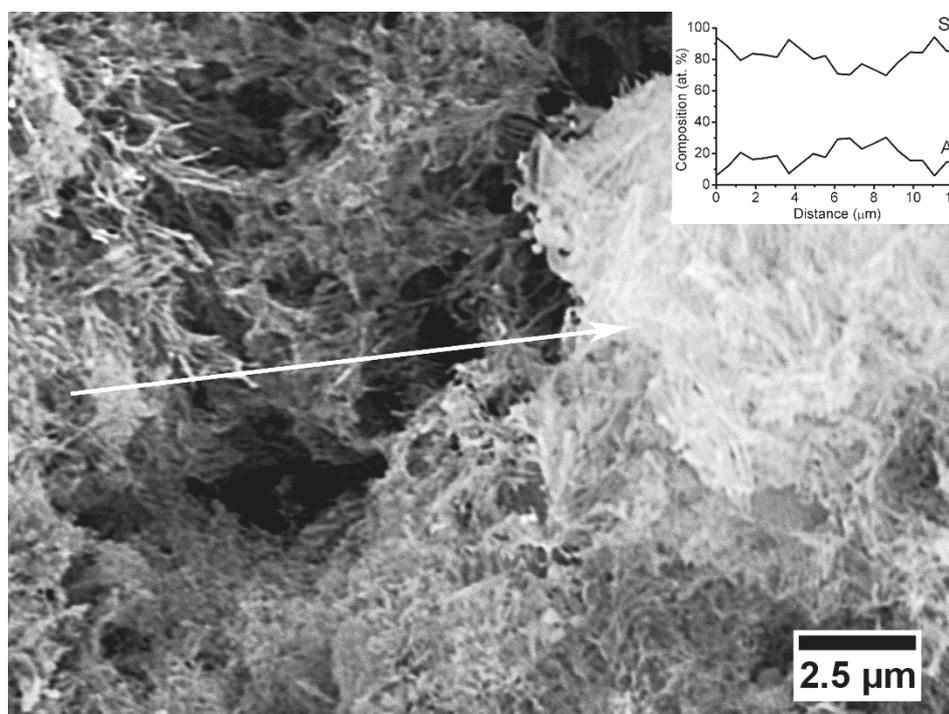


Figura 69. Imagem obtida por MEV e EDS da superfície da amostra de Al-Si após o estudo de produção de H₂.

4.4 Ensaio estequiométrico de produção de H₂

Na análise estequiométrica (Figura 70) observa-se que a liga de Al-Si tratada termicamente produz hidrogénio a uma taxa mais elevada, produzindo após 120 min 270% mais H₂ do que o alumínio puro e cerca de 17% a mais do que a liga de Al-Si eutética sem o tratamento térmico. A taxa de produção de hidrogénio é constante no tempo e aumenta com a presença de nanopartículas de Si. Mas, com a presença de Si (microparticulado), a interseção de V_{H₂} versus t ocorre em valores negativos, indicando a existência de um tempo de indução aparente. Isto é, a taxa de produção de H₂ é menor nos primeiros instantes e após isto aumenta rapidamente (aproximadamente até 4 minutos) até atingir uma taxa constante. Experimentalmente, observou-se que a primeira bolha aparece após 19 s, como citado na literatura (Yoo et al., 2011). A diferença entre os tempos de indução é

devido a que a equação experimental obtida não descreve os primeiros instantes do processo. Este tempo de indução possivelmente é devido pela dissolução de alumínio e acúmulo de nanopartículas de Si sobre a superfície.

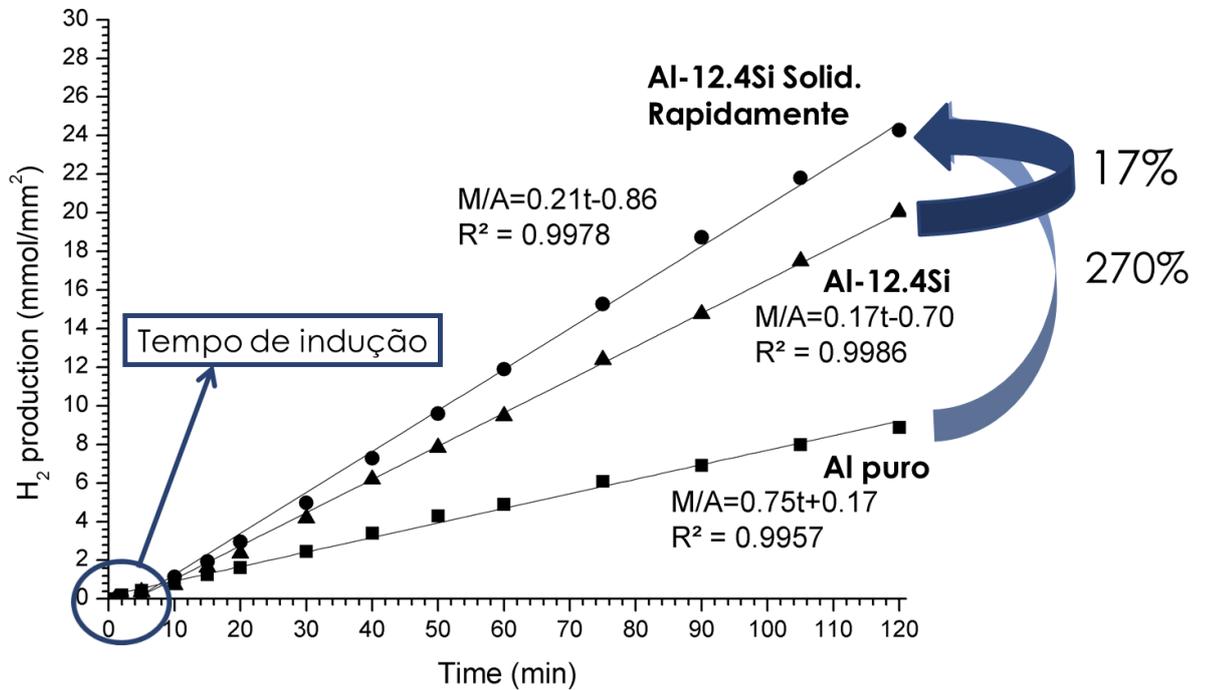


Figura 70. Análise volumétrica de produção de hidrogénio para as amostras de Al puro, Al-Si comum e Al-Si rapidamente resfriado em NaOH 0.1 M a temperatura ambiente (20 °C).

CONCLUSÃO

No presente trabalho desenvolveu-se uma nova rota para a obtenção de nanopartículas metálicas de prata e silício aleatoriamente dispersas na matriz de alumínio mediante o resfriamento rápido em *melt spinner* e tratamento eletroquímico posterior.

Obtiveram-se nanotubos de alumina de 200 nm de diâmetro e 9.7 μm de largura, com nanopartículas de prata embebidas. O tamanho destas nanopartículas varia de 4 a 120 nm, com 95% delas com um tamanho de 4 a 87 nm. Estas nanopartículas possuem estrutura cristalina.

Ao contrário do esperado, a adição de etanol diminuiu a densidade de corrente de 17.7 para 17.17 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o alumínio puro e de 20.5 para 19.8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a liga de alumínio-prata.

A liga de alumínio-prata produzida não é um material viável como ânodo em células a combustível de etanol direto.

A liga de alumínio-silício com nanopartículas de silício produz 17% mais hidrogênio que a liga de alumínio-silício comum e 270% mais hidrogênio que o alumínio puro.

No entanto, as propriedades observadas durante o trabalho realizado abrem a porta a outras possíveis aplicações como a produção de nanopartículas de prata dissolvendo totalmente a matriz ou na melhora no desempenho na produção de hidrogênio mediante a reação da liga em meio alcalino (NaOH).

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S.; HEBERT, K.R. Participation of Aluminum Hydride in the Anodic Dissolution of Aluminum in Alkaline Solutions. *J. Electrochem Soc*; v.155: p.189-195, 2008a.
- ADHIKARI, S.; LEE, J.; HEBERT, K.R. Formation of Aluminum Hydride during Alkaline Dissolution of Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* v.155, p.16–21, 2008b.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Alkaline direct alcohol fuel cells. *J. Power Sources* v.195, p.3431–3450, 2010.
- APPLEBY, A.J.; FOULKES, F.R. *Fuel cell handbook*, United States, 1988.
- BAO, N.; WEI, Z.; M.A, Z.; LIU, F.; YIN, G. Si-doped mesoporous TiO₂ continuous fibers: Preparation by centrifugal spinning and photocatalytic properties. *J. Hazard. Mater.*, v.174, no.1–3, p.129–136, 2010.
- BAUR, R.; GEROLD, V. R. The existence of a metastable miscibility gap in aluminium-silver alloys. *Acta Metall.*, v.10 (6), p.637-645, 1962.
- BERANEK, R.; TSUCHIYA, H.; SUGISHIMA, T.; MACAK, J.M.; TAVEIRA, L. V.; FUJIMOTO, S.; KISCH, H.; SCHMUKI, P. Enhancement and limits of the photoelectrochemical response from anodic TiO₂ nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, v.87, p. 243114 - 243114-3, 2005.
- BLIZANAC, B.B.; ROSS, P.N.; MARKOVIC, N.M. Oxygen electroreduction on Ag(1 1 1): The pH effect. *Electrochim. Acta* v.52, p.2264–2271, 2007.
- BOSETTI, M.; MASSE, A.; TOBIN, E.; CANNAS, M.C.; Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity. *Biomaterials*, v.23 (3), p.887, 2002.
- BWANA, N.N. Synthesis of highly ordered nanopores on alumina by two-step anodization process. *J. Nanoparticle Res.* v.10, p.313–319, 2008.

CAMARGO, A.; APERADOR, W.; ORTIZ, C.; VERA. Influencia de la Densidad de Corriente en el Anodizado de Aluminio 2024-T3. *Revista Colombiana de Física*, v.41, no.2, p.291-293, 2009.

CHATENET, M.; GENIES-BULTEL, L.; AUROUSSEAU, M.; DURAND, R.; ANDOLFATTO, F. Oxygen reduction on silver catalysts in solutions containing various concentrations of sodium hydroxide – comparison with platinum. *J. Appl. Electrochem.* v.32, p.1131–1140, 2002.

CHENG, S.F.; DAS, B.N.; WUN-FOGLE, M.; LUBITZ, P.; CLARK, A.E. Structure of Melt-spun Fe-Ga Based Magnetostrictive Alloys. *IEEE T. Mag.*, v. 38, no5, p.2838-40, 2002.

CHO, M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J.; Different Inactivation Behaviors of MS-2 Phage and *Escherichia coli* in TiO₂ Photocatalytic Disinfection. *Appl. Environ. Microbiol.*, v.71 (1), p.270, 2005.

CÓZAR RABAZA, R.; CRESPO, D.; PINEDA, E. Estudio de las propiedades viscoelásticas em aceros amorfos. Trabajo de conclusión de curso, Universitat Poliècnica de Catalunya, 2010.

DEAN, JOHN A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15 edition. New York: McGraw-Hill Professional, 1998.

DEMARCONNAY, L.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts—effect of the presence of methanol. *Electrochim. Acta* v.49, p.4513–4521, 2004.

DESPIC A.R.; DRAŽIĆ D.M.; BALAKŠINA J.; GAJIĆ-KRSTAJIĆ L.; STEVANOVIĆ R.M. Investigation of oxidation potentials of substances accumulated during cathodic polarization of aluminium. *Electrochim. Acta* v.35, p.1747–55, 1990.

DICK, L.F.P.; RÄDER, A.S. Behavior of Si-Precipitates During the Anodization of Quenched Al-Si Alloys, In: 207th Meeting of the Electrochemical Society, Quebec, 2005.

DILLON, R.; SRINIVASAN, S.; ARICÒ, A.S.; ANTONUCCI, V. International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications. *J. Power Sources* v.127, p.112–126, 2004.

EROGBOGBO, F.; LIN, T.; TUCCIATONE, P.M.; LAJOIE, K.M.; LAI, L.; PATKI, G.D.; PRASAD, P.N.; SWIHART, M.T. On-Demand Hydrogen Generation using Nanosilicon: Splitting Water without Light, Heat, or Electricity. *Nanoletters*, v.13(2), p.451-456, 2013.

ERTAN, A.; TEWARI, S.N.; TALU, O. Electrodeposition of nickel nanowires and nanotubes using templates. *J. Exp. Nanosci.*, v.3 (4), p.287-295, 2008.

FEIL, A.F.; MIGOWSKI, P.; SCHEFFER, F.R.; PIEROZAN, M.D.; CORSETTI, R.R.; RODRIGUES, M.; PEZZI, R.P.; MACHADO, G.; AMARAL, L.; TEIXEIRA, S.R.; WEIBEL, D.E.; DUPONT, J. Growth of TiO₂ nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: Photocatalysts for hydrogen production. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 21 (7), p. 1359-1365, 2010.

FERNANDES DE LIMA, M.S.; FERREIRA, P.I. Produção e Caracterização Microestrutural e Mecânica de Aluminetos de Níquel Solidificados Rapidamente. *Disertação, Insitituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1992.*

FURUYA, N.; AIKAWA, H. Comparative study of oxygen cathodes loaded with Ag and Pt catalyts in chlor-alkali membrane cells. *Electrochim. Acta* v.45, p.4251–4256, 2000.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; ALBELLÁN, G.; I.CARRILLO, A.; LINEARES, N.; *Nanomateriales para aplicaciones avanzadas. Poster, Universidad de Alicante, Laboratorio de Nanotecnología Molecular, 2008.*

GRUPTA, S.; SILVER, S.; Molecular basis for resistance to silver cations in Salmonella. *Nat. Biotechnol.*, v.16, p.888, 1998.

HAGEN, T.; RENARDY, M. *Studies on the Linear Equations of Melt-Spinner of Viscous Fluids. University of Memphis, 2001*

HAHN, R.; GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; MACAK, J. M.; MUNOZ, A. G.; SCHMUKI, P. Lithium-ion insertion in anodic TiO₂ nanotubes resulting in high electrochromic contrast. *Physica. Status. Solidi. (A) Applications and Materials* v.204, p.1281-1285, 2007.

HAICK, H. Nanotechnology and Nanosensors: Introduction to Nanotechnology. Technion Israel Institute of Technology, 2013.

HE, B.; TAN, J.J.; LIEW, K.Y.; LIU, H. Synthesis of size controlled Ag nanoparticles. J. Mol. Catal. A-Chem., v.221 (1-2), p.121-126, 2004

HE, L.; RIASSETTO, D.; BOUVIER, P.; RAPENNE, L.; CHAIX-PLUCHERY, O.; STAMBOULI, V.; LANGLET, M. Controlled growth of silver nanoparticles through a chemical assisted photocatalytic reduction process for SERS substrate applications. J. Photoch. Photobio. A., v.277, p.1-11, 2014.

HOLZWARTH U, GIBSON N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”, Nature Nanotechnology, v. 6(9), p. 534-534, 2011.

JAGMINAS, A. Composition, structure and electrical properties of alumina barrier layers grown in fluoride-containing oxalic acid solutions. Acta Mater. v.56, p.1390–1398, 2008.

JAIN, P.; PRADEEP, T. Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter. Biotechnol. Bioeng., v.90 (1), p.59, 2005.

JI, M.; CHEN, X.; WAI, C.M.; FULTON, J.L. Synthesizing and Dispersing Silver Nanoparticles in a Water-in Supercritical Carbon Dioxide Microemulsion. J. Am. Chem. Soc., v.121, p. 2631-2632, 1999.

KELLER, F.; HUNTER, M.S.; ROBINSON, D.L. Structural features of anodic oxide films on aluminium. J. Electrochem. Soc. v.100. p.411–419, 1953.

KESTENBACH, H.J.; FILHO, W.J.B. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura. Associação Brasileira de Metais, p. 103, 1989.

KISHORE, R.; HOTZ, C.; NASEEM, H.A.; BROWN, W.D. Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction Analysis of Aluminum-Induced Crystallization of Amorphous Silicon in [alpha]-Si:H/Al and Al/[alpha]-Si:H Structures. Microscopy and Microanalysis v.11(02), p.133–137, 2005.

KNÖRNSCHILD, G.; POZNYAK, A.A.; POLUBOK, V.A. Effect Of Electrolyte Composition On The Structure And IR Spectroscopic Properties Of Porous Anodic Alumina. Doklady BGUIR, v.71, p. 26-32-32, 2013.

KÖHLER, J.M.; ABAHMANE, L., WAGNER, J.; ALBERT, J.; MAYER, G. Preparation of metal nanoparticles with varied composition for catalytical applications in microreactors. *Chem. Eng. Sci.*, v.63, p.5048-5055, 2008,

KÖTZ, R.; YEAGER, E. Raman studies of the silver/silver oxide electrode. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* v.111, p.105–110, 1980.

KUMAR V, SINGH RG, SINGH N, KAPOOR A, MEHRA RM, PUROHIT LP. Synthesis and characterization of aluminum–boron co-doped ZnO nanostructures, *Materials Research Bulletin*, v. 48(2), p. 362-366, 2013.

LEOPOLD, N.; LENDL, B. Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride. *J. Phys. Chem. B*, v.107, p. 5723-5727, 2003.

LI, A.P.; MULLER, F.; BIRNER, A.; NIELSCH, K.; GOSELE, U. Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *J. Appl. Phys.*, v.84, p.6023, 1998.

LI, C.; NIU, C.; DU, Z.; GUO, C.; JING, Y. The thermodynamic analysis of GP zones in aged-supersaturated Al-Ag alloys. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v.34, p.120-128, 2010.

LI, Y., LING, Z., WANG, J., CHEN, S., HU, X., HE, X. Fabrication of porous alumina templates with a large-scale tunable interpore distance in a H₂C₂O₄-C₂H₅OH-H₂O solution. *Chin. Sci. Bull.* 53, 1608–1612, 2008a.

LI. Q.; MAHENDRA, S.; LYON, D.; BRUNET, L.; ALEACIÓN, M.; LI, D.; ALVAREZ, P.; Biogenic Silver for Disinfection of Water Contaminated with Viruses. *Water Res.*, v. 42, p.4591, 2008b.

LIANG, Y.Q.; CUI, Z.D.; ZHU, S.L.; LIU, Y.; YANG, X.J. Silver nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes as an active catalysts for ethanol oxidation. *Journal of Catalysis*, v.278, p.276-287, 2011.

LIDE, DAVID R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition. 84th edition. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2003.

LÖVESTAM, G.; RAUSCHER, H.; ROEBBEN, G.; SOKULL KLÜTTGEN, B.; GIBSON, N.; PUTAUD, J.P.; STAMM, H. Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes, 2010.

MALARRÍA, J.; ELGOYHEN, C.; VERMAUT, PH.; OCHIN, P.; PORTIER, R. Shape memory properties of Cu-based thin tapes obtained by rapid solidification methods. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, v.438-440, p. 763-767, 2006.

MUKHERJEE, P.; AHMAD, A.; MANDAL, D.; SENAPATI, S.; SAINKAR, S.R.; KHAN, M.I.; PARISHCHA, R.; AJAYKUMAR, P.V.; ALAM, M.; KUMAR, R.; SASTRY, M. Fungus-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Immobilization in the Mycelial Matrix: A Novel Biological Approach to Nanoparticle Synthesis. *Nano Letters*, v. 1 (10), p.515-519, 2001.

NGUYEN, S.T.; YANG, Y.; WANG, X. Ethanol electro-oxidation activity of Nb-doped-TiO₂ supported PdAg catalysts in alkaline media. *Appl. Catal. B-Environ.* v.113-114, p. 261-270, 2012.

ONO, S.; SAITO, M.; ISHIGURO, M.; ASOH, H. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina. *Journal of The Electrochemical Society*, v.151 (8), p.473-478, 2004.

PERRAULT, GG. The Role of Hydrides in the Equilibrium of Aluminum in Aqueous Solutions. *J Electrochem Soc*; v.126, p.199–204, 1979.

RADOŠEVIĆ J, KLIŠKIĆ M, DABIĆ P, STEVANOVIĆ R, DESPIĆ A. Processes on aluminium on the negative side of the open-circuit potential. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, v.277, p.105–19, 1990.

ROSALIE, J.M.; BOURGEOIS, L. Silver segregation to (Al₂Cu)-Al interfaces in Al-Cu-Ag alloys. *Acta Materialia*, v.60, p. 6033-6041, 2012.

RRUFF Project. Digratograma da prata. Disponível em: <<http://rruff.info/silver/display=default/R070416>>. Acesso em: 07 jul. 2014.

SAFAVI, A.; KAZEMI, H.; MOMENI, S.; TOHIDI, M.; MEHRIN, P.K. Facile electrocatalytic oxidation of ethanol using Ag/Pd nanoalloys modified carbon ionic liquid electrode. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v.38, p. 3380-3386, 2013.

SANTAMARTA MARTÍNEZ, R.. Caracterización de aleaciones base Ni-Ti producidas por solidificación rápida (Melt-Spinner). Tese de doutorado, Universitat de les Illes Balears, novembro de 2001.

SCHERRER P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, mathematisch-physikalische Klasse, v. 1918, p. 98-100, 1918.

SCHMUKI, P.; TSUCHIYA, H.; TAVEIRA, L.V.; DICK, L.F.P.; MACÁK, J.M. Self-organized porous titanium oxide nanotubes. Proceedings. Electrochemical Society, PV 2004-19, p. 70-78, 2006.

SHARMA, V.K.; YNGARD, R.A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. Advances in Colloid and Interface Science, v. 145, p.83-96, 2009.

SHINGUBARA, S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. J. Nanoparticle Res. v. 5, p.7–30, 2003.

SILVA, A.C.S.; DE CASTRO, W.B.; ANSELMO, G.C.S.; DE ARAÚJO, C.J. Caracterização física e mecânica de uma liga Ni-Ti solidificada rapidamente. 6º congresso brasileiro de engenharia de fabricação, Caixias do Sul (Brasil), abril de 2011.

SOLER, L.; MACANÁS, J.; MUÑOZ, M.; CASADO, J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. Journal of Power Sources, v.169(1), p. 144-149, 2007.

SOMMER, E.M., MARTINS, L.S., VARGAS, J.V.C., GARDOLINSKI, J.E.F.C., ORDONEZ, J.C., AND MARINO, C.E.B. Alkaline membrane fuel cell (AMFC) modeling and experimental validation. J. Power Sources v.213, p.16–30, 2012.

SREERAM, K.J.; NIDHIN, M.; NAIR, B.U. Microwave assisted template synthesis of silver nanoparticles. Bull. Mater. Sci., v. 31 (7), p. 937-942, 2008.

VARGHESE, O. K., GONG, D., PAULOSE, M., GRIMES, C. A., DICKEY, E. C.. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. J. Mater. Res. v.18, p.156, 2003.

VRUBLEVSKY, I., JAGMINAS, A., HEMELTJEN, S., GOEDEL, W.A. Effect of heat treatment on the structure of incorporated oxalate species and photoluminescent properties of porous alumina films formed in oxalic acid. *Appl. Surf. Sci.* v.254, p.7326–7330, 2008.

VRUBLEVSKY, I., PARKOUN, V., SCHRECKENBACH, J. Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using re-anodizing technique. *Appl. Surf. Sci.* v.242, p.333–338, 2005.

WANG, H.; QIAO, X.; CHEN, J.; DING, S. Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 256 (2-3), 2005.

WASMUS, S., AND KÜVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. *J. Electroanal. Chem.* v.461, p.14–31, 1999.

YANG, R.; SUI, C.; GONG, J.; QU, L. Silver nanowires prepared by modified AAO template method. *Materials Letters*, v.61, p.900-903, 2007.

YÉVENEZ, J.; SILVA, E.; ESCOBAR, I. Formación y Control del Crecimiento de Películas de Oxido Crecidas Sobre Aluminio 6061. *Revista Electrónica Ciencia Abierta*, Vol 28, paper No 7, 2005

YIN, B.; MA, H.; WANG, S.; CHEN, S. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(N-vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B*, v.107, p.8898-8904, 2003.

YOO, H.S.; RYU, H.Y.; CHO, S.S.; HAN, M.H.; BAE, K.S.; LEE, J.H. Effect of Si content on H₂ production using Al-Si alloy powders. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36(23), p. 15111-15118, 2011.

ZHANG, J.P.; CHEN, P.; SUN, C.H.; HU, X.J. Sonochemical synthesis of colloidal silver catalysts for reduction of complexing silver in DTR system. *Applied Catalysis A: General*, v. 266, p. 49-65, 2004.

ZHANG, W.; QIAO, X.; CHEN, J. Synthesis of silver nanoparticles – Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion. *Materials Science and Engineering B*, v.142, p. 1-15, 2007.

ZHANG, Z-K; GUO, D-Z; XING, Y-J; ZHANG, G-M. Fabrication of open-ended TiO₂ nanotube arrays by anodizing a thermally evaporated Ti/Au bilayer film. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 4139-4143, 2011.

ZHAO, N.Q.; JIANG, X.X.; SHI, C.S.; LI, J.J.; ZHAO, Z.G.; DU, X.W.; Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure. *J. Mater Sci*, v.42, p.3878-3882, 2007.

ZHENG, M., SAKAIRI, M., JHA, H. Influence of desiccation procedures on the surface wettability and corrosion resistance of porous aluminium anodic oxide films. *Corros. Sci.* v.55, p.332–338, 2012.

ZUPANIČ, F.; BONČINA, T.; KRIŽMAN, A.; GROGGER, W.; GSPAN, C.; MARKOLI, B.; SPAIĆ, S. Quasicrystalline phase in melt-spun Al–Mn–Be ribbons, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 452, no. 2, p. 343–347, 2008a.

ZUPANIČ, F.; BONČINA, T.; ŠUŠTARŠIČ, B.; ANŽEL, I.; MARKOLI, B. Microstructure of Al–Mn–Be melt-spun ribbons, *Materials Characterization*, v. 59, no. 9, p. 1245–1251, 2008b.