



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE
E BIOTECNOLOGIA - REDE BIONORTE



ESTUDO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS Ni–Ag PARA A
ELETROOXIDAÇÃO DE PEQUENAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS
VISANDO À APLICAÇÃO EM FONTES DE ENERGIA SUSTENTÁVEL

JOSÉ RIBAMAR NASCIMENTO DOS SANTOS

São Luís - MA

2022

JOSÉ RIBAMAR NASCIMENTO DOS SANTOS

**ESTUDO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS Ni–Ag PARA A
ELETROOXIDAÇÃO DE PEQUENAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS
VISANDO À APLICAÇÃO EM FONTES DE ENERGIA SUSTENTÁVEL**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

São Luís - MA

Agosto/2022

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

Santos, José Ribamar Nascimento dos.

Estudo de catalisadores bimetálicos Ni-Ag para a eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas visando à aplicação em fontes de energia sustentável / José Ribamar Nascimento dos Santos. - 2022.

80 f.

Orientador(a): Edmar Pereira Marques.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Rede - Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2022.

1. Níquel. 2. Oxidação de álcoois. 3. Oxidação de ureia. 4. Óxido de grafeno reduzido. 5. Prata. I. Marques, Edmar Pereira. II. Título.

JOSÉ RIBAMAR NASCIMENTO DOS SANTOS

**ESTUDO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS Ni–Ag PARA A
ELETROOXIDAÇÃO DE PEQUENAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS
VISANDO À APLICAÇÃO EM FONTES DE ENERGIA SUSTENTÁVEL**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do
Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e
Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade
Federal do Maranhão, como requisito parcial para a
obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Aprovado em 31/08/2022

Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
 ALDALEA LOPES BRANDES MARQUES
Data: 07/10/2022 18:42:19-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof^a. Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques
Universidade Federal do Maranhão

Documento assinado digitalmente
 SHERLAN GUIMARAES LEMOS
Data: 08/10/2022 12:15:19-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
Universidade Federal da Paraíba

Documento assinado digitalmente
 FLAVIO SANTOS DAMOS
Data: 08/10/2022 16:29:26-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Flávio Santos Damos
Universidade Federal do Maranhão

Documento assinado digitalmente
 GILVANDA SILVA NUNES
Data: 09/10/2022 06:09:52-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof^a. Dr^a. Gilvanda Silva Nunes
Universidade Federal do Maranhão

Documento assinado digitalmente
 GILVAN PEREIRA DE FIGUEREDO
Data: 09/10/2022 10:09:08-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Gilvan Pereira de Figueredo
Instituto Federal do Maranhão

AGRADECIMENTOS

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

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

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

Aos meus orientadores Prof. Dr. Edmar Pereira Marques e Prof^a Dr^a Aldaléa Lopes Brandes Marques pela oportunidade de me orientar, confiança e por todos os valiosos ensinamentos, fundamentais para o meu crescimento acadêmico e profissional;

A todos os amigos do LPQA: Ismael, Cristina, Helilma, Raquel, Luciana, Marcelo, Ana Paula, Eleilde e Helcai.

A todos os amigos do curso de Doutorado do BIONORTE;

A todos os professores do curso de Doutorado do BIONORTE;

À FAPEMA (Nº do processo: BD-01903/19) por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa;

À Central Analítica de Química da UFMA, pelas análises de infravermelho;

À Central Analítica de Materiais da UFMA, pelas análises de difração de raios X;

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

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano. Mas o que seria o oceano se não infinitas gotas?”

Isaac Newton

SANTOS, José Ribamar Nascimento dos. Estudo de catalisadores bimetálicos Ni–Ag para a eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas visando à aplicação em fontes de energia sustentável. 2022. 80 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

RESUMO

Ligas Ni–Ag suportadas em óxido de grafeno reduzido (rGO) foram investigadas como eletrocatalisadores para oxidação de etanol, etilenoglicol, glicerol e ureia. Os catalisadores $\text{Ni}_x\text{Ag}_{100-x}/\text{rGO}$ ($x = 0, 50, 66, 75, 90$ e 100) foram preparados pelo método de redução química, utilizando borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor. A caracterização dos materiais foi realizada pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia na região do UV-Vis, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). A atividade eletrocatalítica dos materiais em meio alcalino foi avaliada por voltametria cíclica (VC), cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os espectros FTIR e UV-Vis revelaram que a maior parte dos grupos funcionais contendo oxigênio foram removidos do óxido de grafeno pela redução com NaBH_4 . Os compósitos das ligas Ni–Ag suportadas em rGO apresentaram maior atividade eletrocatalítica em comparação ao $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ monometálico para oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol. Além disso, a composição teórica $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ apresentou a melhor atividade catalítica para oxidação desses álcoois. As curvas cronoamperométricas registradas a 0,5 V confirmam a estabilidade superior dos catalisadores Ni–Ag/rGO durante a oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol. Em relação a oxidação da ureia, o catalisador $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ apresentou um potencial de início de 0,291 V (vs. Ag/AgCl) e uma densidade de corrente de $109,3 \text{ mA cm}^{-2}$ em 0,6 V, o que mostra um desempenho aprimorado em comparação ao $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ (0,325 V e $78,2 \text{ mA cm}^{-2}$). O $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ também exibe boa retenção de corrente durante a oxidação da ureia (98,6% por 3600 s). O bom desempenho dos catalisadores Ni–Ag/rGO é atribuído ao efeito do suporte de rGO, bem como ao efeito sinérgico entre Ni e Ag.

Palavras-chave: Níquel; prata; óxido de grafeno reduzido; oxidação de álcoois; oxidação de ureia.

SANTOS, José Ribamar Nascimento dos. Study of Ni–Ag bimetallic catalysts for the electrooxidation of small organic molecules aiming at application in sustainable energy sources. 2022. 80 f. Thesis (PhD in Biotechnology) - Federal University of Maranhão, São Luís, MA-Brazil, 2022.

ABSTRACT

Ni–Ag nanoparticles supported on reduced graphene oxide (rGO) were investigated as electrocatalysts for the oxidation of ethanol, ethylene glycol, glycerol, and urea. The $\text{Ni}_x\text{Ag}_{100-x}/\text{rGO}$ catalysts ($x = 0, 50, 66, 75, 90$ and 100) were prepared by the chemical reduction method, using sodium borohydride (NaBH_4) as a reducing agent and characterized by the Fourier transform infrared spectroscopy technique (FTIR), UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The electrocatalytic activity of the materials in alkaline medium was evaluated by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). FTIR and UV-Vis spectra revealed that most of the functional groups containing oxygen were removed from graphene oxide by reduction with NaBH_4 . Composites of Ni–Ag alloys supported on rGO showed higher electrocatalytic activity compared to monometallic $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ for ethanol, ethylene glycol and glycerol oxidation. In addition, the theoretical composition $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ showed the best catalytic activity for the oxidation of these alcohols. Chronoamperometric curves recorded at 0.5 V confirm the superior stability of Ni–Ag/rGO catalysts during the oxidation of ethanol, ethylene glycol and glycerol. Regarding the oxidation of urea, the $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ catalyst presented an onset potential of 0.291 V (vs. Ag/AgCl) and a current density of 109.3 mA cm^{-2} at 0.6 V , which shows a performance improved compared to $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ (0.325 V and 78.2 mA cm^{-2}). $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ also exhibits good current retention during urea oxidation (98.6% for 3600 s). The good performance of Ni–Ag/rGO catalysts is attributed to the effect of the rGO support, as well as the synergistic effect between Ni and Ag.

Keywords: Nickel; silver; reduced graphene oxide; alcohols oxidation; urea oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Os diferentes produtos obtidos após a eletrooxidação do etanol.	16
Figura 2 – Vias da reação de eletrooxidação do etilenoglicol.....	17
Figura 3 – Formação do glicerol no processo de transesterificação.....	18
Figura 4 – Vias de reação e produtos obtidos durante a eletrooxidação de glicerol em meio alcalino de acordo com a literatura.....	19
Figura 5 – Ilustração esquemática da rota de obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir da grafite.....	26
Figura 6 – Diagrama esquemático da célula eletroquímica.....	28
Figura 7 – Espectros de infravermelho obtidos para o GO, Ni(OH) ₂ /rGO, Ni ₉₀ Ag ₁₀ /rGO, Ni ₇₅ Ag ₂₅ /rGO, Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO, Ni ₅₀ Ag ₅₀ /rGO e Ag/rGO.	31
Figura 8 – Espectros UV-Vis obtidos para o (a) GO, (b) Ni(OH) ₂ /rGO, Ni ₉₀ Ag ₁₀ /rGO, Ni ₇₅ Ag ₂₅ /rGO, Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO, Ni ₅₀ Ag ₅₀ /rGO e Ag/rGO.	32
Figura 9 – Difrátogramas de raios X obtidos para o GO, Ni(OH) ₂ /rGO, Ni ₉₀ Ag ₁₀ /rGO, Ni ₇₅ Ag ₂₅ /rGO, Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO, Ni ₅₀ Ag ₅₀ /rGO e Ag/rGO.	33
Figura 10 – Imagens de MEV obtidas para (a) Ni(OH) ₂ /rGO, (b) Ag/rGO, (c) Ni ₉₀ Ag ₁₀ /rGO, (d) Ni ₇₅ Ag ₂₅ /rGO e (e) Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO e (f) Ni ₅₀ Ag ₅₀ /rGO. Espectros de EDS de (g) Ni(OH) ₂ /rGO, (h) Ag/rGO, (i) Ni ₉₀ Ag ₁₀ /rGO, (j) Ni ₇₅ Ag ₂₅ /rGO, (k) Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO e (l) Ni ₅₀ Ag ₅₀ /rGO.....	36
Figura 11 – Voltamogramas cíclicos (VCs) do ECV modificado com (a) Ni(OH) ₂ /rGO, (b) Ag/rGO, (c) Ni ₉₀ Ag ₁₀ /rGO, (d) Ni ₇₅ Ag ₂₅ /rGO, (e) Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO e (f) Ni ₅₀ Ag ₅₀ /rGO e obtidos em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , saturado com N ₂ , a uma velocidade de varredura de 0,02 V s ⁻¹	37
Figura 12 – VCs de Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO em diferentes taxas de varredura em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . (b) O gráfico da corrente capacitiva (I _{anódico} - I _{catódico}) (em -0,25 V vs. Ag / AgCl) vs. a taxa de varredura para Ni(OH) ₂ /rGO, Ag/rGO, Ni ₉₀ Ag ₁₀ /rGO, Ni ₇₅ Ag ₂₅ /rGO, Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO e Ni ₅₀ Ag ₅₀ /rGO.....	38
Figura 13 – (a) VCs do Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO obtidos em soluções aquosas de NaOH com diferentes valores de pH (11,0; 12,0; 13,0; 13,5 e 14). (b) Densidade de correntes de pico (símbolo preto) e potências de pico médio (símbolo azul) do processo redox do Ni ²⁺ /Ni ³⁺ em função do pH da solução. v = 0,02 V s ⁻¹ . (c) VCs do Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO em solução de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , em diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,1 V s ⁻¹). (d) Densidades de corrente de pico versus a velocidade de varredura.	39

- Figura 14** – VCs do $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ e Ag/rGO obtidos em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e presença de (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (d) Comparação das atividades específicas dos diferentes catalisadores...41
- Figura 15** – VCs (sentido anódico) do $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ obtidos em soluções aquosas de NaOH com diferentes valores de pH (11,0; 12,0; 13,0; 13,5 e 14,0) contendo (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (d) j_p versus pH para o etanol, etilenoglicol e glicerol.43
- Figura 16** – VCs do $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e $0,1 \text{ V s}^{-1}$). (d) j_p versus $\nu^{1/2}$ 44
- Figura 17** – VCs (sentido anódico) do $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol em diferentes concentrações (0,050; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$), $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (d) j_p versus concentração do álcool.45
- Figura 18** – Gráficos de Nyquist de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de (a) etanol, (b) etilenoglicol e (c) glicerol obtidos a um potencial de $0,5 \text{ V}$ com frequência variando de 50 kHz a $0,05 \text{ Hz}$. (d) Diagrama de circuito equivalente. Comparação de (e) R_s e (f) R_{ct} obtidos para os diferentes catalisadores.....48
- Figura 19** – Curvas cronoamperométricas do $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ obtidas no potencial fixo de $0,5 \text{ V}$ em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e presença de (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. (d) Percentual de retenção da densidade de corrente obtida no estudo cronoamperométrico.50
- Figura 20** – Cronoamperogramas de dupla etapa de potencial ($0,5$ e $0,1 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl) do $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ obtidos em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e presença de (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol em diferentes concentrações. (d) Gráficos I_{cat}/I_L versus $t^{1/2}$ obtidos para a concentração $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, etilenoglicol e glicerol.....51
- Figura 21** – (a) VCs (sentido anódico) do $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, Ag/rGO , $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ obtidos em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e presença de ureia $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (b) Comparação das atividades específicas em $0,6 \text{ V}$ ($0,8 \text{ V}$ para Ag/rGO).....54
- Figura 22** – (a) VCs (sentido anódico) do $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ obtidos em soluções aquosas de NaOH com diferentes valores de pH (11,0; 12,0; 13,0; 13,5 e 14,0) contendo ureia $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (b) j_p e $E_{início}$ versus pH. (c) VCs do $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo ureia $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e $0,10 \text{ V s}^{-1}$). (d) j_p versus $\nu^{1/2}$. (e) VCs (sentido anódico) do $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ em solução de NaOH $1,0$

mol L⁻¹ contendo ureia em diferentes concentrações (0,050; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50 mol L⁻¹), $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (f) j_p versus concentração.....55

Figura 23 – (a) Gráficos de Nyquist de Ni(OH)₂/rGO, Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO e Ni₅₀Ag₅₀/rGO em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de 0,30 mol L⁻¹ de ureia obtidos a um potencial de 0,5 V com frequência variando de 100 kHz a 0,1 Hz. (b) Diagrama de circuito equivalente. Comparação de (c) R_s e (d) R_{ct} obtidos para os diferentes catalisadores.58

Figura 24 – Curvas cronoamperométricas do Ni(OH)₂/rGO, Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO e Ni₅₀Ag₅₀/rGO no potencial fixo de 0,5 V obtidas em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de ureia 0,10 mol L⁻¹. (d) Percentual de retenção da densidade de corrente obtida no estudo cronoamperométrico.59

Figura 25 – (a) Cronoamperogramas de dupla etapa de potencial (0,5 e 0,1 V vs. Ag/AgCl) do Ni₉₀Ag₁₀/rGO obtidos em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de ureia em diferentes concentrações. (b) Gráficos I_{cat}/I_L versus $t^{1/2}$ obtidos para a concentração 0,15 mol L⁻¹ de ureia.60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados dos espectros FTIR.	31
Tabela 2 – Dados dos difratogramas de raios X.	33
Tabela 3 – Comparação da atividade eletrocatalítica de Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO para reações de oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol com outros eletrocatalisadores relatados na literatura.	46
Tabela 4 – Comparação da constante de velocidade catalítica (k_{cat}) obtida com diferentes eletrodos à base de Ni relatados na literatura para eletrooxidação de etanol e etilenoglicol. ..	53
Tabela 5 – Comparação da atividade eletrocatalítica de Ni ₉₀ Ag ₁₀ /rGO para reação de oxidação de ureia com outros eletrocatalisadores relatados na literatura.	57
Tabela 6 – Comparação da constante de velocidade catalítica (k_{cat}) obtida com diferentes eletrodos à base de Ni relatados na literatura para eletrooxidação de ureia.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Ampere

DRX – Difração de raios X

ECV – Eletrodo de carbono vítreo

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

EG – Etilenoglicol

EtOH – Etanol

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GO – Óxido de grafite

Gli – Glicerol

I – Corrente

j – Densidade de corrente

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

rGO – Óxido de grafeno reduzido

VC – Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 ELETROOXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS	14
2.1.1 Etanol.....	15
2.1.2 Etilenoglicol.....	16
2.1.3 Glicerol	18
2.2 ELETROOXIDAÇÃO DE UREIA	19
2.3 CATALISADORES PARA OXIDAÇÃO DE ETANOL, ETILENOGLICOL, GLICEROL E UREIA	21
2.4 CATALISADORES À BASE DE NÍQUEL	21
2.5 CATALISADORES DA LIGA Ni–Ag	23
2.6 ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO COMO SUPORTE EM ELETROCATALISADORES	24
3. OBJETIVOS	26
3.1 OBJETIVO GERAL	26
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4. PARTE EXPERIMENTAL	27
4.1 REAGENTES	27
4.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	28
4.3 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE	28
4.4 SÍNTESE DOS CATALISADORES $\text{Ni}_x\text{Ag}_{100-x}/\text{rGO}$	29
4.5 MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	30
5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	36
5.3 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES Ni–Ag/rGO PARA OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS	40
5.3.1 Efeito do pH na oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol.....	42

5.3.2 Efeito da velocidade de varredura na oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol	43
5.3.3 Efeito da concentração de etanol, etilenoglicol e glicerol.....	44
5.3.4 Estudo da oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol por espectroscopia de impedância eletroquímica	48
5.3.5 Estudo cronoamperométrico da oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol ...	49
5.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES Ni–Ag/rGO PARA OXIDAÇÃO DE UREIA	53
5.4.1 Efeito do pH, velocidade de varredura e concentração na oxidação da ureia .	54
5.4.2 Estudo da oxidação de ureia por espectroscopia de impedância eletroquímica	57
5.4.3 Estudo cronoamperométrico da oxidação de ureia	59
6. CONCLUSÃO.....	61
7. REFERÊNCIAS	62
PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORADO.....	72
TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS	73
ARTIGOS EM PERIÓDICOS CIENTÍFICOS	75

1. INTRODUÇÃO

A expansão das atividades industriais, a modernização do estilo de vida e o crescimento contínuo da população mundial têm levado a um aumento no consumo global de energia. Atualmente, os combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão mineral) atendem a cerca de 80% da demanda de energia primária consumida no mundo (IEA, 2021). Entretanto, a combustão de combustíveis fósseis gera uma mistura complexa de poluentes atmosféricos (material particulado, óxidos de nitrogênio e enxofre, monóxido e dióxido de carbono, etc.), os quais representam uma grave ameaça à saúde humana e ao meio ambiente. Além disso, a exploração excessiva e pouco eficiente dos combustíveis fósseis está diminuindo rapidamente as reservas destes recursos, algumas projeções sugerem que as reservas mundiais de petróleo e gás acabarão em meados deste século e o carvão sessenta anos depois (MUSA *et al.*, 2018). Portanto, existe a necessidade de desenvolver fontes alternativas de energia que sejam renováveis, sustentáveis, eficientes, economicamente viáveis e menos nocivas ao meio ambiente.

Entre as fontes alternativas disponíveis, as células a combustível são consideradas uma opção promissora para a produção sustentável de energia. Estes dispositivos têm a capacidade de converter diretamente a energia química de um combustível em energia elétrica, com baixos níveis de liberação de poluentes e alta eficiência (HEFNAWY *et al.*, 2021). Diferentes tipos de combustíveis podem ser utilizados para aplicações em células a combustível, entre estes, o gás hidrogênio (H_2) é altamente utilizado. Entretanto, o H_2 apresenta alguns inconvenientes como a alta inflamabilidade e dificuldade de transporte e armazenamento. Dessa forma, as células a combustível que utilizam moléculas orgânicas (etanol, etilenoglicol, glicerol, ureia, etc.) como combustível têm despertado muito interesse, o que se justifica pela densidade de energia elevada desses compostos, armazenamento e manuseio conveniente (XU *et al.*, 2018; WANG; LIU, 2020).

Por outro lado, existem alguns obstáculos operacionais a serem resolvidos para viabilizar a aplicação em larga escala das células a combustível. Uma das questões críticas é o desenvolvimento de eletrocatalisadores anódicos altamente eficientes e estáveis. Os catalisadores anódicos à base de platina têm sido os mais utilizados devido alta atividade catalítica da Pt, porém, o envenenamento da superfície da Pt por intermediários reacionais (principalmente CO), o alto custo e as reservas limitadas deste material limitam seu uso (ANTOLINI, 2019). Para resolver esta questão, muitos pesquisadores têm se dedicado ao estudo de eletrocatalisadores para a oxidação de moléculas orgânicas (HEFNAWY *et al.*, 2021; KAKAEI e MARZANG, 2016; XU *et al.*, 2018). Uma das alternativas possíveis para reduzir

os preços e impulsionar a comercialização é a utilização de catalisadores livres de metais nobres (WANG e LIU, 2020).

Os materiais à base de níquel são considerados os melhores catalisadores não nobres, com aplicações promissoras para eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas em eletrólitos alcalinos (LI *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2018). No entanto, a atividade e a estabilidade dos catalisadores de Ni ainda estão abaixo das exigidas para comercialização (SAYED *et al.*, 2019). Entre as estratégias comumente usadas em projetos de materiais à base de níquel para melhorar o desempenho da eletrocatalise estão o aumento da atividade por meio de ligas com outros metais (Co, Fe, Mn, Pd, Pt, Ag etc.) e aumento da área de superfície por complexação com compósitos de carbono (MA *et al.*, 2022). Neste contexto, tendo em vista a importância de estudos que contribuam para o desenvolvimento de fontes de energia renováveis, o presente projeto propõe o desenvolvimento de eletrocatalisadores à base de níquel e prata para eletrooxidação de etanol, etilenoglicol, glicerol e ureia.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ELETROOXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

Diferentes álcoois têm sido empregados para obtenção de energia em células a combustível. A maioria das pesquisas têm se concentrado no uso do metanol para este tipo de aplicação o que se justifica pela estrutura simples da molécula de metanol, consistindo em apenas um átomo de carbono, que o torna mais fácil de ser oxidado. Além disso, o metanol é relativamente barato e disponível comercialmente. Porém, o metanol é tóxico o que não é adequado para uso em larga escala pelo consumidor (VYAS *et al.*, 2020). Dessa forma, álcoois de cadeia mais longa como etanol, etilenoglicol e glicerol que apresentam menor toxicidade são apontados como boas escolhas para substituir o metanol (XU *et al.*, 2018; ESHAGH-NIMVARI e HASSANINEJAD-DARZI, 2021).

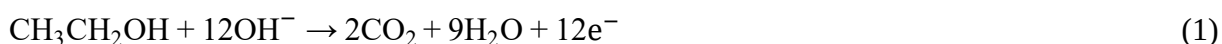
É importante mencionar que a eletrooxidação de álcoois pode ocorrer tanto em eletrólitos ácidos como alcalino. O pH do eletrólito tem grande influência nas características da reação e produtos formados. Estudos mostraram que a cinética de reação de eletrooxidação de álcoois é mais rápida em meio alcalino em comparação ao meio ácido (AN *et al.*, 2016; MONYONCHO *et al.*, 2018). Além disso, a opção pelo meio alcalino permite que outros metais, além da platina, sejam usados como eletrocatalisadores tais como níquel e paládio. Por esse motivo, muitos estudos têm sido focados na eletrooxidação de álcoois em meio alcalino (KAKAEI e MARZANG, 2016; LIN *et al.*, 2017).

Nas seções a seguir, são discutidas as reações de oxidação eletrocatalítica de etanol, etilenoglicol e glicerol.

2.1.1 Etanol

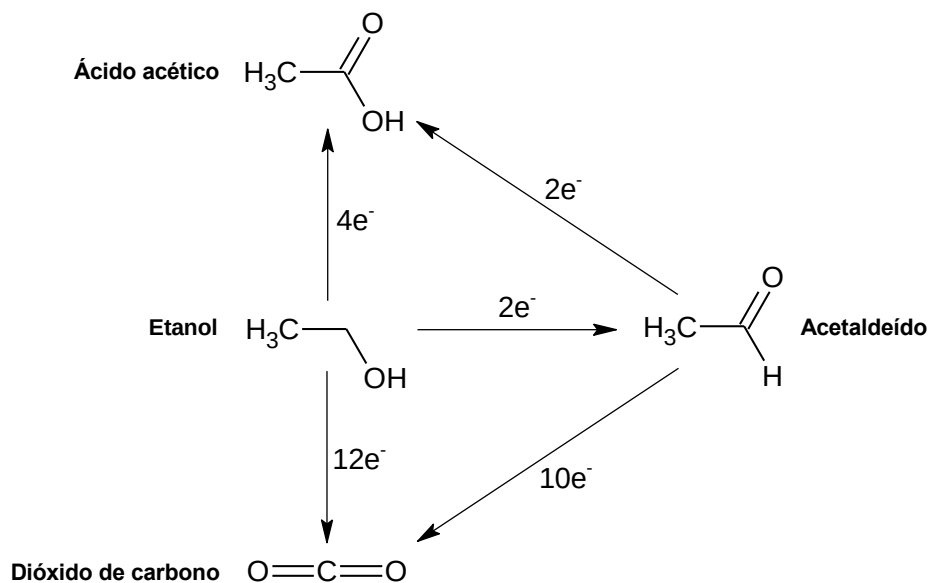
O etanol ou álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), é um combustível produzido em larga escala a partir de biomassa, portanto é neutro em carbono, o que mitiga o aumento do CO_2 atmosférico (MONYONCHO *et al.*, 2018). No cenário mundial da produção de etanol o Brasil ocupa um lugar de destaque sendo o segundo maior produtor, atrás apenas dos EUA. Em 2021 a produção de etanol no Brasil foi de cerca de 30,0 milhões de m^3 (ANP, 2022).

O etanol é considerado um recurso energético atrativo devido à sua baixa toxicidade, elevada densidade energética ($6,28 \text{ kWh L}^{-1}$) comparado ao metanol ($4,82 \text{ kWh L}^{-1}$) e fontes extensas (XU *et al.*, 2018). Porém, a oxidação eletrocatalítica do etanol é muito mais complexa do que a oxidação de moléculas C1 como metanol ou ácido fórmico. A oxidação completa do etanol, ou seja, sua conversão em dióxido de carbono, produz 12 elétrons por molécula em comparação a 6 elétrons no caso do metanol (VYAS *et al.*, 2020). Para atingir a oxidação completa, a clivagem da ligação C–C deve ocorrer sem envenenamento significativo do catalisador por intermediários C1 (BRAUNCHWEIG *et al.*, 2013). A reação de eletrooxidação do etanol em meio alcalino, no caso da conversão ao CO_2 , pode ser escrita como (MONYONCHO *et al.*, 2018):



Entretanto, a oxidação completa do etanol é difícil devido à dificuldade de quebrar a forte ligação C–C. A clivagem incompleta das ligações C–C resulta em vias de oxidação parcial e na formação de acetaldeído e ácido acético (VYAS *et al.*, 2020). Subsequentemente, esses intermediários de oxidação parcial desorvem da superfície do catalisador e se difundem no eletrólito devido ao gradiente de concentração dessas espécies. Assim, eles são removidos da superfície do catalisador e não sofrem oxidação adicional, provocando uma perda significativa de eficiência, pois apenas uma pequena fração do etanol é totalmente oxidada (BRAUNCHWEIG *et al.*, 2013). Além disso, a formação de acetaldeído e ácido acético a partir do etanol envolve a liberação de apenas 2 e 4 elétrons respectivamente, o que diminui consideravelmente o conteúdo de energia utilizável. A Figura 1 apresenta os diferentes produtos que podem ser obtidos na eletrooxidação do etanol.

Figura 1 – Os diferentes produtos obtidos após a eletrooxidação do etanol.



Fonte: Adaptado de VYAS *et al.* (2020).

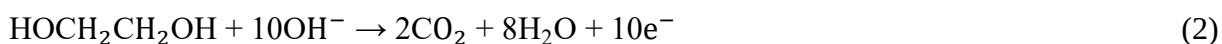
Pelas razões mencionadas acima, a quebra da ligação C–C do etanol e a seletividade do eletrocatalisador para a formação de CO_2 como produto final da reação são apontados como os principais desafios para a oxidação do etanol (BRAUNCHWEIG *et al.*, 2013). Portanto, para que o etanol possa ser utilizado como combustível em dispositivos eletroquímicos, eletrocatalisadores com alta atividade e alta seletividade precisam ser desenvolvidos, com objetivo de alcançar a oxidação completa de 12 elétrons.

2.1.2 Etilenoglicol

O etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) é a molécula de diol mais simples, sendo um importante produto químico utilizado como anticongelante e refrigerante em automóveis, fluido de degelo para para-brisas e aeronaves, dessecante para produção de gás natural e precursor para fabricação de fibras de poliéster e resinas (YUE *et al.*, 2012), logo, sua cadeia de suprimentos já está estabelecida. Além disso, esforços crescentes têm sido dedicados a compreender os aspectos fundamentais relativos à eletrooxidação do etilenoglicol para geração de energia (ESHAGH-NIMVARI; HASSANINEJAD-DARZI, 2021; HEFNAWY *et al.*, 2021). Em termos de segurança, o etilenoglicol é considerado de baixa toxicidade em comparação com o metanol, apesar de ser ligeiramente mais tóxico que o etanol (FADZILLAH *et al.*, 2019). A densidade energética do etilenoglicol é de $5,80 \text{ kWh L}^{-1}$, valor maior que o metanol e menor que o etanol (AN e CHEN, 2016). Porém, a existência de uma hidroxila em cada átomo de carbono faz do etilenoglicol mais ativo na oxidação do que o etanol. O etilenoglicol possui um

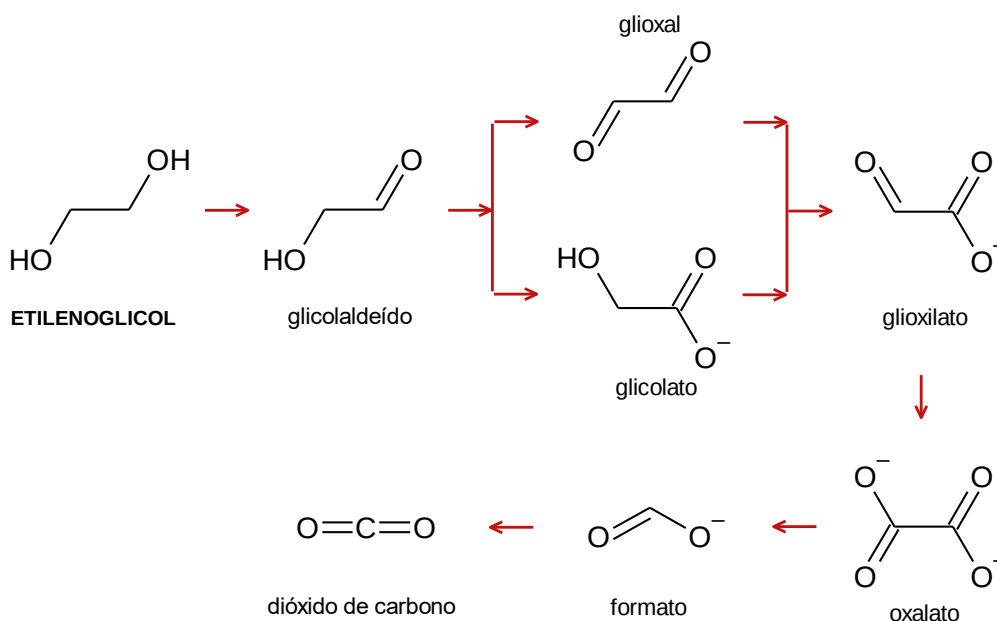
ponto de ebulição (198,0 °C) maior do que o etanol (78,3 °C) e metanol (64,7 °C), além de apresentar baixa volatilidade, o que diminui a perda de combustível por evaporação. Essas características são bastante úteis para aplicações portáteis (FADZILLAH *et al.*, 2019).

A oxidação completa do etilenoglicol em CO₂ gera 10 elétrons por molécula. No caso de meios alcalinos, essa reação pode ser representada como segue (AN e CHEN, 2016):



De modo semelhante ao que ocorre com a oxidação do etanol, a oxidação do etilenoglicol também apresenta dificuldades relacionadas a cinética lenta da cisão das ligações C-C e envenenamento dos catalisadores por intermediários reacionais. Investigações mostraram que muitos intermediários/produtos/subprodutos C2 podem ser produzidos na eletrooxidação de etilenoglicol. Wang *et al.* (2011) estudaram a oxidação de etilenoglicol em superfícies de paládio policristalino utilizando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) in situ em conjunto com voltametria cíclica. Estes autores verificaram que em meios fortemente alcalinos, vários intermediários são gerados durante a eletrooxidação do etilenoglicol incluindo espécies C2 (glioxal, glicolato, glioxilato e oxalato) e espécies C1 (formato e carbonato). Além disso, o CO₂ foi obtido quando sobrepotenciais muito altos foram aplicados. A Figura 2 ilustra o caminho geral da oxidação electrocatalítica do etilenoglicol.

Figura 2 – Vias da reação de eletrooxidação do etilenoglicol.

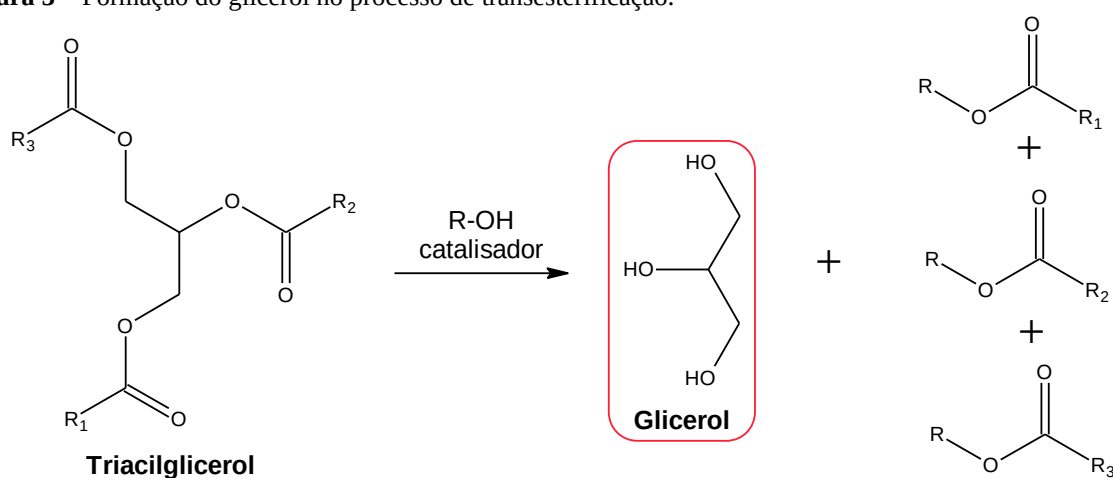


Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2011).

2.1.3 Glicerol

Glicerol, glicerina ou propano-1,2,3-triol é um composto orgânico cuja fórmula química é $C_3H_8O_3$. É um álcool de baixa toxicidade que consiste em uma cadeia de três carbonos com um grupo hidroxilo ligado a cada carbono. A produção tradicional de biodiesel envolve a reação de transesterificação (Figura 3), na qual a gordura e os óleos reagem com um álcool, como o metanol, na presença de um catalisador, para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos. Neste processo, o glicerol é o principal subproduto formado. Estima-se que este processo gera 10% em peso de glicerol como subproduto (NANDA *et al.*, 2016).

Figura 3 – Formação do glicerol no processo de transesterificação.

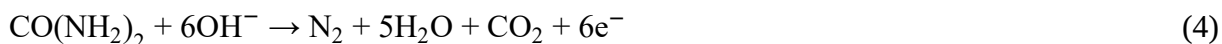


Fonte: Adaptado de Nanda *et al.* (2016).

O glicerol é utilizado atualmente como matéria-prima nas indústrias cosmética, farmacêutica, alimentícia e de tabaco. Apesar disso, espera-se que sua disponibilidade possa superar a demanda devido ao aumento contínuo da produção de biodiesel (HOUACHE *et al.*, 2018). Portanto, novas formas econômicas de utilização do glicerol precisam ser exploradas para aumentar o valor do glicerol bruto e contribuir com a sustentabilidade das indústrias de biodiesel (NANDA *et al.*, 2016). A eletrooxidação do glicerol em células a combustível pode potencialmente cogear energia elétrica e produzir um grande número de produtos químicos de alto valor agregado (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Como fonte de energia o glicerol é considerado uma opção promissora, pois apresenta um preço relativamente baixo, armazenamento simples, não volatilidade, não inflamabilidade e molécula altamente funcionalizada com uma elevada densidade de energia teórica ($6,26 \text{ kWh L}^{-1}$). A oxidação completa de uma molécula de glicerol ao carbonato em meio alcalino envolve a liberação de 14 elétrons e pode ser representada pela seguinte equação (ANTOLINI, 2019):

um sólido incolor e inodoro. No corpo humano são produzidos entre 20 e 30 g de ureia por dia. Na indústria, a síntese da ureia envolve a reação da amônia com dióxido de carbono sob alta pressão (URBAŃCZYK *et al.*, 2016). As aplicações da ureia incluem seu uso como fertilizante neutro e de ação rápida. Além disso, seus derivados são utilizados em diferentes campos como medicina, têxteis e cosméticos (LI *et al.*, 2021). Devido ao uso generalizado, águas residuais ricas em ureia não tratada tornaram-se nocivas ao ambiente. A ureia entra no meio ambiente com efluentes de plantas de produção, lixiviação de campos e fazendas de agropecuária e como produto do metabolismo de proteínas de mamíferos (URBAŃCZYK *et al.*, 2016). Uma vez presente no meio ambiente, a ureia pode se decompor em nitrato e amônia tóxica, que causa grave poluição às águas subterrâneas e ao ar, além de representar um risco à saúde humana (HU *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021).

O tratamento de efluentes ricos em ureia pode trazer benefícios tanto para a proteção ambiental quanto para a geração de energia. Entre os diferentes métodos existentes para remoção da ureia (hidrólise, hidrólise enzimática, decomposição no leito biológico, decomposição por oxidantes fortes, adsorção, etc.), a eletrooxidação da ureia tem recebido cada vez mais atenção por ser um método eficaz para decompor a ureia (URBAŃCZYK *et al.*, 2016). A reação de oxidação da ureia em meio alcalino pode ser representada pela seguinte equação:



A ureia contém uma quantidade relativamente alta de hidrogênio (6,7% em peso), sendo considerada um material de armazenamento de hidrogênio eficaz. Assim, a eletrólise da ureia pode ser utilizada para produção de hidrogênio em alternativa a eletrólise da água (LI *et al.*, 2021). O princípio deste método se baseia na eletrooxidação da ureia no ânodo, enquanto a reação de evolução de hidrogênio ocorre no cátodo (HU *et al.*, 2020). Os efluentes ricos em ureia também podem ser usados diretamente em células a combustível para gerar eletricidade, nesse caso, a eletrooxidação da ureia ocorre no ânodo, enquanto a reação de redução de oxigênio ocorre no cátodo (BARAKAT *et al.*, 2016). No entanto, a cinética de oxidação anódica da ureia é lenta, logo, é fundamental para a viabilidade desta tecnologia encontrar materiais catalisadores que apresentem características de baixo custo, estabilidade e alta atividade para melhorar a eficiência catalítica da reação de oxidação da ureia (HU *et al.*, 2020).

2.3 CATALISADORES PARA OXIDAÇÃO DE ETANOL, ETILENOGLICOL, GLICEROL E UREIA

A platina e as ligas de platina (Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Pb, Pt-Ni, Pt-Bi, etc.) estão entre os catalisadores mais amplamente utilizados para a eletrooxidação de álcoois incluindo etanol, etilenoglicol e glicerol (AN e CHEN, 2016). Além disso, as primeiras tentativas de realizar a eletrooxidação da ureia foram feitas com catalisadores de metais nobres, incluindo a platina (URBAŃCZYK *et al.*, 2016). Entretanto, o preço elevado e a escassez da Pt, além da baixa resistência à formação de espécies de envenenamento são uma desvantagem para aplicações comerciais em larga escala (ANTOLINI, 2019; CHEMCHOUB *et al.*, 2020). Por conta do alto custo da Pt, muitos pesquisadores voltaram suas atenções ao paládio, um metal do mesmo grupo da Pt mas um pouco mais eletropositivo. Especialmente em meio alcalino, o Pd possui bom desempenho para eletrooxidação de álcoois (AN e CHEN, 2016). Contudo, apesar de ter um preço menor que a Pt, o Pd também é um metal nobre, bastante escasso na crosta, o que dificulta sua experimentação e aplicação.

Para reduzir os custos de produção e impulsionar a aplicação em larga escala das células a combustível, uma das alternativas possíveis é a substituição parcial ou total dos catalisadores de metais nobres por metais não nobres. Dessa forma, numerosos eletrocatalisadores de metais não nobres têm sido investigados como catalisadores alternativos. Entre os metais não nobres, o níquel tem sido apontado como um candidato importante a ser utilizado para a eletrooxidação de etanol, etilenoglicol, glicerol e ureia devido a sua apreciável atividade catalítica em meio alcalino, além de baixo preço, fontes extensas, resistência ao envenenamento e estabilidade a longo prazo em soluções alcalinas (ANTOLINI, 2019).

2.4 CATALISADORES À BASE DE NÍQUEL

O Níquel (Ni; número atômico 28; peso atômico 58,6934; densidade 8908 kg/m³; ponto de fusão 1455 °C; ponto de ebulição 2913 °C; configuração eletrônica [Ar] 3d⁸4s²) é um metal de transição branco-prateado, com alta condutividade térmica e elétrica. Pode existir em diferentes estados oxidativos (de -1 a +4), no entanto, o estado de oxidação +2 (Ni²⁺) é o mais encontrado no meio ambiente. Pertence aos elementos ferromagnéticos e está naturalmente presente na crosta terrestre geralmente em combinação com oxigênio e enxofre. O Ni é o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre, compreendendo cerca de 3% da composição da Terra. É resistente ao ar, água, corrosão alcalina e temperaturas muito altas. Além disso, é muito

dúctil, liga-se facilmente e é totalmente reciclável. Possui muitas aplicações industriais e comerciais devido às suas propriedades químicas, brilho e baixo preço. O Ni é usado em joias baratas, chaves, cliques de papel, zíperes, utensílios domésticos de aço inoxidável, equipamentos elétricos, moedas, indústrias metalúrgicas e de processamento de alimentos, pigmentos e catalisadores (GENCHI *et al.*, 2020).

Vários estudos demonstraram a aplicação eficiente de Ni puro, complexos de Ni e compósitos contendo Ni para a eletrooxidação de etanol (CARDOSO *et al.*, 2009), etilenoglicol (OJANI *et al.*, 2011) e glicerol (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Entretanto, a oxidação de álcoois com eletrocatalisadores de Ni apresentam alguns inconvenientes como o alto potencial de início. Isso tem levado os pesquisadores a desenvolver diferentes estratégias para aprimorar o desempenho dos materiais baseados em Ni, como seu uso combinado com outros elementos metálicos (Pt, Pd, Ru, Rh, Cu, Co e Fe) e uso de diferentes tipos de suportes (ABDELKAREEM *et al.*, 2020).

Em relação a oxidação da ureia, pesquisas verificaram que o níquel apresenta maior atividade eletrocatalítica em meio alcalino mesmo comparado a metais preciosos como Pt, Ir, Rh, entre outros (LI *et al.*, 2021). Os catalisadores de níquel apresentaram maiores densidades de corrente e menores potenciais de oxidação para a eletrooxidação da ureia comparados aos metais preciosos (BARAKAT *et al.*, 2016). A catálise da urease pode explicar essa característica do catalisador à base de níquel. A enzima urease, que consiste de dois Ni^{2+} e hidróxidos em ponte ligados a duas moléculas de água, pode ser usado na forma livre ou estacionária para catalisar a hidrólise da ureia (LI *et al.*, 2021). Análises por cálculo químico quântico verificaram que na dissociação da ureia catalisada pela urease, o níquel e a hidroxila são os sítios ativos (SUÁREZ *et al.*, 2003). Com base nisso, nos últimos anos, o níquel metálico e suas ligas, óxidos, hidróxidos e catalisadores de materiais compósitos relacionados têm sido amplamente utilizados na eletrooxidação de ureia. Dessa forma, melhorar a atividade e a vida útil dos catalisadores à base de níquel visando a redução de custos tornou-se uma tendência de pesquisa no campo de pesquisa relacionado a eletrooxidação de ureia.

Uma das principais estratégias de projeto utilizada para melhorar a eficiência dos catalisadores à base de Ni é a incorporação de elementos metálicos adicionais visando melhora da atividade catalítica através de efeitos sinérgicos bimetálicos. Kakaei e Marzang (2016) estudaram nanopartículas CoNi suportadas por óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio (NRGO) como catalisadores para eletrooxidação de etanol e observaram que a corrente do catalisador CoNi/N-RGO era maior do que a dos catalisadores Ni/N-RGO e Co/N-RGO em altos potenciais (acima de 0,35 V vs. Ag/AgCl). Yu *et al.* (2019) desenvolveram um novo catalisador baseado em nanopartículas bimetálicas de Ni e Ti suportadas em óxido de

índio e estanho (Ni-Ti NPs/ITO) para eletrooxidação de etilenoglicol. O eletrodo proposto por estes autores mostrou maior atividade eletrocatalítica para oxidação de etilenoglicol em comparação com o eletrodo modificado somente com o Ni, o que foi atribuído a maior área superficial propiciada pela adição de um segundo metal (Ti) e a efeitos sinérgicos dos íons níquel e titânio. Comparados ao Ni isolado, eletrodos modificados por ligas Ni-Cu e Ni-Co apresentaram menor potencial de início, maior corrente de pico anódico e menor potencial de pico na eletrooxidação do glicerol (HABIBI e DELNAVAZ, 2016). Compósitos $\text{Ni}_{100-x}\text{Rh}_x$ com percentual atômico de até 30% de ródio apresentaram atividade eletrocatalítica para oxidação da ureia maior do que o Ni puro (MIRZAEI *et al.*, 2019).

2.5 CATALISADORES DA LIGA Ni–Ag

Entre vários sistemas bimetalícos, as ligas Ni–Ag representam uma das classes mais importantes devido à combinação única entre metais nobres e não nobres. Ligas de Ag e Ni têm atraído bastante atenção por causa de suas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, bem como suas propriedades catalíticas únicas (WANG *et al.*, 2021). A prata e o níquel são imiscíveis, principalmente devido ao descasamento de 14% da rede entre os dois metais e menor energia superficial da Ag (YAN *et al.*, 2016). Na literatura, a maioria das partículas Ag–Ni encontradas apresentam uma estrutura núcleo@casca segregada por fase devido à redução de Ag^+ para Ag^0 ser muito mais rápida do que Ni^{2+} para Ni^0 e a estabilidade termodinâmica (KUMAR e DEKA, 2014). No entanto, em nível nanométrico, o comportamento da liga é diferente, pois o efeito do tamanho desempenha um papel importante na facilitação da formação da liga, alterando o calor de formação de positivo para negativo no caso de sistemas imiscíveis devido à contribuição da energia superficial. Assim, no caso de partículas nanométricas, o efeito de superfície e a composição da liga favorecem o processo de liga dos sistemas termodinamicamente imiscíveis e garantem melhor estabilidade de fase (KUMAR e DEKA, 2014; SANTHI, *et al.* 2012).

Nos últimos anos, diferentes metodologias para a síntese de ligas binárias Ag–Ni foram relatadas como feixes moleculares, decomposição térmica de complexos de metais de transição, radiólise, técnicas de radiação γ , síntese eletroquímica e redução química (DHANDA e KIDWAI, 2015). O estudo de Dhanda e Kidwai (2015) propõe um método de redução química simultânea, aquoso, livre de surfactante e de baixa temperatura para obtenção da liga de Ni e Ag suportada em óxido de grafeno reduzido, no qual NaBH_4 reduz os precursores Ni^{2+} e Ag^+

na presença de folhas de óxido de grafeno que fornecem sítios de nucleação para o crescimento das partículas da liga resultando em compósitos $\text{Ni}_x\text{Ag}_{100-x}/\text{rGO}$.

A literatura registra a aplicação de ligas Ni–Ag como catalisadores eficientes para eletrooxidação de diferentes substratos. Camadas de nanopartículas híbridas de Ni–Ag intercaladas com nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) foram aplicadas como eletrocatalisador para oxidação de glicose (LI *et al.*, 2016). Yi *et al.* (2010) prepararam partículas de Ag–Ni suportadas por titânio (AgNi/Ti) e avaliaram sua atividade eletrocatalítica frente à oxidação de hidrazina em soluções alcalinas, os resultados mostraram que o AgNi/Ti apresentou um baixo potencial de início e densidade de corrente anódica consideravelmente alta e estável para oxidação de hidrazina. Compósitos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados por nanopartículas de Ni e Ag magneticamente móveis foram aplicados com sucesso como catalisadores para oxidação de metanol (JIN *et al.*, 2009). Duan *et al.* (2016) verificaram que catalisadores Ni@Ag/C possuem maior atividade catalítica para eletrooxidação de borohidreto de sódio (NaBH_4) em comparação ao catalisador Ag/C em solução alcalina. Em geral, as pesquisas indicam melhor eficiência de catalisadores bimetálicos Ni–Ag em comparação aos metais Ni e Ag utilizados de forma isolada.

2.6 ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO COMO SUPORTE EM ELETROCATALISADORES

A área de superfície é um dos principais parâmetros que afeta a atividade do catalisador. Dessa forma, muitos esforços têm sido realizados visando a obtenção de materiais com alta área de superfície. Para obter materiais com essa característica uma das formas utilizadas é o uso de diferentes tipos de suporte de catalisador, entre os quais os suportes mais impactantes que os pesquisadores exploraram até hoje são feitos de carbono, tais como grafeno (BARAKAT *et al.*, 2016; HEFNAWY *et al.*, 2021), nanotubos de carbono (JIN *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2015) e nanofibras de carbono (VYAS *et al.*, 2020). Além de aumento da área superficial, o uso desses suportes pode acrescentar uma série de características favoráveis aos catalisadores, como melhor dispersão de partículas metálicas, transferência de carga eficiente e estabilidade.

Nos últimos anos o óxido de grafeno reduzido (rGO, do inglês: reduced graphene oxide) tem sido um material bastante explorado como suporte em eletrocatalisadores devido suas propriedades únicas, incluindo área de superfície elevada, alta estabilidade elétrica e excelentes propriedades térmicas e mecânicas (HEFNAWY *et al.*, 2021). O rGO tem propriedades mecânicas, optoeletrônicas ou condutivas semelhantes ao grafeno puro, pois possui uma estrutura heterogênea composta por um plano basal semelhante ao grafeno que é adicionalmente

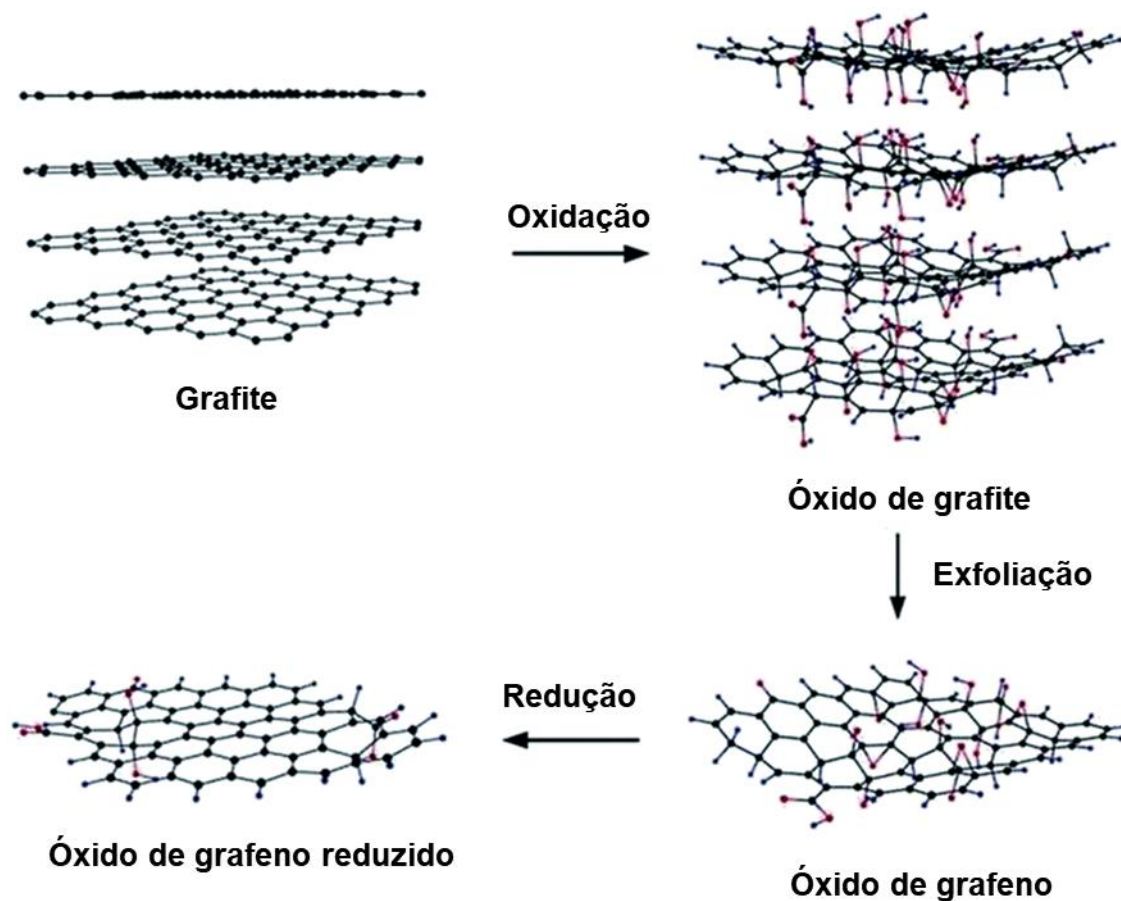
decorado com defeitos estruturais e preenchido com áreas contendo grupos químicos oxidados. As propriedades semelhantes ao grafeno tornam o rGO um material altamente desejável para ser usado em aplicações catalíticas (TARCAN *et al.*, 2020).

Conforme registra a literatura, experimentalmente o rGO utilizado para carregamento de catalisadores tem, em muitas ocasiões, conseguido melhorar o desempenho dos eletrocatalisadores à base de Ni. No estudo de Hefnawy *et al.* (2021) sobre eletrooxidação de etilenoglicol, a adição da camada de rGO à camada de hidróxido duplo (rGO-NiMn) aumentou a corrente anódica de 19 mA cm^{-2} para 38 mA cm^{-2} , esse resultado foi atribuído a alta condutividade elétrica do rGO que melhora a etapa de transferência de elétrons no processo de eletrocatalise. Wang e Liu (2020) mostraram que a incorporação de nanopartículas de NiWO_4 na matriz rGO melhorou a atividade catalítica para oxidação de ureia, proporcionando um aumento significativo da corrente de pico ($140,3 \text{ mA cm}^{-2}$ para $218,1 \text{ mA cm}^{-2}$).

O grande interesse pelo rGO também se justifica pela facilidade com que o mesmo pode ser obtido em quantidades desejadas a partir do óxido de grafeno. A grafite é um material 3D constituído por milhões de camadas de grafeno. Por meio de um processo de oxidação, diferentes grupos funcionais contendo oxigênio são adicionados a superfície da grafite, convertendo a grafite em óxido de grafite (GO, do inglês: graphite oxide). Estes grupos oxigenados incluem especialmente grupos epóxido e hidroxilo, além de grupos carbonila e carboxila localizados nas bordas (TANISELASS *et al.*, 2019). A presença desses grupos provoca um aumento do espaçamento entre as camadas e também tornam as camadas de espessura atômica hidrofílicas. Dessa forma, essas camadas oxidadas podem ser esfoliadas em água ou outros solventes por tratamento ultrassônico. Quando estas folhas esfoliadas contêm apenas uma ou poucas camadas de átomos de carbono, são chamadas de óxido de grafeno (REN *et al.*, 2018). O óxido de grafeno possui baixa condutividade devido ao caráter covalente das ligações C-O que interrompem a conjugação sp^2 da rede hexagonal do grafeno. No entanto, o óxido de grafeno pode ser parcialmente reduzido a folhas de grafeno, por meio da remoção dos grupos contendo oxigênio. Assim, a estrutura conjugada do grafeno é recuperada, resultando no rGO com propriedades elétricas importantes parcialmente restauradas. A redução do óxido de grafeno pode ser alcançada por métodos químicos, térmicos, UV-assistido, entre outros. É importante destacar que essa diversidade de processos de redução levará à obtenção de rGO de qualidade diferente com propriedades alteradas, dependendo do grau de redução (TARCAN *et al.*, 2020). A redução química é uma abordagem sintética versátil, adequada para obtenção de rGO com elevada área superficial e excelente condutividade elétrica. Entre os agentes redutores utilizados podem ser citados o hidrato de hidrazina, borohidreto de sódio, ácido ascórbico,

sulfureto de sódio, P-fenilenodiamina (TANISELASS *et al.*, 2019; REN *et al.*, 2018). A rota de obtenção do rGO a partir do grafite é apresentada na Figura 3.

Figura 5 – Ilustração esquemática da rota de obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir da grafite.



Fonte: Singh *et al.* (2016).

Tendo em vista todas as vantagens descritas relacionadas a utilização de rGO como suporte de catalisadores, assim como o bom desempenho eletrocatalítico de materiais à base de Ni para a oxidação de pequenas moléculas orgânicas em meios alcalinos, o presente trabalho teve como tema principal a investigação da atividade eletrocatalítica de ligas bimetálicas Ni–Ag suportadas em óxido de grafeno reduzido para a eletrooxidação de etanol, etilenoglicol, glicerol e ureia.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver eletrocatalisadores bimetálicos Ni–Ag para eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas, visando aplicação em células a combustível.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar eletrocatalisadores à base da liga Ni–Ag adequados ao estudo proposto;
- Escolher material de eletrodo, adequado como suporte, para a modificação com os materiais;
- Caracterizar físico-quimicamente os eletrocatalisadores através dos métodos de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia na região do UV-Vis, difração de raios X, espectroscopia de raios X por dispersão em energia e (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudar as condições e os parâmetros de solução como o pH e o eletrólito suporte visando a obtenção de melhor atividade eletrocatalítica;
- Estudar a reação de eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas (etanol, etilenoglicol, glicerol e ureia) através das técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4. PARTE EXPERIMENTAL

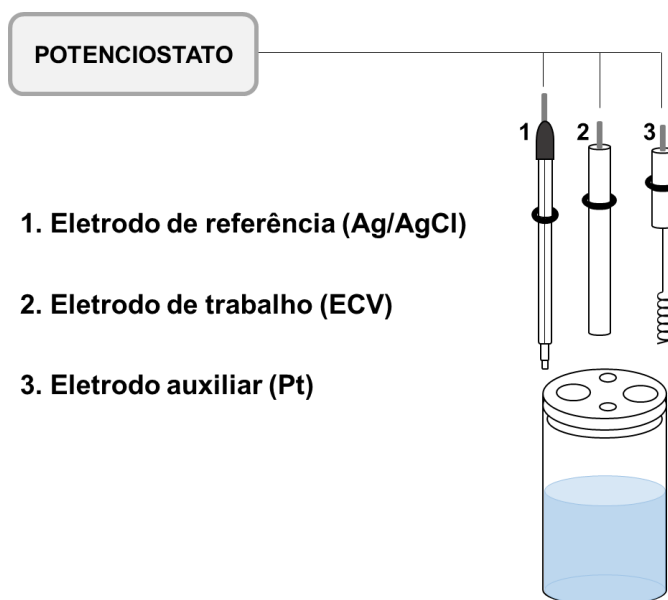
4.1 REAGENTES

Os reagentes (todos de grau analítico) utilizados neste trabalho foram: nitrato de níquel hexahidratado (Isofar), nitrato de prata (Qhemis), borohidreto de sódio (Merck), etanol (Dinâmica), etilenoglicol (Merck), glicerol (Aldrich), ureia (Fisher Scientific), hidróxido de sódio (Merck), grafite sintético em pó (Aldrich), ácido sulfúrico (Aldrich), permanganato de potássio (Aldrich), ácido clorídrico (Aldrich), peróxido de hidrogênio (Merck) e cloreto de sódio (Merck). Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água deionizada (resistência $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), purificada através de um sistema Milli-Q (Millipore Inc., EUA). Para a eliminação da interferência do oxigênio nos experimentos eletroquímicos, as soluções utilizadas como eletrólito suporte foram saturadas com gás nitrogênio (4,6 grau analítico da White Martins).

4.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Espectros de infravermelho dos materiais (GO , $\text{Ni}_x\text{Ag}_{100-x}/\text{rGO}$) foram obtidos com o espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21 na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com amostras preparadas em pastilhas de KBr (1%). Espectros UV-Vis (200-800 nm) das amostras foram registrados em um aparelho da Thermo Fisher Scientific, modelo Evolution 60S, a partir de soluções em meio aquoso nas concentrações $0,25\text{ mg mL}^{-1}$. As análises de DRX foram realizadas com difratômetro Bruker D8 Advance usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ na faixa de ângulo 2θ entre 5 e 65° . A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas em um instrumento Hitachi TM 3030. As imagens de MEV foram obtidas com uma aceleração de voltagem de 15,0 kV, distância de trabalho de 5,8 mm e magnificação de 2000x e 4000x. Os experimentos eletroquímicos foram realizados à pressão atmosférica e à temperatura ambiente em uma célula convencional de três eletrodos (Fig. 6) utilizando um potenciostato modelo PGSTAT 302 da Metrohm-Autolab. Um eletrodo de carbono vítreo ($A_{\text{geom}} = 0,196\text{ cm}^2$), $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ e um fio de platina, foram utilizados como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente.

Figura 6 – Diagrama esquemático da célula eletroquímica.



Fonte: Próprio Autor

4.3 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE

O óxido de grafite foi preparado a partir do pó de grafite, de acordo com o método proposto por Hummers e Offeman (1958) com modificações (DU *et al.*, 2010). Inicialmente o

pó de grafite foi tratado duas vezes com HCl 5%, depois filtrado, lavado com água destilada e seco a 110°C durante 24 h. Em seguida, pó de grafite (5 g) e H₂SO₄ concentrado (115 mL) foram agitados num banho de gelo e KMnO₄ (15 g) foi adicionado gradualmente. Após 40 min de agitação, adicionou-se lentamente água destilada (230 mL) para um aumento de temperatura para 98°C. A temperatura foi mantida a 35°C durante 30 min. Depois, a reação foi finalizada pela adição de um grande volume de água (700 mL) e solução de H₂O₂ a 30% (50 mL). O material obtido foi filtrado à vácuo, lavado sucessivamente com solução aquosa de HCl a 5% e seco a 40 °C durante 24 h. É importante destacar que o preparo do óxido de grafite por meio desta metodologia libera uma grande quantidade de calor o que aumenta os riscos associados ao processo, pois contribui para acidentes de combustão e explosão. Portanto, as operações devem ser realizadas de forma adequada e as devidas precauções de segurança devem ser tomadas para que não ocorram acidentes (ZHOU *et al.*, 2020).

4.4 SÍNTESE DOS CATALISADORES Ni_xAg_{100-x}/rGO

Para a síntese de NPs da liga Ni₅₀Ag₅₀ suportada em rGO, inicialmente 40 mg de GO foram dispersos em 30 mL de água por ultrasonicação durante 1 h. Subsequentemente, 0,15 mmol de Ni(NO₃)₂.6H₂O e 0,15 mmol de AgNO₃ (razão molar de Ag:Ni = 1:1) foram dissolvidos em 10 mL de água e depois gradualmente adicionados à dispersão de GO. A mistura resultante foi agitada magneticamente durante 10 minutos e N₂ foi passado para purgar para fora todo o oxigênio dissolvido. Depois, 8 mL de uma solução de NaBH₄ 1,0 M foi adicionado gota a gota à mistura reacional à temperatura ambiente e agitou-se durante 30 minutos. Em seguida a mistura resultante foi refluxada a 110°C durante 2,5 h. Deve-se atentar ao perigo da reação entre óxido de grafeno e NaBH₄ que leva à formação de H₂ inflamável. O produto preto resultante foi filtrado, lavado com água durante três vezes e depois seco num forno a 50°C (DHANDA e KIDWAI, 2015). Um esquema semelhante foi aplicado para a síntese das amostras de Ni(OH)₂/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO e Ag/rGO, ajustando as relações molares dos precursores de Ag e Ni.

4.5 MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

Antes da modificação do eletrodo, a superfície do eletrodo de carbono vítreo foi polida com alumina e, em seguida, enxaguada com água deionizada. 5 mg do catalisador, 980 µL de isopropanol e 20 µL de solução de Nafion (5%) foram misturados e dispersos por sonicação por 40 min. Em seguida, 20 µL da suspensão foram depositados diretamente na superfície do

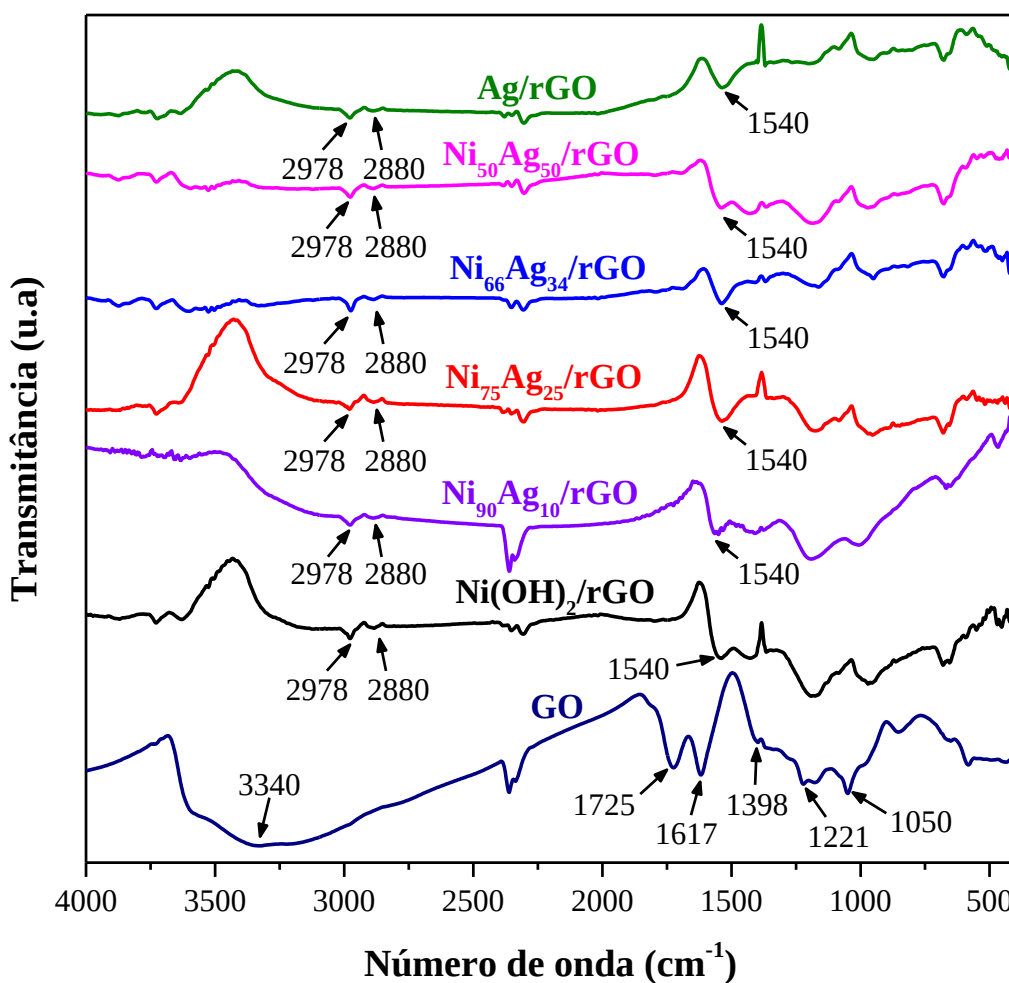
eletrodo de carbono vítreo polido. O eletrodo foi então levado ao dessecador para secagem a vácuo. As densidades de corrente (j) apresentadas neste trabalho foram calculadas usando a área geométrica do eletrodo de trabalho ($0,196 \text{ cm}^2$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

A Figura 7 apresenta os espectros de infravermelho registrados entre 400 a 4000 cm^{-1} , para as amostras GO, $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ e Ag/rGO . Na Tabela 1 são listadas as bandas observadas e as respectivas atribuições. O espectro obtido para o GO exibe uma série de bandas atribuídas a diferentes tipos de grupos funcionais oxigenados, resultantes do processo de oxidação. A presença destes grupos é confirmada em: 3340 cm^{-1} (relacionada a vibração de estiramento de O-H), 1725 cm^{-1} (vibração de estiramento C=O), 1398 cm^{-1} (C-O carboxílico), 1221 cm^{-1} (vibração de estiramento C-OH) e 1050 cm^{-1} (vibração de estiramento C-O) (DHANDA e KIDWAI, 2015). A banda em 1617 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de H_2O adsorvido ou a domínios grafíticos não-oxidados correspondentes a ligações C=C de anéis benzênicos (SHEN *et al.*, 2012).

Figura 7 – Espectros de infravermelho obtidos para o GO, Ni(OH)₂/rGO, Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO, Ni₅₀Ag₅₀/rGO e Ag/rGO.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 1 – Dados dos espectros FTIR.

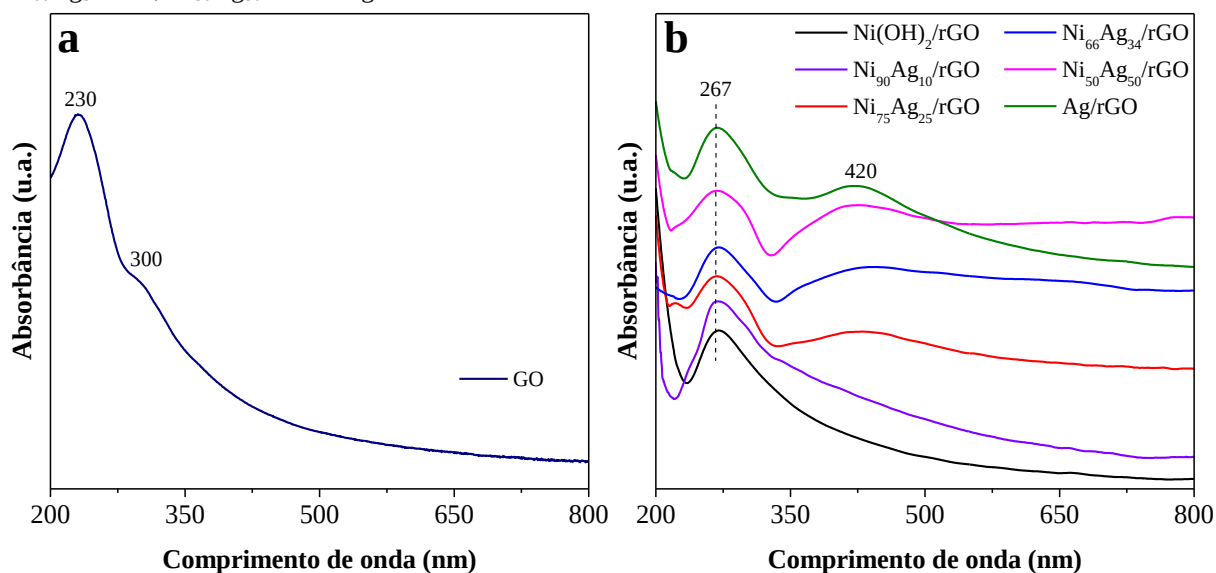
Nº de onda (cm ⁻¹)		Atribuição
GO	Ni _x Ag _{100-x} /rGO	
3340	–	v(O-H)
–	2978, 2880	v(-CH ₂)
1725	–	v(C=O)
1617	–	H ₂ O
–	1540	Esqueleto rGO
1398	–	δ(O-H)
1221	1190	v(C-OH)
1050	–	v(C-O)

Para os compósitos Ni(OH)₂/rGO, Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO, Ni₅₀Ag₅₀/rGO e Ag/rGO observa-se uma redução na intensidade das bandas atribuídas as vibrações de estiramento O-H observadas por volta de 3450 cm⁻¹. A banda em 1725 cm⁻¹ desaparece indicando a remoção de C=O. A ausência do pico em 1617 cm⁻¹ indica remoção de

moléculas de água adsorvida nas folhas do GO durante a síntese dos compósitos. Este resultado mostra que muitos grupos contendo oxigênio foram removidos e confirma o sucesso da redução do óxido de grafeno. Além disso, picos centralizados em 2978 e 2880 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibrações de estiramento $-\text{CH}_2$ das folhas de grafeno. Também é observada a formação de uma nova banda a 1540 cm^{-1} correspondente as vibrações de esqueleto de rGO, o que está de acordo com relatos anteriores (DHANDA e KIDWAI, 2015).

Na Figura 8 são mostrados espectros UV-Vis obtidos para o GO, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ e Ag/rGO . Para o óxido de grafite (Fig. 8a) a banda em 230 nm é atribuída a transição $\pi-\pi^*$ da ligação C=C do esqueleto aromático e o ombro em torno de 300 nm corresponde a transição $n-\pi^*$ da ligação C=O de grupos carboxílicos. Nos espectros das mostras $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ e Ag/rGO a banda em 230 nm é deslocada para 267 nm indicando a restauração da conjugação eletrônica das folhas de grafeno e a banda em 300 nm desaparece, confirmando a redução do GO (WANG *et al.*, 2014). Além disso, nos espectros de $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ e Ag/rGO é observada uma banda em aproximadamente 420 nm característico da excitação de plasmons de superfície localizado de nanopartículas de prata, conforme relatado em estudos anteriores (MEHL *et al.*, 2015).

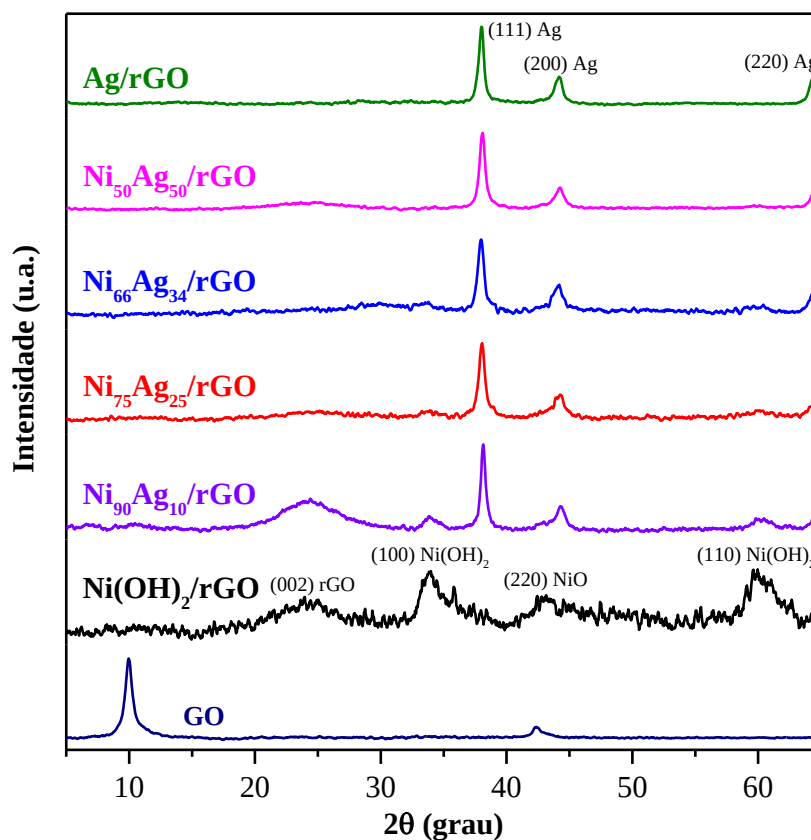
Figura 8 – Espectros UV-Vis obtidos para o (a) GO, (b) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ e Ag/rGO .



Fonte: Próprio Autor

Os padrões de DRX obtidos para os materiais sintetizados são mostrados na Figura 9. Os picos e suas respectivas atribuições são descritos na Tabela 2.

Figura 9 – Difratomogramas de raios X obtidos para o GO, Ni(OH)₂/rGO, Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO, Ni₅₀Ag₅₀/rGO e Ag/rGO.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 2 – Dados dos difratogramas de raios X.

Amostra	2θ (°)	Planos
GO	9,98	(001) GO
	42,4	(002) GO
Ni(OH) ₂ /rGO	24,0	(002) rGO
	33,8	(100) Ni(OH) ₂
	43,2	(200) NiO
	59,8	(110) Ni(OH) ₂
Ag/rGO	38,0	(111) Ag
	44,1	(200) Ag
	64,3	(220) Ag
Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO	24,0	(002) rGO
	33,8	(100) Ni(OH) ₂
Ni ₇₅ Ag ₂₅ /rGO	38,0	(111) Ag
	44,1	(200) Ag
Ni ₉₀ Ag ₁₀ /rGO	59,8	(110) Ni(OH) ₂
	64,3	(220) Ag
Ni ₅₀ Ag ₅₀ /rGO	24,0	(002) rGO
	38,0	(111) Ag
	44,1	(200) Ag
	59,8	(110) Ni(OH) ₂
	64,3	(220) Ag

O difratograma obtido para o óxido de grafite apresentou picos de difração em 9,98 e 42,4° que correspondem aos planos (001) e (002) do GO, respectivamente (STOBINSKI *et al.*, 2014). No entanto, esses picos de DRX não foram observados nos compósitos $\text{Ni}_x\text{Ag}_{100-x}/\text{rGO}$, o que indica que o óxido de grafeno foi efetivamente reduzido.

Os padrões de difração dos compósitos sintetizados apresentaram um pico centrado em 24,0° que corresponde à reflexão (002) de rGO. A única exceção foi a amostra Ag/rGO em que este pico não foi claramente observado, provavelmente devido aos intensos picos de Ag no rGO. O padrão de difração do $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ exibe picos a 33,8 e 59,8° que correspondem aos planos cristalinos (100) e (110) de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e um pico característico a 43,2° do plano (200) de NiO (BHOWMIK *et al.*, 2014). No espectro de DRX da Ag/rGO existem três picos (38,0, 44,1 e 64,3°) correspondentes aos planos (111), (200) e (220) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Ag (CHANDEL *et al.*, 2019). Os padrões de DRX das amostras Ni–Ag/rGO mostram os picos correspondentes à estrutura fcc de Ag. Além disso, as amostras $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ apresentam picos em 33,8° e 59,8°, característicos do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, enquanto $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ mostra apenas o pico em 59,8°, atribuído a $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Para as diferentes amostras, nenhum pico de DRX foi observado em $2\theta = 52,15^\circ$, correspondente ao plano (200) das estruturas fcc de Ni, o que indica que não foram formadas partículas heterogêneas de Ni. Resultados semelhantes foram relatados em trabalhos anteriores para liga AgNi (DHANDA e KIDWAI, 2015; KUMAR e DEKA, 2014). A semelhança com a estrutura fcc da Ag e a ausência de um pico característico de Ni indicam a formação de solução sólida na qual átomos de Ni estão presentes na matriz de Ag (DHANDA e KIDWAI, 2015). A presença de picos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nas amostras de Ni–Ag/rGO pode ser devido à oxidação de átomos de Ni metálicos que não foram acomodados pela rede da Ag. De acordo com relatos anteriores (DHANDA e KIDWAI, 2015), os átomos de Ni(0) oxidam facilmente fora da rede de Ag, entretanto, a presença de Ag balanceado estabiliza os átomos de Ni(0) fornecendo sítios de nucleação, além de prevenir a oxidação.

Os tamanhos médios de cristalito (D) foram estimados para o pico (111) de Ag usando a equação de Scherrer (SCHERRER, 1912):

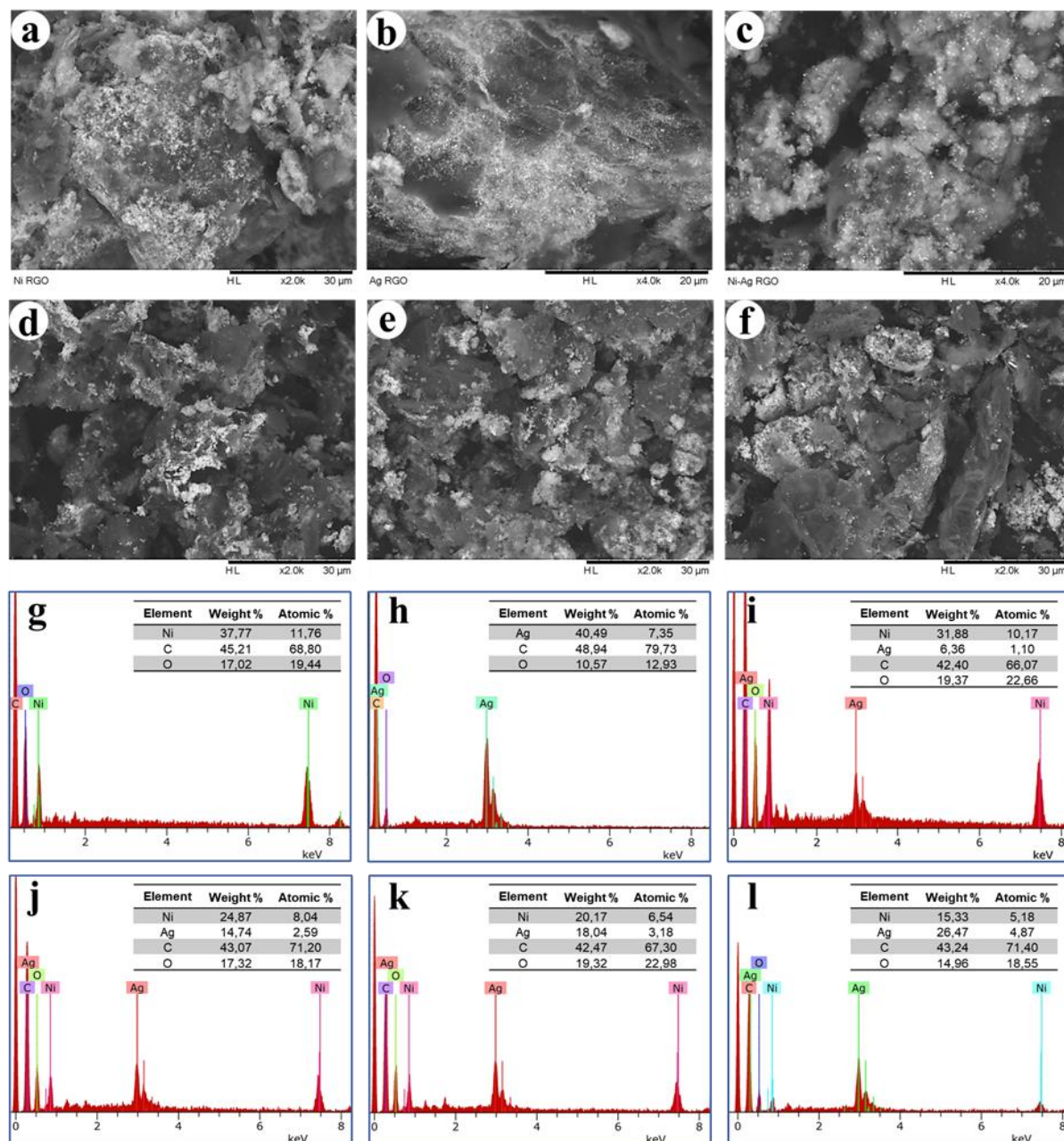
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

onde β é a largura a meia altura (FWHM) de um pico de difração, k é a constante de Scherrer (0,89) (WANG *et al.*, 2021) e θ é o ângulo de Bragg. Os tamanhos médios de cristalito calculados para Ag/rGO, $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, e

$\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ foram 14,1, 13,6, 12,5, 12,3, 12,2 e 10,6 nm, respectivamente. Observa-se que os tamanhos diminuem com o aumento do percentual de Ni. Isso ocorre devido à incorporação de átomos de Ni que possuem um raio menor (1,24 Å) à rede da Ag (1,44 Å) (KUMAR e DEKA, 2014).

As caracterizações morfológicas dos compósitos $\text{Ni}_x\text{Ag}_{100-x}/\text{rGO}$ foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 10a-c observa-se que as ligas de Ni–Ag sintetizadas estão uniformemente dispersas no suporte de rGO. Esses resultados indicam que a metodologia de síntese utilizada neste trabalho proporcionou uma interação satisfatória entre as partículas metálicas e o suporte de rGO. A análise elementar das amostras foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e os resultados obtidos são apresentados na Figura 10d-f. O teor médio de peso e razões atômicas dos elementos foram determinados e representados nas tabelas inseridas. Os espectros de EDS dos materiais confirmam a presença dos elementos Ni, Ag, C e O. O carbono encontrado por EDS é proveniente do rGO e o oxigênio dos grupos funcionais oxigenados presentes no rGO. As razões Ag:Ni obtidas por EDS para os compósitos $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ foram, respectivamente, 1:1,06, 1:2,05, 1:3,10 e 1:9,24 e são consistentes com as razões elementares estequiométricas. Além disso, considerando os dados de EDS, a carga final de metal dos eletrodos modificados preparados em carbono vítreo foi de aproximadamente $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$.

Figura 10 – Imagens de MEV obtidas para (a) $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$, (b) Ag/rGO , (c) $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, (d) $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$ e (e) $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e (f) $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$. Espectros de EDS de (g) $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$, (h) Ag/rGO , (i) $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, (j) $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, (k) $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e (l) $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$.

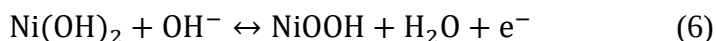


Fonte: Próprio Autor

5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A Figura 11 apresenta voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$, Ag/rGO , $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de $0,02 \text{ V s}^{-1}$. O $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ (Figura 11a) apresenta o perfil voltamétrico típico de eletrodos de Ni em meio

alcalino exibindo um pico anódico em 0,43 V e um pico catódico em 0,28 V, correspondentes ao par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, de acordo com a seguinte reação (NACEF *et al.*, 2021, XU *et al.*, 2018):



O voltamograma do compósito Ag/rGO (Figura 11b) exibiu três picos anódicos na faixa de potencial de 0,14-0,40 V atribuídos a formação de Ag_2O e um pico anódico por volta de 0,64 V atribuído a formação de AgO. Na varredura reversa dois picos catódicos são observados por volta de 0,011 e 0,39 V, que correspondem a redução de Ag_2O e AgO, respectivamente (YI *et al.*, 2010). As reações eletroquímicas de formação e redução dos óxidos de prata podem ser descritas como (LUO *et al.*, 2020):

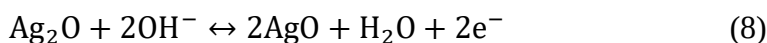
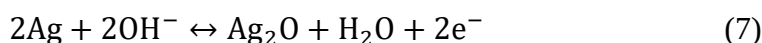
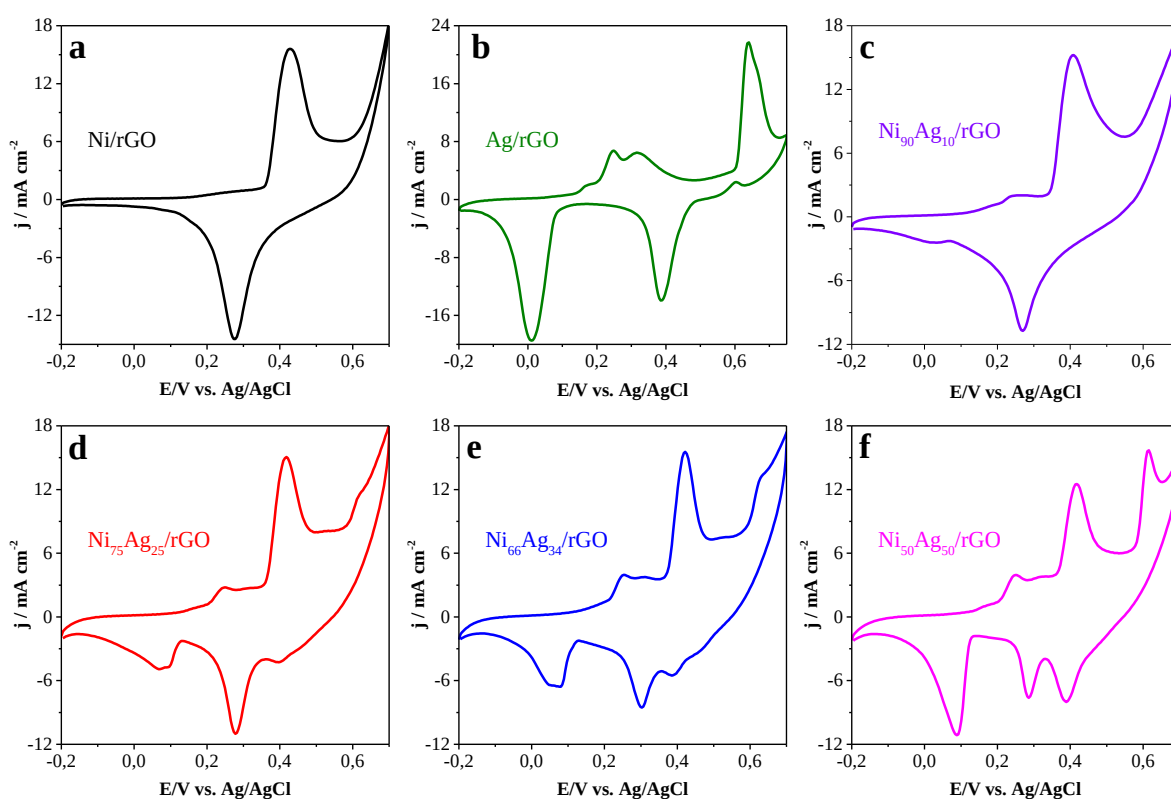


Figura 11 – Voltamogramas cíclicos (VCs) do ECV modificado com (a) $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, (b) Ag/rGO, (c) $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, (d) $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, (e) $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e (f) $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ e obtidos em NaOH 1,0 mol L^{-1} , saturado com N_2 , a uma velocidade de varredura de 0,02 V s^{-1} .



Fonte: Próprio Autor

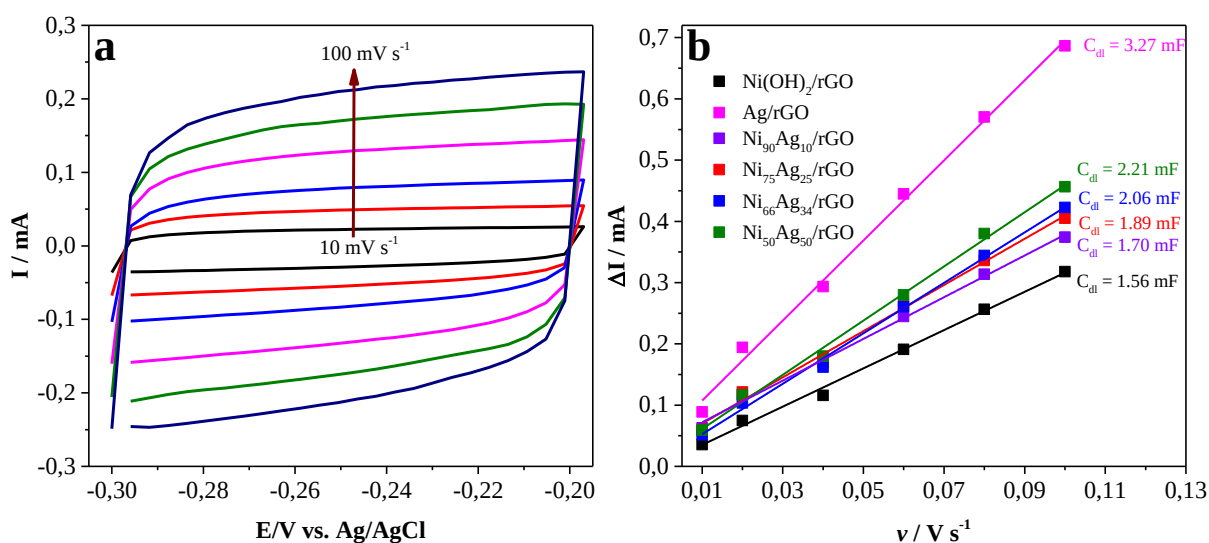
No caso dos compósitos bimetálicos Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO e Ni₅₀Ag₅₀/rGO, os voltamogramas (Figuras 11c-e) apresentaram os picos característicos do par Ni²⁺/Ni³⁺, além dos picos atribuídos a formação e redução do Ag₂O e AgO. O perfil voltamétrico obtido se assemelha ao observado em estudos anteriores para compósitos bimetálicos contendo Ni e Ag (CHANDEL *et al.*, 2019; DUAN *et al.*, 2016).

A área superficial eletroquímica ativa (ECSA) dos catalisadores preparados foi estimada pela medição da capacitância de dupla camada (C_{dl}) na região não-faradaica de voltamogramas cíclicos. A Figura 12a mostra os voltamogramas cíclicos da amostra Ni₆₆Ag₃₄/rGO em diferentes taxas de varredura (10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV s⁻¹) em uma faixa de potencial não faradaico. O ΔI (I_a-I_c) no meio da faixa de potencial de cada voltamograma (-0,25 V) foi plotado em função da taxa de varredura, gerando linhas retas cuja inclinação corresponde ao dobro do C_{dl}, conforme mostrado na Figura 12b para todos os catalisadores. O ECSA foi calculado usando a seguinte fórmula (TRASATTI e PETRII, 1991):

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (9)$$

onde C_s é a capacitância específica (0,040 mF cm⁻²) (WANG e LIU, 2020). Os seguintes valores de ECSA foram obtidos: Ni(OH)₂/rGO (39,0 cm²), Ni₉₀Ag₁₀/rGO (42,50 cm²), Ni₇₅Ag₂₅/rGO (47,13 cm²), Ni₆₆Ag₃₄/rGO (51,50 cm²), Ni₅₀Ag₅₀/rGO (55,25 cm²) e Ag/rGO (81,75 cm²).

Figura 12 – VCs de Ni₆₆Ag₃₄/rGO em diferentes taxas de varredura em NaOH 1,0 mol L⁻¹. (b) O gráfico da corrente capacitiva (I_{anódico} - I_{catódico}) (em -0,25 V vs. Ag / AgCl) vs. a taxa de varredura para Ni(OH)₂/rGO, Ag/rGO, Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO e Ni₅₀Ag₅₀/rGO.

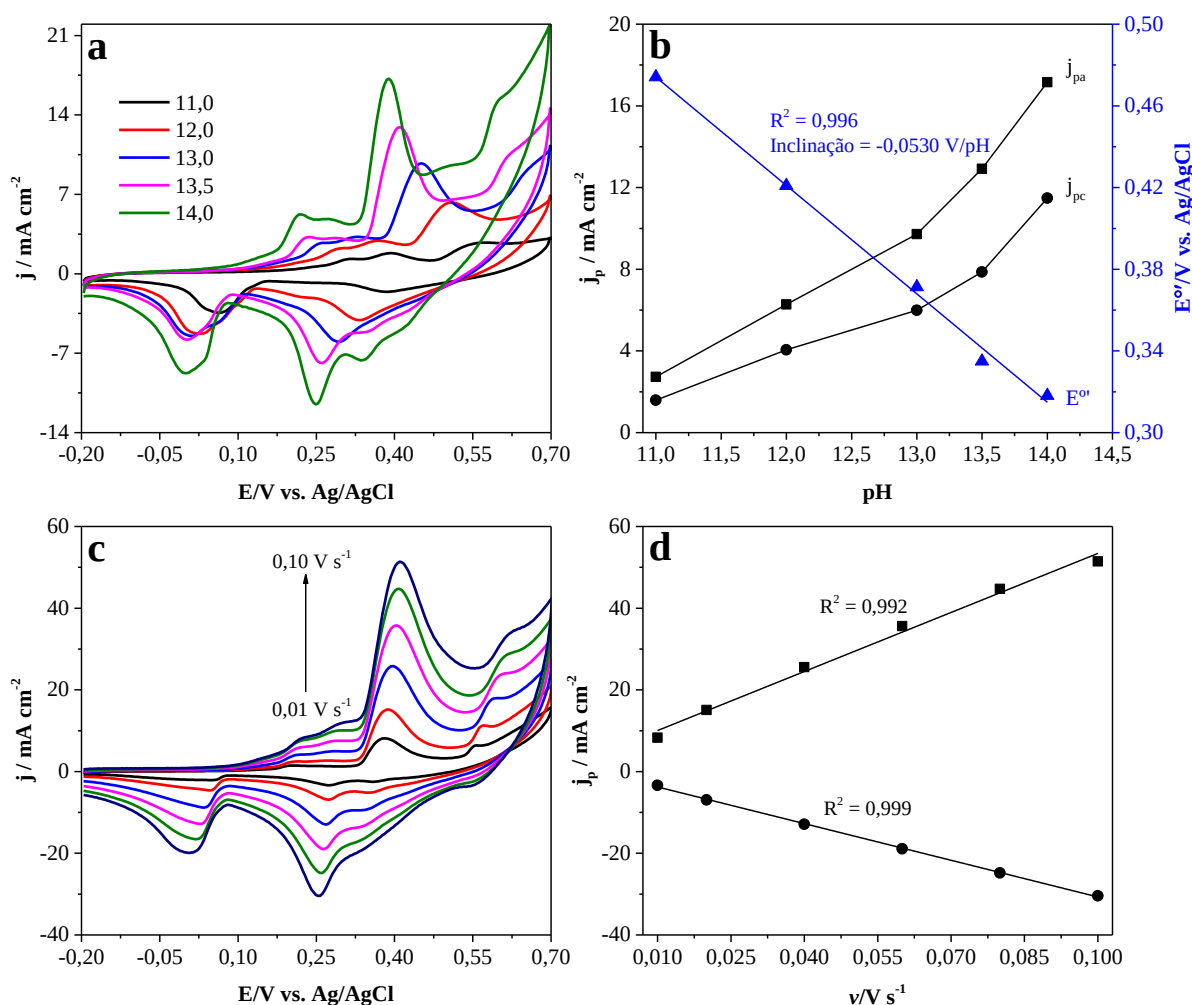


Fonte: Próprio Autor

Conforme será mostrado mais adiante (seção 5.3) o catalisador sintetizado na composição atômica Ni:Ag de 66:34, apresentou a melhor resposta electrocatalítica para a oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol. Desta forma, para compreender melhor suas propriedades, avaliou-se o efeito do pH e da velocidade de varredura na resposta electroquímica do Ni₆₆Ag₃₄/rGO.

Para investigar o efeito do pH no comportamento voltamétrico, voltamogramas cíclicos do Ni₆₆Ag₃₄/rGO foram registrados em soluções de NaOH com diferentes valores de pH (11,0-14) (Figura 13a-b).

Figura 13 – (a) VCs do Ni₆₆Ag₃₄/rGO obtidos em soluções aquosas de NaOH com diferentes valores de pH (11,0; 12,0; 13,0; 13,5 e 14). (b) Densidade de correntes de pico (símbolo preto) e potências de pico médio (símbolo azul) do processo redox do Ni²⁺/Ni³⁺ em função do pH da solução. $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (c) VCs do Ni₆₆Ag₃₄/rGO em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, em diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,1 V s⁻¹). (d) Densidades de corrente de pico versus a velocidade de varredura.



Fonte: Próprio Autor

O gráfico da Figura 13b mostra o efeito do pH sobre as correntes de pico catódicas e anódicas e sobre o potencial de pico médio (média dos potenciais de pico anódico e catódico)

referentes ao par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Como pode ser observado, o aumento do pH da solução provoca um aumento das correntes anódicas e catódicas, além de deslocar o potencial de pico médio para potenciais menos positivos, o que indica que os íons OH^- estão envolvidos no processo redox. É observada uma relação linear entre o potencial de pico médio e o pH ($E^{\circ'}(\text{V}) = -0,0530\text{pH} + 1,0576$, $R^2 = 0,9961$). A inclinação de $-53,0 \text{ mV/pH}$ obtida está próxima ao valor teórico de Nernst de 59 mV/pH para processos redox com 1 próton por transferência de elétron (COSTA *et al.*, 2010), o que está de acordo com a Equação 6.

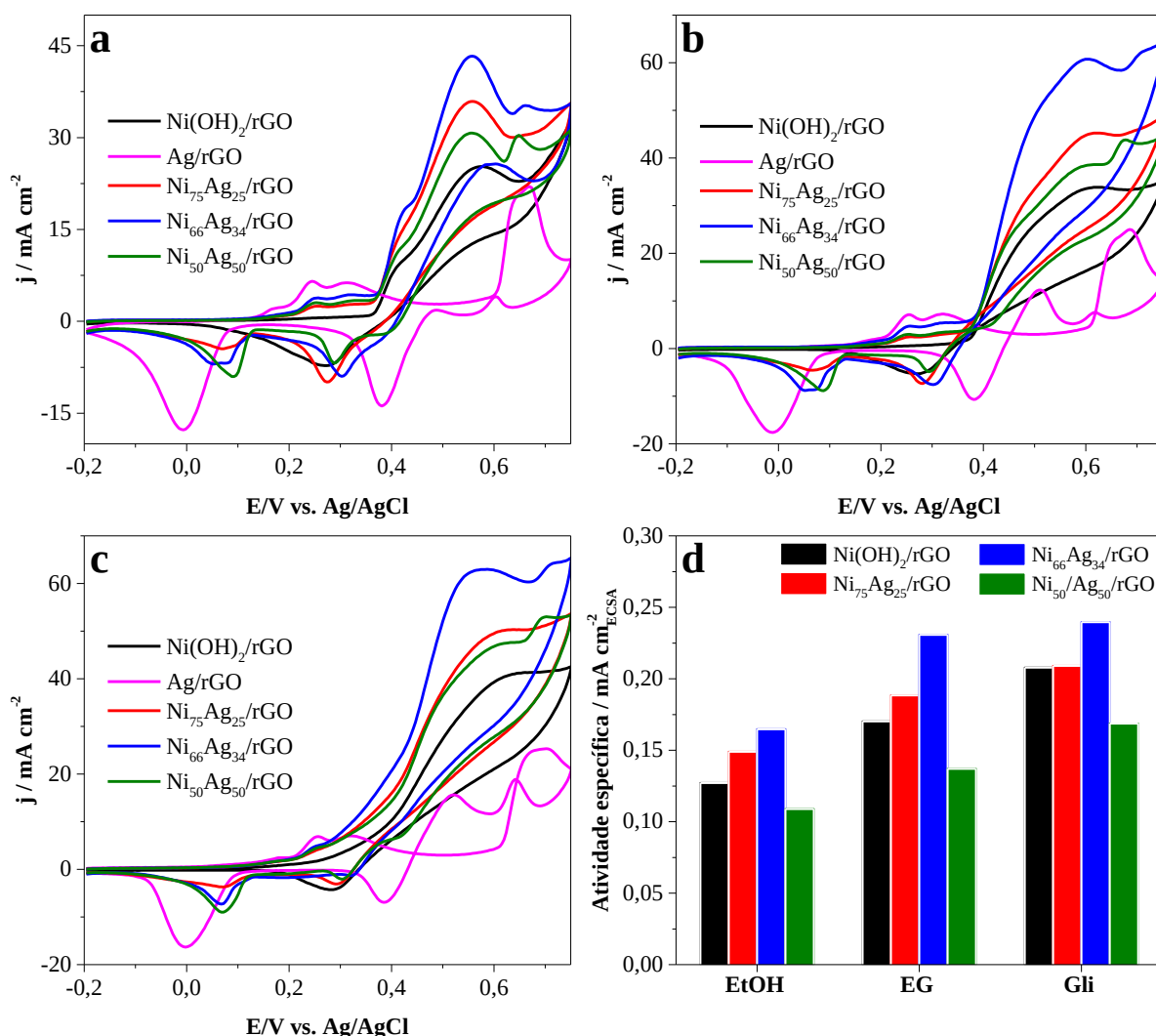
O efeito da velocidade de varredura do potencial para o comportamento voltamétrico do $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ foi investigado no intervalo de $0,01$ a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ em solução de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 13c). As correntes de pico anódicas e catódicas, referentes ao processo $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, variaram linearmente com a velocidade de varredura, como mostrado na Figura 13d. Este comportamento é esperado para espécies confinadas na superfície do eletrodo (NACEF *et al.*, 2021). Para este par redox, o aumento da velocidade de varredura provocou um deslocamento nos potenciais de pico anódico no sentido positivo, e nos potenciais de pico catódico no sentido negativo, aumentando a separação entre os potenciais de pico (ΔE_p). Mesmo a baixas velocidades de varredura as separações de potencial de pico foram superiores ao valor de 60 mV esperado para sistemas reversíveis. Isto sugere que em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ este par redox tem um comportamento quase-reversível.

5.3 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES Ni-Ag/rGO PARA OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

A atividade eletrocatalítica dos materiais sintetizados foi investigada para a oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol por voltametria cíclica. Os resultados obtidos para $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ e Ag/rGO em solução de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de etanol, etileno glicol e glicerol ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) são apresentados Figuras 14a, 14b e 14c, respectivamente. Nos voltamogramas obtidos para o compósito Ag/rGO (curvas verdes), não foram observados picos de oxidação dos álcoois estudados na faixa de potencial aplicada. Isso indica que, nas condições avaliadas, o eletrodo Ag/rGO não possui atividade eletrocatalítica para essas reações. No entanto, a presença de Ag em $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ promoveu uma melhora na atividade catalítica para a oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol. Isso pode ser visto comparando as respostas dos catalisadores Ni-Ag/rGO com $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$. Os catalisadores bimetalícos exibiram maiores densidades de corrente de pico de oxidação do que o $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ monometálico para os três álcoois avaliados. Além disso, verificou-se que $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ possui maiores densidades de corrente catalítica para oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol em comparação com as outras

amostras. As densidades de corrente de pico obtidas em $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ associadas à eletrooxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol foram, respectivamente, 43,2; 60,6 e 62,9 mA cm^{-2} . Esses valores correspondem a um aumento de 71,1%, 78,9% e 52,2% em relação às densidades de corrente obtidas com $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ (25,3, 33,9, 41,4 mA cm^{-2}). As densidades de corrente para oxidação de álcoois aumentaram na ordem $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO} < \text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO} < \text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO} < \text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$.

Figura 14 – VCs do $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ e Ag/rGO obtidos em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e presença de (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (d) Comparação das atividades específicas dos diferentes catalisadores.



Fonte: Próprio Autor

O potencial de início da reação de oxidação do álcool é um parâmetro muito importante para avaliar a atividade eletrocatalítica. Na eletrooxidação de álcoois, o potencial de início mais negativo indica maior atividade catalítica e menor sobrepotencial (DENG *et al.*, 2017). Os potenciais de início das reações de eletrooxidação de etanol e etilenoglicol para as amostras de

$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ são semelhantes entre si, a aproximadamente 0,37 V (vs. Ag/AgCl), e corresponde intimamente ao potencial de início da onda redox associada à formação de NiOOH a partir de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Isso indica que o Ni é a fase ativa para a oxidação dessas moléculas e está de acordo com relatos anteriores (CHANG *et al.*, 1991; DENG *et al.*, 2017). No caso da eletrooxidação do glicerol, observou-se um potencial de início de aproximadamente 0,25 V (vs. Ag/AgCl), que é significativamente inferior ao valor obtido no caso da eletrooxidação do etanol e do etilenoglicol. O fato de o potencial de início da oxidação do glicerol ser menor e coincidir com os picos redox atribuídos à oxidação do Ag, parece indicar que o Ag desempenha um papel fundamental na oxidação do glicerol. Além disso, o potencial de início de 0,25 V observado para eletrooxidação do glicerol é um potencial de início mais negativo em comparação com alguns catalisadores à base de níquel relatados na literatura na mesma reação (LIN *et al.* 2017; NACEF *et al.*, 2021).

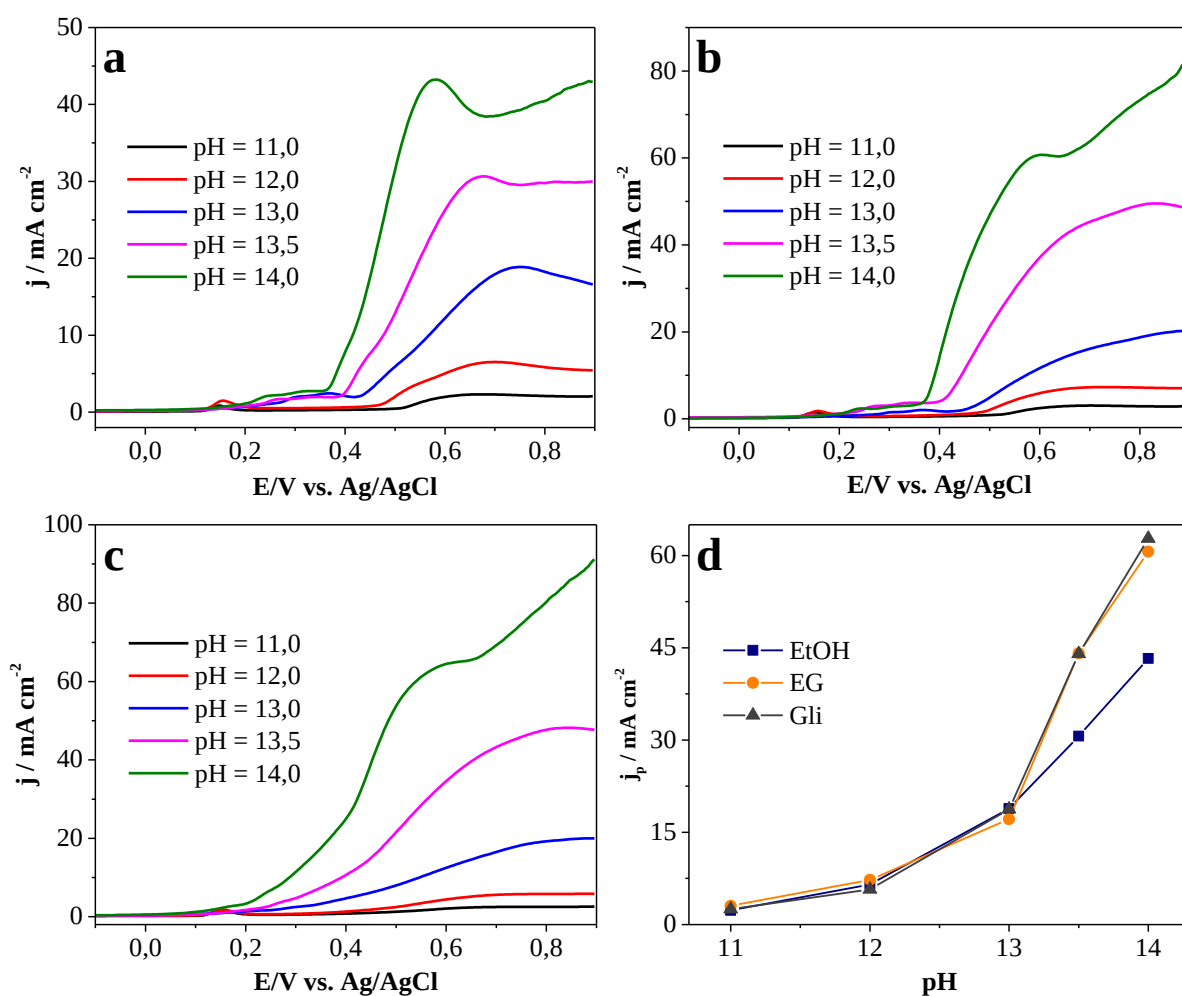
A atividade específica, que é obtida pela divisão da corrente pelo ECSA, é geralmente considerada uma medida da atividade intrínseca do eletrocatalisador, pois a definição fatora o efeito de primeira ordem da área superficial (LIU *et al.*, 2012). Conforme mostrado na Figura 14d, entre os catalisadores testados, as maiores atividades específicas foram observadas para $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$. Os valores de atividade específica obtidos com $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ para a oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol foram respectivamente 0,165; 0,231 e 0,240 $\text{mA cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$. A atividade específica $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ para oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol apresentou um aumento de 29,6%, 35,5% e 15,3%, em relação às atividades específicas obtidas com $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ nas mesmas reações (0,127; 0,170 e 0,208 $\text{mA cm}^{-2}_{\text{ECSA}}$). Portanto, a melhora na atividade eletrocatalítica do $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ pode ser atribuída a outros fatores, como a boa condutividade do Ag e o possível efeito sinérgico entre Ni e Ag que afeta as propriedades eletrônicas da liga e também pode promover melhor estabilidade e resistência ao efeito de envenenamento (ŞAHİN e SOLMAZ, 2020). Os resultados encontrados estão de acordo com estudos anteriores que relatam um bom desempenho catalítico de materiais contendo Ni e Ag para a eletrooxidação de diferentes moléculas (JIN *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2016; YI *et al.*, 2010; YU *et al.*, 2017).

5.3.1 Efeito do pH na oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol

Para avaliar o efeito do pH na eletrooxidação do etanol, etilenoglicol e glicerol, foram registrados voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ em soluções aquosas de NaOH com diferentes valores de pH (11,0, 12,0, 13,0, 13,5 e 14,0). Estes resultados são mostrados na Figura 15a, 15b e 15c. Conforme relatado em estudos anteriores, os íons OH^-

estão envolvidos na formação da espécie NiOOH , que é responsável pela atividade catalítica de eletrodos contendo Ni (HOUACHE *et al.*, 2018; LIN *et al.*, 2017), assim, era esperado que sua concentração afetasse as respostas voltamétricas, o que de fato foi observado. Conforme mostrado na Figura 15d, as densidades de corrente catalítica apresentam os maiores valores em pH 14, e com a diminuição do pH as densidades de corrente diminuem. Além disso, o aumento do pH causa uma mudança no potencial de início das reações de oxidação dos álcoois para valores menos positivos. Este comportamento sugere a participação dos íons OH^- nas reações.

Figura 15 – VCs (sentido anódico) do $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ obtidos em soluções aquosas de NaOH com diferentes valores de pH (11,0; 12,0; 13,0; 13,5 e 14,0) contendo (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (d) j_p versus pH para o etanol, etilenoglicol e glicerol.



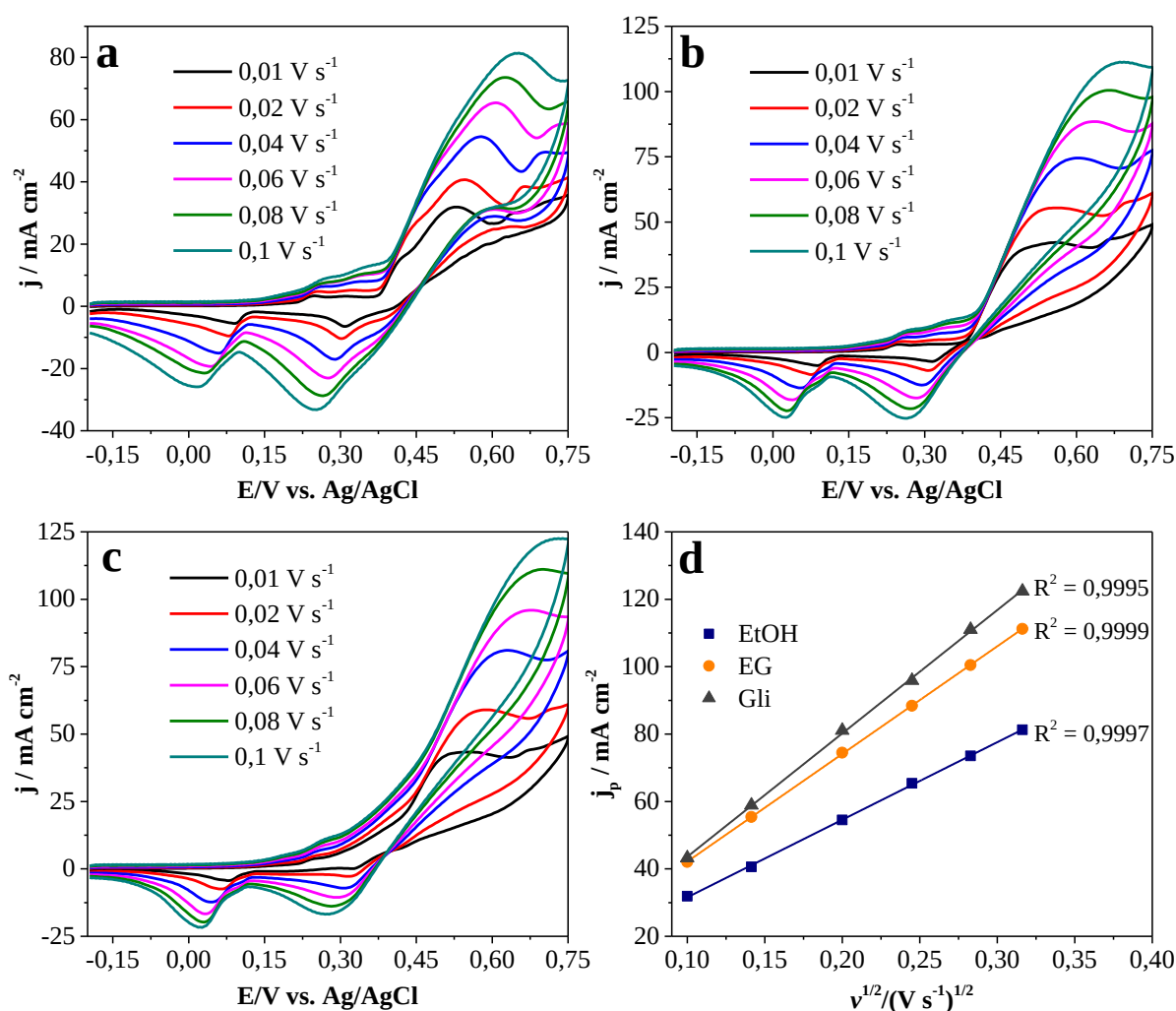
Fonte: Próprio Autor

5.3.2 Efeito da velocidade de varredura na oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol

O efeito da velocidade de varredura de potencial na oxidação catalítica de etanol (Fig. 16a), etilenoglicol (Fig. 16b) e glicerol (Fig. 16c) para $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ foi estudado em solução

de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Para os três álcoois estudados, o aumento na velocidade de varredura provoca um aumento nas correntes de pico anódicas, bem como um deslocamento no potencial de início e potencial de pico anódico na direção positiva, o que sugere limitações cinéticas das reações eletroquímicas (WANG *et al.*, 2015). Conforme mostrado na Figura 16d, as densidades de corrente de pico voltamétrica correspondentes ao processo de eletrooxidação irreversível do etanol, etilenoglicol e glicerol variam linearmente com a raiz quadrada da taxa de varredura potencial ($v^{1/2}$). Esse comportamento sugere que a oxidação desses álcoois com Ni₆₆Ag₃₄/rGO é controlada pela difusão dos álcoois da solução para a superfície do eletrodo (HASSANINEJAD-DARZI e GHOLAMI-ESFIDVAJANI, 2016).

Figura 16 – VCs do Ni₆₆Ag₃₄/rGO em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ contendo (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol 0,10 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,1 V s⁻¹). (d) j_p versus $v^{1/2}$.

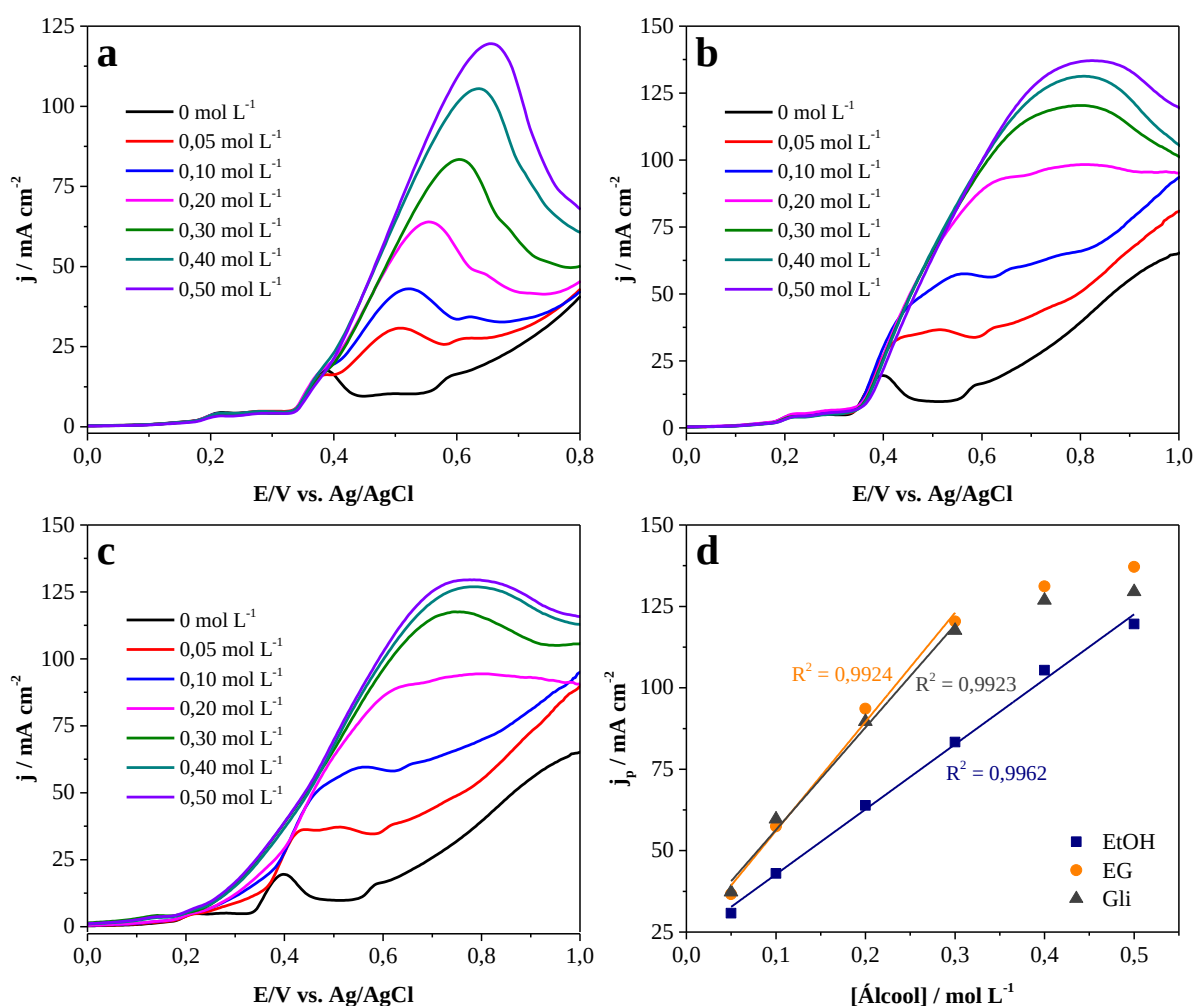


Fonte: Próprio Autor

5.3.3 Efeito da concentração de etanol, etilenoglicol e glicerol

A oxidação eletrocatalítica de etanol, etilenoglicol e glicerol no $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ também foi estudada por voltametria cíclica em diferentes concentrações dos álcoois (0; 0,050; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50 mol L^{-1}). Os resultados são mostrados na Figura 17. Pode ser visto (Fig. 17a-c) que o potencial de início não muda com o aumento da concentração de álcoois. Por outro lado, a densidade de corrente do pico anódico correspondente à oxidação do etanol, etilenoglicol e glicerol aumenta com o aumento da concentração dos substratos no meio. A Figura 17d mostra que na faixa de concentrações avaliadas, a densidade de corrente de pico catalítica varia linearmente com a concentração de etanol. Para etilenoglicol e glicerol, observa-se que a densidade de corrente de pico varia linearmente com a concentração na faixa de 0,050 a 0,30 mol L^{-1} e em concentrações acima de 0,30 mol L^{-1} o gráfico se desvia da linearidade, o que pode estar relacionado à saturação dos sítios ativos na superfície do eletrodo modificado (HASSANINEJAD-DARZI e GHOLAMI-ESFIDVAJANI, 2016).

Figura 17 – VCs (sentido anódico) do $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ em solução de NaOH 1,0 mol L^{-1} contendo (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol em diferentes concentrações (0,050; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50 mol L^{-1}), $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (d) j_p versus concentração do álcool.



Fonte: Próprio Autor

A Tabela 3 mostra uma comparação dos resultados obtidos para o Ni₆₆Ag₃₄/rGO e outros catalisadores relatados na literatura para a oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol. As densidades de corrente exibidas são normalizadas em relação à área geométrica dos eletrodos.

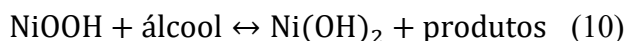
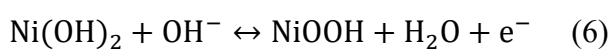
Tabela 3 – Comparação da atividade eletrocatalítica de Ni₆₆Ag₃₄/rGO para reações de oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol com outros eletrocatalisadores relatados na literatura.

Eletrodo	Condições de teste	E _{início} /V ⁽¹⁾	E _p /V ⁽¹⁾	j _p /mA cm ⁻²	Referência
NiAl-LDH-NSs	NaOH 1,0 M/EtOH 1,0 M	~0,37	0,58	45,80	Xu <i>et al.</i> (2018)
Ni-Co/NRGO	KOH 1,0 M/EtOH 0,5 M	0,35	0,85	80,0	Kakaei e Marzang (2016)
Ni/NiO-C3	NaOH 0,5 M/EtOH 0,5 M	0,39	–	134,6	Wang <i>et al.</i> (2018)
PdAu/C	KOH 1,0 M/EtOH 1,0 M	-0,68	-0,16	84,16	Shen <i>et al.</i> (2018)
PtPbPd NWs	KOH 0,5 M/EtOH 0,5 M	~-0,63	0,24	105	Duan <i>et al.</i> (2019)
Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO	NaOH 1,0 M/EtOH 0,5 M	0,37	0,65	119,4	Este trabalho
Ni(OH) ₂ -NZB-MW/CPE	NaOH 1,6 M/EG 0,14 M	~0,40	0,68	12,52	Eshagh-Nimvari e Hassaninejad-Darzi (2021)
NiO-NFs/CPE	NaOH 0,2 M/EG 0,03 M	~0,40	0,63	10,1	Hosseini <i>et al.</i> (2017)
Ni/(TX-100)-PMT/CPE	NaOH 0,1 M/EG 0,06 M	~0,37	0,67	6,9	Ojani <i>et al.</i> (2013)
Au(1.3%)/Pt/RGO	NaOH 0,5 M/EG 0,1 M	~-0,50	-0,12	31,9	Jin <i>et al.</i> (2016)
PtRhNi/C	0,5 M KOH/1,0 M EG	-0,61	-0,24	79,01	Marinho <i>et al.</i> (2018)
Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO	NaOH 1,0 M/EG 0,1 M	0,37	0,60	60,6	Este trabalho
Ni/PGE	NaOH 1,0 M/Gli 0,1 M	0,36	0,52	36,5	Nacef <i>et al.</i> (2021)
NiNPs/ITO	NaOH 0,02 M/Gli 0,02 M	~0,45	0,64	2,4	Lin <i>et al.</i> (2017)
Ni/CA	KOH 1,0 M/Gli 0,1 M	~0,35	–	10	Sivasakthi e Sangaranarayanan (2019)
Au(1.3%)/Pt/RGO	NaOH 0,5 M/Gli 0,1 M	~-0,50	-0,16 e 0,22	23,6 e 46,0	Jin <i>et al.</i> (2016)
Pt@Pd NCs	KOH 0,5 M/Gli 0,5 M	~-0,40	-0,10	28,4	Li <i>et al.</i> (2018)
Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO	NaOH 1,0 M/Gli 0,1 M	0,25 V	0,57	62,9	Este trabalho

⁽¹⁾ Os potenciais de início e de pico são apresentados vs. Ag/AgCl.

Os dados da Tabela 3 revelam que Ni₆₆Ag₃₄/rGO tem uma densidade de corrente maior para a oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol em comparação com a maioria dos eletrocatalisadores mostrados. Por outro lado, nota-se que nas reações de oxidação desses álcoois os potenciais de início relatados para catalisadores à base de metais do grupo da platina (PGMs) são menores em comparação aos catalisadores à base de níquel. Assim, esforços significativos de pesquisa ainda são necessários para o desenvolvimento de catalisadores à base de níquel, a fim de obter menores potenciais de início. É importante destacar que a comparação entre os catalisadores relatados na literatura apresenta algumas limitações, tendo em vista que os experimentos voltamétricos realizados para avaliar a atividade catalítica não seguem um padrão e diversos fatores como concentração e tipo de eletrólito, velocidade de varredura de potencial e concentração do álcool influenciam os resultados.

O mecanismo de eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas em catalisadores à base de níquel tem sido bem estudado (BARBOSA *et al.*, 2015; CHANG *et al.*, 1991; FLEISCHMANN *et al.*, 1971). Com base nos resultados obtidos e relatórios anteriores, no caso do níquel, o processo de oxidação dos álcoois pode ser descrito da seguinte forma (FLEISCHMANN *et al.*, 1971; XU *et al.*, 2018):

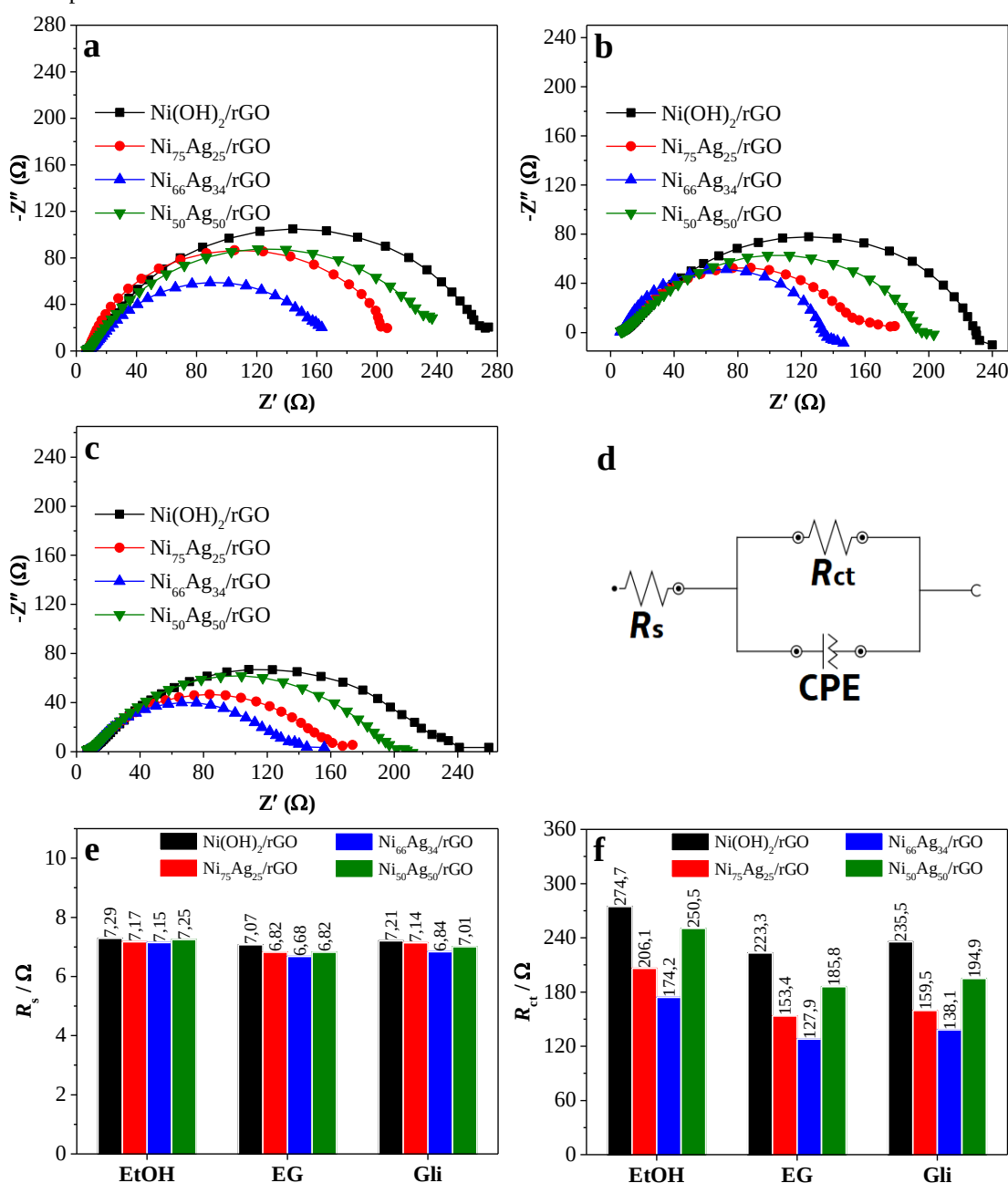


Nessas reações, a etapa eletroquímica de formação de NiOOH é seguida pela etapa química de oxidação do álcool e redução de NiOOH a Ni(OH)₂ (HOUACHE *et al.*, 2018). Em relação aos produtos que podem ser formados, a literatura relata que no caso do etanol, a eletrooxidação em eletrodos de níquel gera ácido acético como principal produto, o que envolve a transferência de 4 elétrons (BARBOSA *et al.*, 2015). O etilenoglicol, devido aos seus dois grupos hidroxila primários relativamente ativos, pode ser oxidado a diferentes produtos químicos, incluindo ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido oxálico e ácido fórmico. Chang *et al.* (1991) estudaram a eletrooxidação de etileno glicol em meio alcalino para níquel por espectroscopia FTIR em tempo real em conjunto com voltametria cíclica e relataram produção notavelmente seletiva de formato. Vários produtos podem ser obtidos a partir do processo de oxidação do glicerol, e para catalisadores de níquel em meio alcalino, estudos anteriores indicam os íons formato, glicolato, glicerato, tartronato e oxalato como importantes produtos obtidos (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

5.3.4 Estudo da oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol por espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica EIS foi utilizada para avaliar a atividade eletrocatalítica dos materiais sintetizados em termos de resistência à transferência de carga. A Figura 18a-c mostra os gráficos de Nyquist para os diferentes eletrocatalisadores (solução de álcool 0,1 mol L⁻¹) em NaOH 1,0 mol L⁻¹ a 0,5 V (vs. Ag/AgCl).

Figura 18 – Gráficos de Nyquist de Ni(OH)₂/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO e Ni₅₀Ag₅₀/rGO em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de 0,10 mol L⁻¹ de (a) etanol, (b) etilenoglicol e (c) glicerol obtidos a um potencial de 0,5 V com frequência variando de 50 kHz a 0,05 Hz. (d) Diagrama de circuito equivalente. Comparação de (e) R_s e (f) R_{ct} obtidos para os diferentes catalisadores.

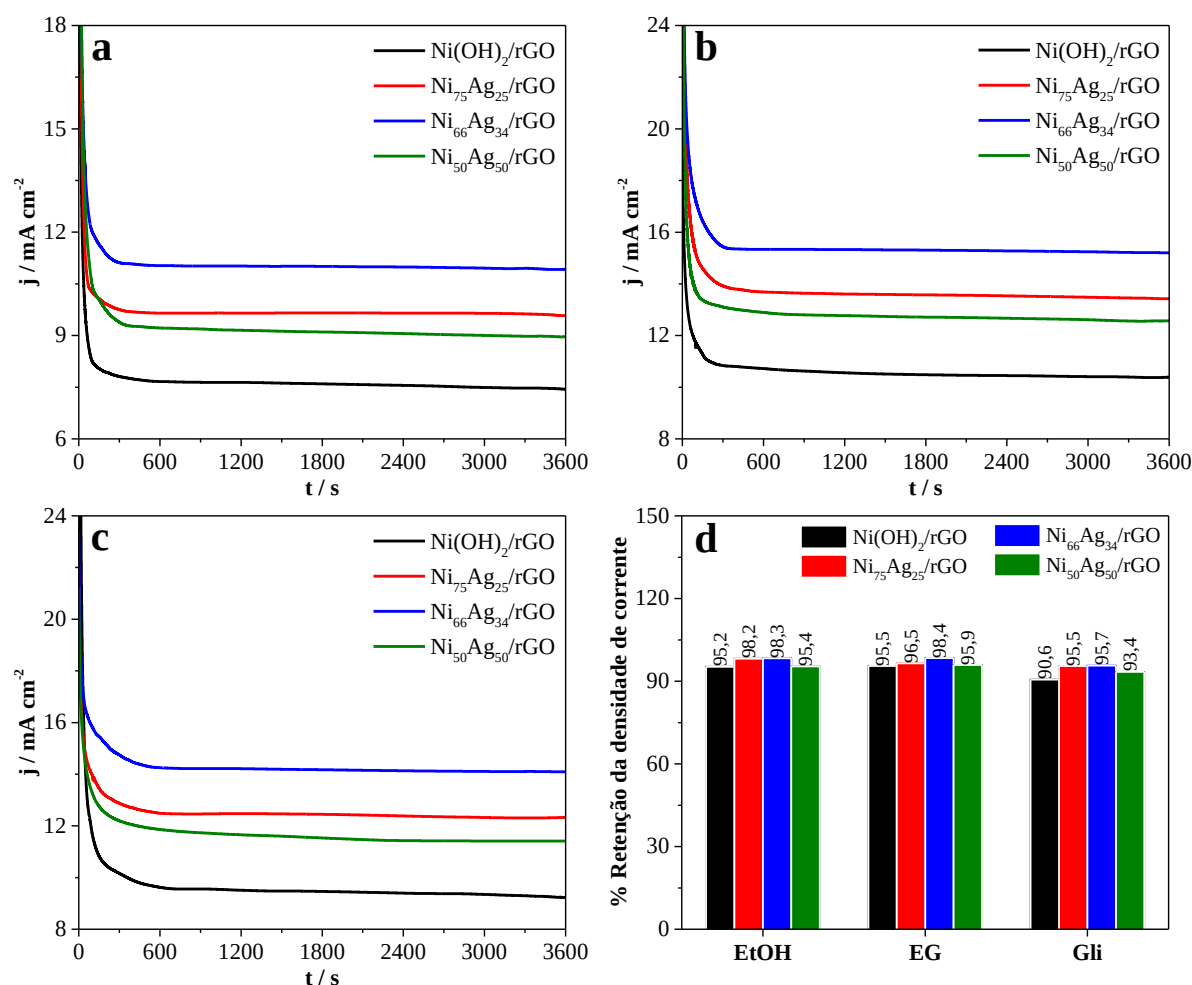


Os gráficos de Nyquist dos eletrocatalisadores consistem principalmente em semicírculos, cujo diâmetro corresponde ao valor da resistência à transferência de carga durante a eletrooxidação de álcoois (CHEMCHOUB *et al.*, 2020). Os dados experimentais foram ajustados com um modelo de circuito equivalente adequado que é mostrado na Figura 18d. R_s é a resistência do eletrólito/solução, R_{ct} é a resistência de transferência de carga e CPE é o elemento de fase constante referente à capacitância da dupla camada. Os valores de R_s e R_{ct} dos diferentes catalisadores obtidos a partir dos resultados de ajuste estão representados nas Figuras 18e e 18f. Dentre os eletrocatalisadores testados, $Ni_{66}Ag_{34}/rGO$ apresenta os menores valores de R_{ct} na presença de etanol, etilenoglicol e glicerol. Os diâmetros dos semicírculos apresentam a mesma ordem para a eletrooxidação do etanol, etilenoglicol e glicerol: $Ni(OH)_2/rGO > Ni_{50}Ag_{50}/rGO > Ni_{75}Ag_{25}/rGO > Ni_{66}Ag_{34}/rGO$. Os resultados indicam claramente maior atividade eletrocatalítica e cinética mais rápida para a reação de oxidação dos álcoois testados com $Ni_{66}Ag_{34}/rGO$. Além disso, para todos os catalisadores avaliados, os valores de R_{ct} são menores durante a eletrooxidação do etilenoglicol, seguido pelo glicerol e etanol, que apresenta os maiores valores. Considerando que à medida que o diâmetro do semicírculo no gráfico de Nyquist diminui, a atividade eletrocatalítica do catalisador aumenta (ULAS *et al.*, 2019), os menores R_{ct} observados na presença de etilenoglicol mostram melhor oxidação deste álcool em relação aos outros dois álcoois em os materiais avaliados neste estudo.

5.3.5 Estudo cronoamperométrico da oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol

A Figura 19 mostra as respostas cronoamperométricas obtidas na solução de NaOH (1,0 mol L⁻¹) na presença de 0,10 mol L⁻¹ de etanol (Fig. 19a), etileno glicol (Fig. 19b) e glicerol (Fig. 19c) no potencial de 0,5 V. Esse potencial foi escolhido com base nos experimentos voltamétricos anteriores.

Figura 19 – Curvas cronoamperométricas do $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ obtidas no potencial fixo de 0,5 V em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol 0,10 mol L⁻¹. (d) Percentual de retenção da densidade de corrente obtida no estudo cronoamperométrico.



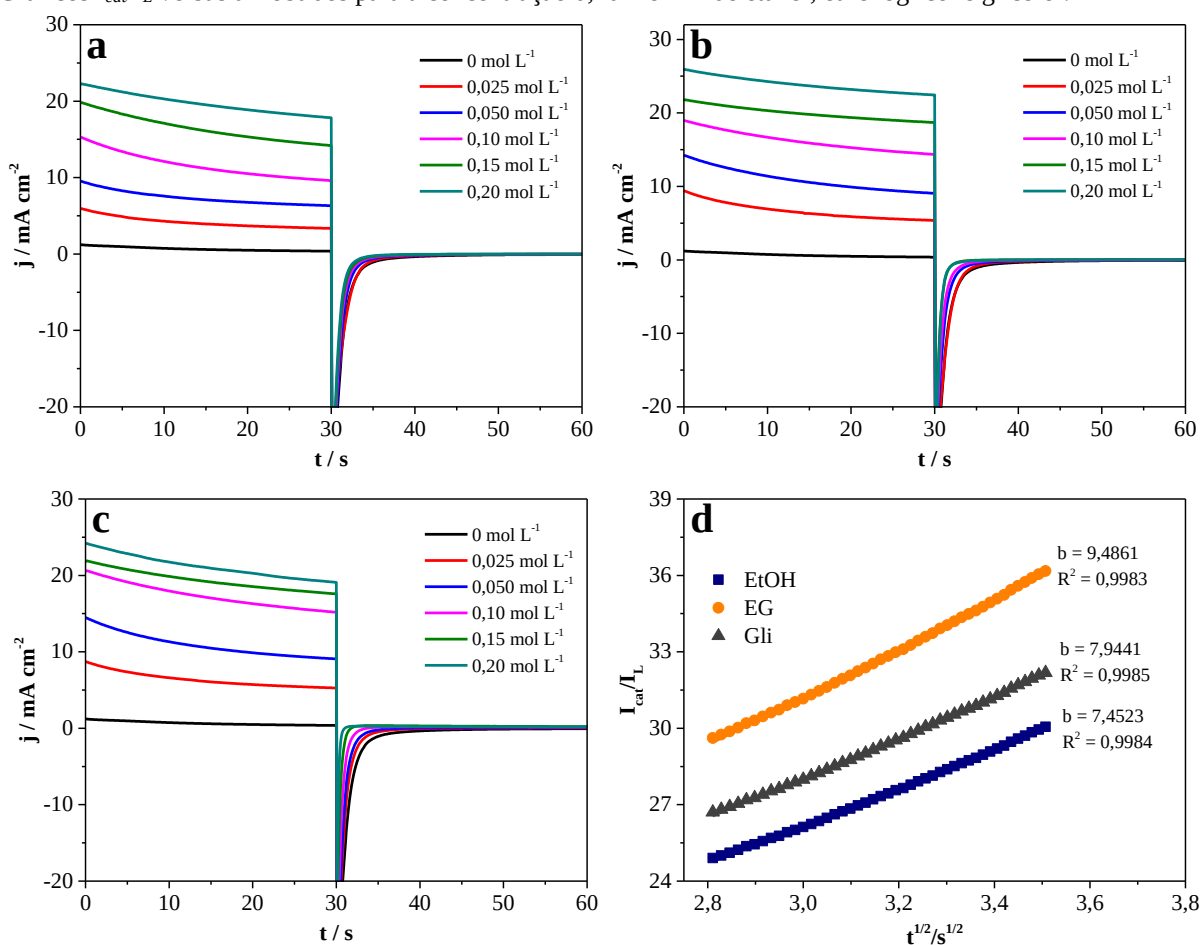
Fonte: Próprio Autor

A técnica cronoamperométrica foi utilizada para avaliar a estabilidade eletrocatalítica do ECV modificado com $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ em relação à reação de oxidação do etanol, etilenoglicol e glicerol, avaliando o comportamento como uma função do tempo de operação em um potencial fixo. Como normalmente observado, alguns catalisadores têm boa atividade, mas baixa estabilidade. No caso de eletrodos à base de níquel, a diminuição da corrente ao longo do tempo pode ser devido a perda de atividade do óxido de níquel (HASSAN e HAMID, 2011). O comportamento observado nas Figuras 19a-c de maneira geral é semelhante, as curvas mostram um decaimento abrupto seguido de um decaimento lento nos primeiros segundos, provavelmente atribuído à adsorção de produtos de oxidação incompletos na superfície do eletrodo. Além disso, o rápido declínio no estágio inicial pode ser causado pelo processo de carregamento em dupla camada e pelo rápido consumo de moléculas de álcool próximo à interface entre o eletrodo e a solução (DENG *et al.*, 2017).

Subsequentemente, as moléculas se movem para a superfície do eletrodo a uma taxa relativamente estável, de modo que os catalisadores exibem um decaimento de corrente suave ao longo do tempo restante. O catalisador $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ apresentou as maiores densidades de corrente para a oxidação do etanol, etilenoglicol e glicerol, o que confirma seu melhor desempenho e está de acordo com os experimentos voltamétricos. Tomando a densidade de corrente em 300 s como ponto de referência, foi calculada a porcentagem de retenção de corrente após 3600 s para os diferentes catalisadores e os valores são representados na Figura 19d. As porcentagens de retenção de corrente de $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ durante a eletrooxidação do etanol, etilenoglicol e glicerol foram respectivamente 98,3%, 98,4% e 95,7%. Esses resultados são superiores aos observados para o $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ (95,2%, 95,5% e 90,6%).

As Figuras 20a-c mostram cronoamperogramas de dupla etapa de potencial do $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ em diferentes concentrações dos substratos (0; 0,025; 0,050; 0,10; 0,15 e 0,20 mol L^{-1}), os potenciais aplicados foram definidos em 0,5 V (primeira etapa) e 0,1 V (segunda etapa).

Figura 20 – Cronoamperogramas de dupla etapa de potencial (0,5 e 0,1 V vs. Ag/AgCl) do $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ obtidos em NaOH 1,0 mol L^{-1} e presença de (a) etanol (b) etilenoglicol e (c) glicerol em diferentes concentrações. (d) Gráficos I_{cat}/I_L versus $t^{1/2}$ obtidos para a concentração 0,20 mol L^{-1} de etanol, etilenoglicol e glicerol.



Pode-se observar que na primeira etapa de potencial as densidades de corrente aumentam com o aumento da concentração dos álcoois. Além disso, quando o potencial é reduzido para 0,1 V a densidade de corrente é desprezível, o que indica que a oxidação electrocatalítica do etanol, etilenoglicol e glicerol é irreversível (HASSANINEJAD-DARZI e GHOLAMI-ESFIDVAJANI, 2016).

A técnica cronoamperométrica foi utilizada para calcular as constantes de atividade catalítica (k_{cat}) da oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol no eletrodo Ni₆₆Ag₃₄/rGO. Em tempos intermediários, quando a corrente de oxidação foi dominada pela velocidade da reação electrocatalítica do substrato, a corrente catalítica I_{cat} pode ser escrita como se segue (GALUS, 1976):

$$\frac{I_{cat}}{I_L} = \pi^{1/2} (k_{cat} c_0 t)^{1/2} \quad (11)$$

sendo I_{cat} e I_L as correntes na presença e na ausência do substrato, respectivamente, e k_{cat} , c_0 e t são a constante de velocidade catalítica (mol L⁻¹ s⁻¹), concentração do substrato (mol L⁻¹) e tempo transcorrido (s), respectivamente. A partir das inclinações dos gráficos I_{cat}/I_L versus $t^{1/2}$ (Figura 20d) para a concentração 0,2 mol L⁻¹ dos álcoois, os valores de k_{cat} calculados para o etanol, etilenoglicol e glicerol foram, respectivamente, $8,84 \times 10^4$, $1,43 \times 10^5$ e $1,00 \times 10^5$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹. A Tabela 4 apresenta uma comparação entre o k_{cat} obtido no presente estudo e outros valores de k_{cat} relatados na literatura para a reação de electrooxidação de etanol e etilenoglicol (não foram encontrados valores para o glicerol) usando eletrodos à base de níquel. Os valores de k_{cat} obtidos para Ni₆₆Ag₃₄/rGO são maiores do que alguns catalisadores previamente descritos na literatura (HASSAN e HAMID, 2011; HEFNAWY *et al.*, 2021; KARIM-NEZHAD *et al.*, 2012; OJANI *et al.*, 2011; ZHAN *et al.*, 2015).

Tabela 4 – Comparação da constante de velocidade catalítica (k_{cat}) obtida com diferentes eletrodos à base de Ni relatados na literatura para eletrooxidação de etanol e etilenoglicol.

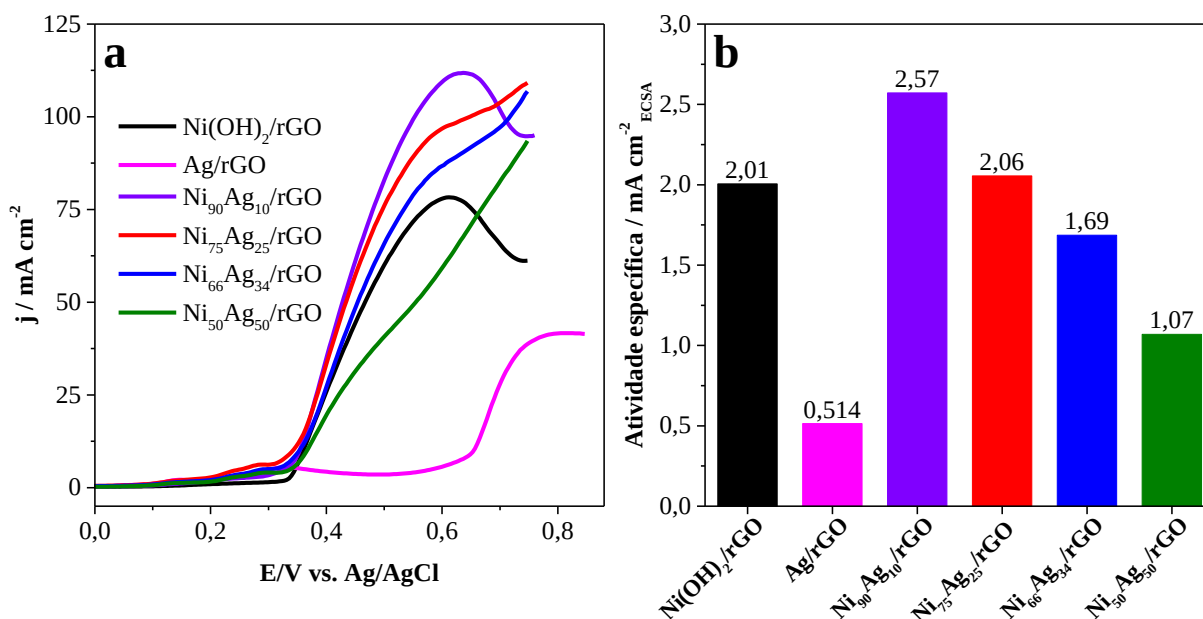
Álcool	Eletrodo	k_{cat} (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	Referência
Etanol	Ni-MW-NP/CPE	$5,76 \times 10^5$	Hassaninejad-Darzi, Gholami-Esfidvajani (2016)
	Ni-Cr ₂ O ₃ /C	0,047	Hassan e Hamid (2011)
	Ni/Al LDH/NMCC	$0,1198 \times 10^4$	Karim-Nezhad <i>et al.</i> (2012)
	NiCo ₂ O ₄ /GCE	$2,80 \times 10^3$	Zhan <i>et al.</i> (2015)
	Ni-B-5/NPC	$1,03 \times 10^5$	Zhang <i>et al.</i> (2014)
	Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO	$8,84 \times 10^4$	Este trabalho
Etilenoglicol	Ni(OH) ₂ -NZB-MW/CPE	$2,01 \times 10^6$	Eshagh-Nimvari <i>et al.</i> (2021)
	RGO-NiMn	$7,93 \times 10^4$	Hefnawy <i>et al.</i> (2021)
	Ni/SDS-PPAA/CPE	$1,1 \times 10^4$	Ojani <i>et al.</i> (2011)
	Ni/SDS-POAP/CPE	$1,05 \times 10^7$	Ojani <i>et al.</i> (2009)
	Ni/PMT(TX-100)/MCPE	$2,1 \times 10^6$	Ojani <i>et al.</i> (2013)
	Ni ₆₆ Ag ₃₄ /rGO	$1,43 \times 10^5$	Este trabalho

5.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES Ni–Ag/rGO PARA OXIDAÇÃO DE UREIA

A atividade eletrocatalítica dos materiais sintetizados para a oxidação de ureia foi investigada por voltametria cíclica. Os resultados obtidos para o Ni(OH)₂/rGO, Ag/rGO, Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO e Ni₅₀Ag₅₀/rGO em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, na presença de ureia (0,30 mol L⁻¹) são apresentados na Figura 21a. Todos os catalisadores avaliados apresentaram atividade para oxidação da ureia. Para o catalisador Ag/rGO a densidade de corrente anódica aumentou em potenciais superiores a 0,642 V vs. Ag/Ag/Cl indicando a oxidação eletrocatalítica da ureia. Entretanto, em comparação aos catalisadores contendo Ni, o Ag/rGO apresentou densidade de corrente catalítica (42,0 mA cm⁻² a 0,8 V) inferior e potencial de início muito mais positivo. As densidades de corrente catalítica em 0,6 V para os catalisadores à base de Ni aumentaram na ordem: Ni₅₀Ag₅₀/rGO (59,1 mA cm⁻²) < Ni(OH)₂/rGO (78,2 mA cm⁻²) < Ni₆₆Ag₃₄/rGO (86,8 mA cm⁻²) < Ni₇₅Ag₂₅/rGO (96,9 mA cm⁻²) < Ni₉₀Ag₁₀/rGO (109,3 mA cm⁻²). Esse resultado sugere uma catálise sinérgica entre Ni e Ag porque os catalisadores Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO e Ni₆₆Ag₃₄/rGO fornecem maiores densidade de corrente do que Ni(OH)₂/rGO ou Ag/rGO monometálicos. A amostra Ni₅₀Ag₅₀/rGO apresentou densidade de corrente inferior ao Ni(OH)₂/rGO o que pode ser atribuído a menor disponibilidade de sítios Ni²⁺/Ni³⁺. Além disso, verificou-se que o Ni₉₀Ag₁₀/rGO possui maiores densidades de corrente em comparação com as outras amostras. O Ni₉₀Ag₁₀/rGO também apresentou o potencial de início da oxidação da ureia menos positivo

entre os materiais testados. Os potenciais de início obtidos seguiram a ordem: $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ (0,291 V) < $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$ (0,302 V) < $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ (0,304 V) < $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ (0,320 V) < $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ (0,325 V) < Ag/rGO (0,642 V). Portanto, o catalisador $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ parece ter a composição ideal para a eletrooxidação de ureia na condição experimental utilizada.

Figura 21 – (a) VCs (sentido anódico) do $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, Ag/rGO , $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ obtidos em NaOH 1,0 mol L^{-1} e presença de ureia 0,30 mol L^{-1} . $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (b) Comparação das atividades específicas em 0,6 V (0,8 V para Ag/rGO).



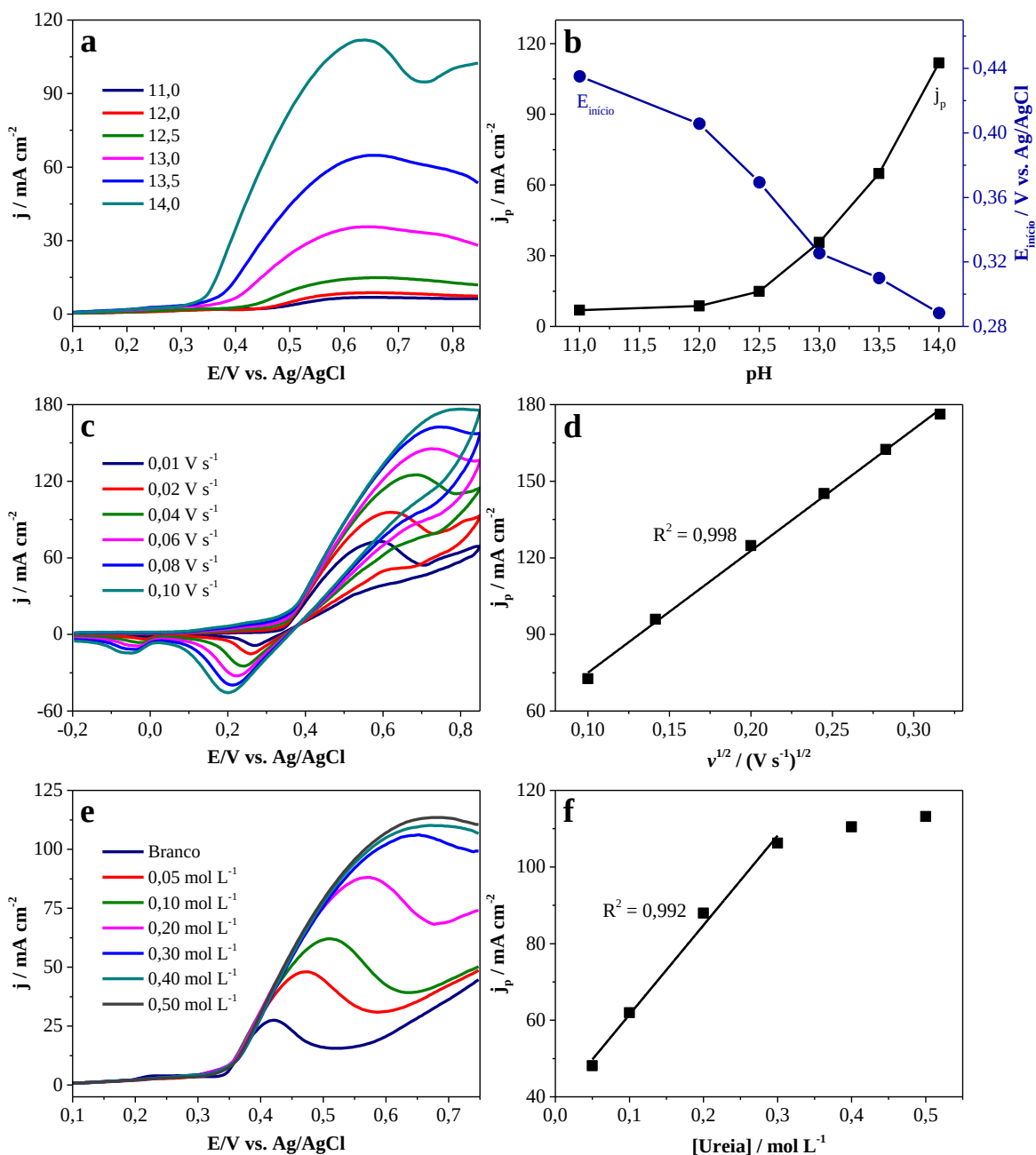
Fonte: Próprio Autor

Em relação a atividade específica (Figura 21b), o maior valor foi encontrado para o $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$. A atividade específica para a oxidação de ureia obtida com $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ ($2,57 \text{ mA cm}^{-2} \text{ ECSA}$) apresentou um aumento de 28,2% e 400,5% em relação ao $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$ ($2,01 \text{ mA cm}^{-2} \text{ ECSA}$) e Ag/rGO ($0,514 \text{ mA cm}^{-2} \text{ ECSA}$), respectivamente. Esse resultado, indica que a melhora na atividade eletrocatalítica com a composição $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ não pode ser atribuído somente ao efeito da área superficial, e sugere um possível efeito sinérgico entre Ni e Ag.

5.4.1 Efeito do pH, velocidade de varredura e concentração na oxidação da ureia

Para avaliar o efeito do pH na eletrooxidação da ureia, foram registrados voltamogramas cíclicos do $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ em soluções aquosas de NaOH com diferentes valores de pH (11,0, 12,0, 13,0, 13,5 e 14,0). Estes resultados são mostrados na Figura 22a.

Figura 22 – (a) VCs (sentido anódico) do $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ obtidos em soluções aquosas de NaOH com diferentes valores de pH (11,0; 12,0; 13,0; 13,5 e 14,0) contendo ureia $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (b) j_p e $E_{\text{início}}$ versus pH. (c) VCs do $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo ureia $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e $0,10 \text{ V s}^{-1}$). (d) j_p versus $v^{1/2}$. (e) VCs (sentido anódico) do $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ em solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo ureia em diferentes concentrações (0,050; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. (f) j_p versus concentração.



Fonte: Próprio Autor

Os resultados mostram uma clara dependência da eletrooxidação da ureia no catalisador $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ com o pH do eletrólito suporte. Conforme mostrado na Figura 22b, as densidades de corrente catalítica aumentam acentuadamente com o aumento do pH sugerindo que o aumento da concentração de íons OH^- aumenta a velocidade da reação. Além disso, o aumento do pH causa uma mudança no potencial de início da reação de oxidação da ureia para valores

menos positivos. O potencial de início diminui de 0,43 V para 0,29 V à medida que o pH aumenta de 11,0 para 14,0. A diminuição do potencial de início é resultado do fato de que a reação de formação do NiOOH é facilitada pelo aumento da quantidade de OH⁻.

O efeito da velocidade de varredura de potencial na oxidação catalítica de ureia (Fig. 22c) para Ni₉₀Ag₁₀/rGO foi estudado em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Conforme mostrado na Figura 22d, as densidades de corrente de pico voltamétrica correspondentes ao processo de eletrooxidação irreversível da ureia variam linearmente com a raiz quadrada da taxa de varredura potencial ($v^{1/2}$) o que indica um processo controlado por difusão para a eletrooxidação da ureia. Também se verifica que o aumento na velocidade de varredura provoca um deslocamento no potencial de pico anódico na direção positiva, sugerindo limitações cinéticas na eletrooxidação da ureia. Logo, pode-se notar que nesse caso a reação de eletrooxidação da ureia apresenta um controle misto da difusão e cinética. Esses resultados são consistentes com os resultados de outros estudos (WANG *et al.*, 2015; LUONG *et al.*, 2021).

A oxidação eletrocatalítica de ureia no Ni₆₆Ag₃₄/rGO também foi estudada por voltametria cíclica em diferentes concentrações da ureia (0; 0,050; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50 mol L⁻¹). Os resultados são mostrados na Figura 22e. Pode ser visto que o potencial de início não muda com o aumento da concentração de ureia. Por outro lado, a densidade de corrente do pico anódico correspondente à oxidação da ureia aumenta com o aumento da concentração do substrato no meio. A Figura 22f mostra que a densidade de corrente de pico catalítica varia linearmente com a concentração de ureia na faixa de 0,050 a 0,30 mol L⁻¹ e em concentrações superiores a 0,30 mol L⁻¹ o gráfico se desvia da linearidade, possivelmente devido à saturação dos sítios ativos na superfície do eletrodo modificado (HASSANINEJAD-DARZI e GHOLAMI-ESFIDVAJANI, 2016).

A Tabela 5 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para Ni₉₀Ag₁₀/rGO e outros eletrocatalisadores relatados na literatura para a oxidação de ureia. Os dados revelam que Ni₉₀Ag₁₀/rGO tem uma densidade de corrente maior para a oxidação de ureia em comparação a alguns eletrocatalisadores relatados. Além disso, o potencial de início do Ni₉₀Ag₁₀/rGO é um dos menores listados.

Tabela 5 – Comparação da atividade eletrocatalítica de Ni₉₀Ag₁₀/rGO para reação de oxidação de ureia com outros eletrocatalisadores relatados na literatura.

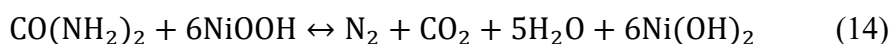
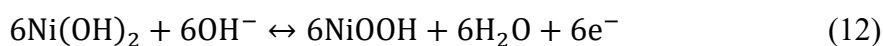
Eletrodo	Condições de teste	E _{início} /V ⁽¹⁾	j/mA cm ⁻²	Referência
Dendritos de Ni/Sn	KOH 1,0 M/Ureia 0,33 M	0,35	44 (0,55 V)	Singh <i>et al.</i> (2017)
Ni _{1,5} Mn _{1,5} O ₄	KOH 1,0 M/Ureia 0,33 M	0,29	6,9 (0,5 V)	Periyasamy <i>et al.</i> (2016)
Matrizes de nanofios de Ni	KOH 5,0 M/Ureia 0,33 M	0,25	160 (0,5 V)	Guo <i>et al.</i> (2015)
Esponja de Ni@C	NaOH 1,0 M/Ureia 0,1 M	0,35	123 (0,5 V)	Ye <i>et al.</i> (2015)
Nanofolhas de Ni(OH) ₂	KOH 1,0 M /Ureia 0,33 M	0,344	36 (0,46 V)	Zhu <i>et al.</i> (2016)
Ni ₉₀ Ag ₁₀ /rGO	NaOH 1,0 M /Ureia 0,3 M	0,291	83,6 (0,50 V)	Este trabalho

⁽¹⁾ Os potenciais de início são apresentados vs. Ag/AgCl.

A literatura registra dois caminhos possíveis para a eletrooxidação da ureia em meios alcalinos sob catalisadores à base de Ni: a oxidação direta e a oxidação indireta/regeneração do catalisador (LI *et al.*, 2021; YE *et al.*, 2015). Na oxidação direta da ureia, Ni(OH)₂ torna-se NiOOH através de um etapa de oxidação eletroquímica. Então, NiOOH catalisa a oxidação da ureia em nitrogênio, dióxido de carbono e moléculas de água. As reações envolvidas na oxidação direta da ureia são as seguintes (LI *et al.*, 2021):



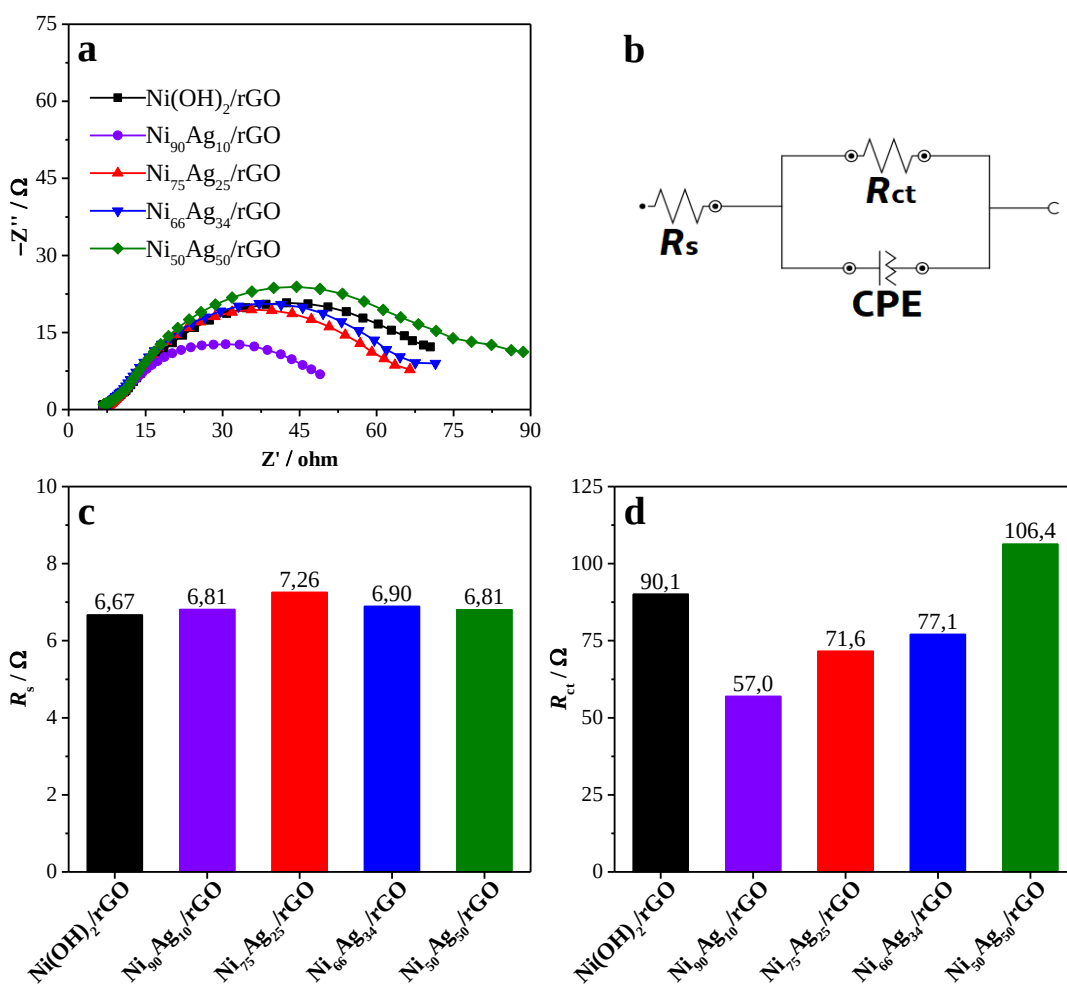
No caso do mecanismo conhecido como oxidação indireta ou mecanismo de regeneração do catalisador, o Ni(OH)₂ é oxidado a NiOOH em uma etapa e então o NiOOH é reduzido a Ni(OH)₂ pela ureia, enquanto a própria ureia é oxidada a CO₂ e N₂. As reações baseadas nesse método são as seguintes (LI *et al.*, 2021):



5.4.2 Estudo da oxidação de ureia por espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 23a mostra os gráficos de Nyquist da eletrooxidação da ureia obtidos para os diferentes eletrocatalisadores no potencial 0,5 V em NaOH 1,0 M e ureia 0,3 M. O ajuste dos dados EIS foi feito usando o circuito equivalente mostrado na Figura 23b. Pode-se dizer que os catalisadores $\text{Ni}_x\text{-Ag}_{100-x}/\text{rGO}$ seguem o circuito equivalente de Randels, exceto que o capacitor de dupla camada (C_{dl}) se desviou de um capacitor puro devido à falta de homogeneidade e rugosidade da superfície do eletrodo sendo substituído por CPE. Os valores de R_s e R_{ct} obtidos a partir do ajuste estão representados respectivamente nas Figuras 23c e 23d.

Figura 23 – (a) Gráficos de Nyquist de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO}$ em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de 0,30 mol L⁻¹ de ureia obtidos a um potencial de 0,5 V com frequência variando de 100 kHz a 0,1 Hz. (b) Diagrama de circuito equivalente. Comparação de (c) R_s e (d) R_{ct} obtidos para os diferentes catalisadores.



Fonte: Próprio Autor

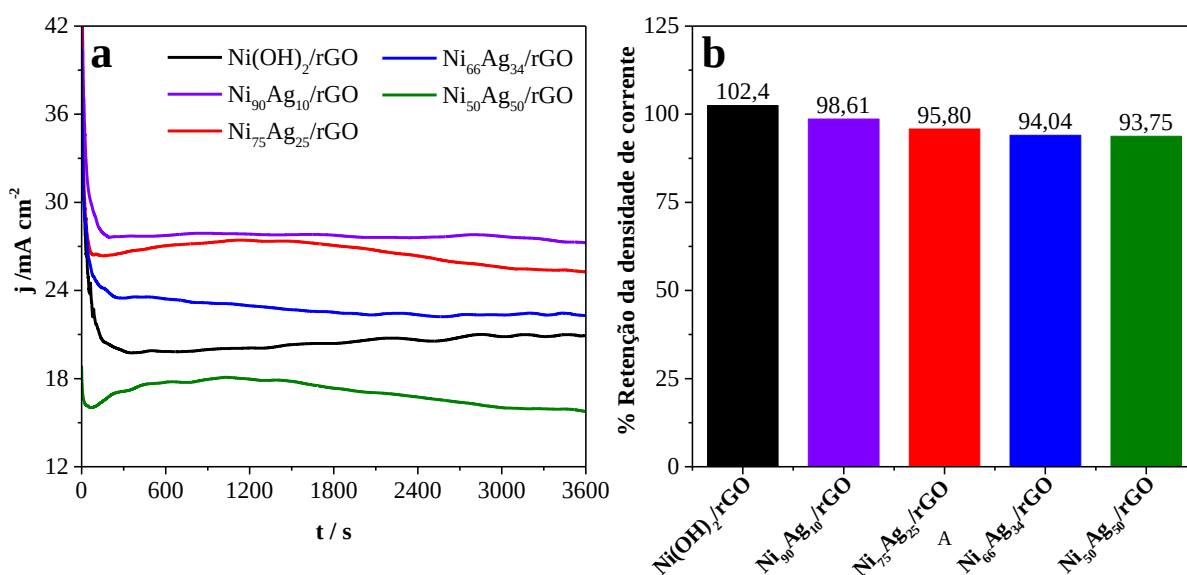
Como pode ser visto, R_s semelhantes foram encontrados para todos os catalisadores preparados. Os valores de R_{ct} diminuem na ordem: $\text{Ni}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{rGO} > \text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO} > \text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO} > \text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO} > \text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$. O menor valor de R_{ct} encontrado para o

Ni₉₀Ag₁₀/rGO (57,0 Ω) indica claramente sua maior atividade eletrocatalítica e cinética mais rápida para a reação de oxidação da ureia em relação aos demais catalisadores. Os resultados obtidos por EIS estão de acordo com os resultados encontrados pela técnica de voltametria cíclica mostrados na Figura 21.

5.4.3 Estudo cronoamperométrico da oxidação de ureia

A estabilidade dos catalisadores Ni_xAg_{100-x}/rGO para oxidação de ureia foi investigada por experimentos cronoamperométricos. A Figura 24 apresenta curvas cronoamperométricas obtidas em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de ureia (0,10 mol L⁻¹) para o Ni(OH)₂/rGO, Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO e Ni₅₀Ag₅₀/rGO no potencial fixo de 0,5 V. O catalisador Ni₉₀Ag₁₀/rGO apresentou as maiores densidades de corrente para a oxidação da ureia, o que confirma seu bom desempenho e está de acordo com os experimentos voltamétricos. Após 3600 s de funcionamento a densidade de corrente foi de 27,6 mA cm⁻² para o eletrodo Ni₉₀Ag₁₀/rGO cerca de 31,4% maior do que o Ni(OH)₂/rGO (20,9 mA cm⁻²).

Figura 24 – Curvas cronoamperométricas do Ni(OH)₂/rGO, Ni₉₀Ag₁₀/rGO, Ni₇₅Ag₂₅/rGO, Ni₆₆Ag₃₄/rGO e Ni₅₀Ag₅₀/rGO no potencial fixo de 0,5 V obtidas em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de ureia 0,10 mol L⁻¹. (d) Percentual de retenção da densidade de corrente obtida no estudo cronoamperométrico.



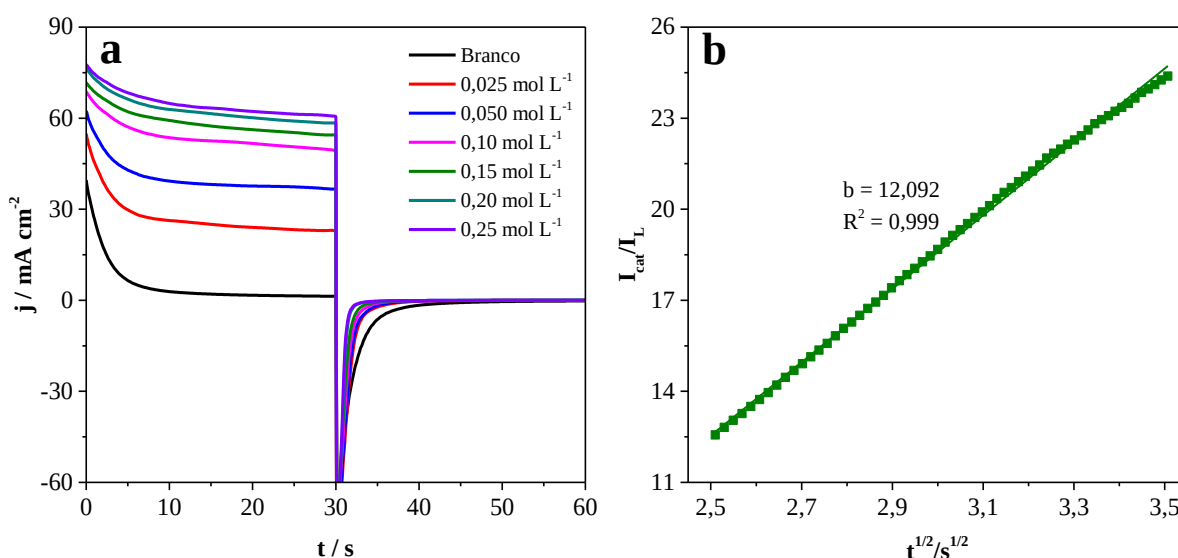
Fonte: Próprio Autor

Tomando a densidade de corrente em 200 s como ponto de referência, foi calculada a porcentagem de retenção de corrente após 3600 s para os diferentes catalisadores e os valores são representados na Figura 24b. O Ni(OH)₂/rGO apresentou a melhor porcentagem de retenção de corrente indicando a excelente estabilidade do Ni durante a oxidação da ureia em meio

alcalino. Além disso, verifica-se uma tendência de diminuição da porcentagem de retenção de corrente com o aumento do percentual de Ag nas amostras Ni₉₀Ag₁₀/rGO (98,61%), Ni₇₅Ag₂₅/rGO (95,80%), Ni₆₆Ag₃₄/rGO (94,04%) e Ni₅₀Ag₅₀/rGO (93,75%). Esse resultado sugere que quantidades elevadas de Ag não favorecem o desempenho dos materiais em termos de estabilidade.

A Figura 25a mostra cronoamperogramas de dupla etapa de potencial do Ni₉₀Ag₁₀/rGO em diferentes concentrações de ureia (0; 0,025; 0,050; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 mol L⁻¹), os potenciais aplicados foram 0,5 V (primeira etapa) e 0,1 V (segunda etapa). Em 0,5 V as densidades de corrente aumentam com o aumento da concentração da ureia. Por outro lado, no potencial 0,1 V a densidade de corrente é desprezível em todas as concentrações, o que indica que a oxidação eletrocatalítica da ureia é irreversível (HASSANINEJAD-DARZI e GHOLAMI-ESFIDVAJANI, 2016).

Figura 25 – (a) Cronoamperogramas de dupla etapa de potencial (0,5 e 0,1 V vs. Ag/AgCl) do Ni₉₀Ag₁₀/rGO obtidos em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e presença de ureia em diferentes concentrações. (b) Gráficos I_{cat}/I_L versus $t^{1/2}$ obtidos para a concentração 0,15 mol L⁻¹ de ureia.



Fonte: Próprio Autor

A constante de atividade catalítica (k_{cat}) da oxidação de ureia no eletrodo Ni₉₀Ag₁₀/rGO foi calculada utilizando a Equação 11. A partir da inclinação do gráfico I_{cat}/I_L versus $t^{1/2}$ (Figura 25b) na concentração 0,15 mol L⁻¹ de ureia, o valor de k_{cat} calculado foi de $3,10 \times 10^5$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹. Conforme mostrado na Tabela 6, a k_{cat} obtida para o Ni₉₀Ag₁₀/rGO é maior em comparação a alguns catalisadores à base de Ni descritos na literatura.

Tabela 6 – Comparação da constante de velocidade catalítica (k_{cat}) obtida com diferentes eletrodos à base de Ni relatados na literatura para eletrooxidação de ureia.

Eletrodo	k_{cat} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Referência
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	$6,13 \times 10^3$	Wu, Hou (2021)
$\beta \text{ Ni(OH)}_2$	$5,4 \times 10^6$	Singh, Schechter (2018)
NiS_2/rGO	$2,88 \times 10^5$	Wu <i>et al.</i> (2022)
$\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$	$3,10 \times 10^5$	Este trabalho

6. CONCLUSÃO

Eletrocatalisadores de Ni–Ag suportados em óxido de grafeno reduzido foram sintetizadas pelo método de redução química utilizando borohidreto de sódio e sua atividade catalítica para eletrooxidação de etanol, etilenoglicol, glicerol e ureia foi avaliada. Os catalisadores Ni–Ag/rGO apresentaram maior atividade catalítica para a eletrooxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol do que o catalisador $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ em solução alcalina. Dentre as diferentes razões atômicas de Ni:Ag avaliadas, o $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ exibiu a maior atividade eletrocatalítica para oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol, conforme evidenciado pelas maiores densidades de corrente obtidas nos experimentos voltamétricos. Os espectros de impedância eletroquímica mostram valores mais baixos de resistência à transferência de carga para os catalisadores Ni–Ag/rGO, sugerindo que a reação de oxidação do etanol, etilenoglicol e glicerol ocorre mais facilmente para esses catalisadores. Além disso, as curvas cronoamperométricas registradas confirmam a estabilidade dos catalisadores Ni–Ag/rGO durante a oxidação desses álcoois.

Em relação a eletrooxidação da ureia em meio alcalino, os catalisadores $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ag}_{25}/\text{rGO}$ e $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ apresentaram atividades catalíticas aprimoradas em comparação ao $\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$ e Ag/rGO monometálicos. Além disso, a composição $\text{Ni}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{rGO}$ exibe a maior atividade de oxidação da ureia com o menor potencial de início e maior densidade de corrente catalítica. Conforme indicado pelo estudo de cronoamperometria os catalisadores Ni–Ag/rGO apresentam boa estabilidade durante a eletrooxidação da ureia em tempo prolongado. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que os compósitos Ni–Ag/rGO são uma alternativa econômica e promissora como catalisadores para a reação de eletrooxidação de etanol, etilenoglicol, glicerol e ureia.

7. REFERÊNCIAS

ABDELKAREEM, M. A.; SAYED, E. T.; MOHAMED, H. O.; OBAID, M.; REZK, H.; CHAE, K. J. Nonprecious anodic catalysts for low-molecular-hydrocarbon fuel cells: Theoretical consideration and current progress. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 77, p. 100805, 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Dados estatísticos**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-estatisticos>>. Acesso em 16/06/2022.

AN, L.; CHEN, R. Recent progress in alkaline direct ethylene glycol fuel cells for sustainable energy production. **Journal of Power Sources**, v. 329, p. 484-501, 2016.

ANTOLINI, E. Glycerol electro-oxidation in alkaline media and alkaline direct glycerol fuel cells. **Catalysts**, v. 9, n. 12, p. 980, 2019.

BARAKAT, N. A.; MOTLAK, M.; GHOURI, Z. K.; YASIN, A. S.; EL-NEWEHY, M. H.; AL-DEYAB, S. S. Nickel nanoparticles-decorated graphene as highly effective and stable electrocatalyst for urea electrooxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 421, p. 83-91, 2016.

BARBOSA, A. F. B.; OLIVEIRA, V. L.; VAN DRUNEN, J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: Temperature influence and reaction mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 746, p. 31-38, 2015.

BHOWMIK, K.; MUKHERJEE, A.; MISHRA, M. K.; DE, G. Stable Ni nanoparticle–reduced graphene oxide composites for the reduction of highly toxic aqueous Cr(VI) at room temperature. **Langmuir**, v. 30, n. 11, p. 3209-3216, 2014.

BRAUNCHWEIG, B.; HIBBITTS, D.; NEUROCK, M.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. **Catalysis Today**, v. 202, p. 197-209, 2013.

CARDOSO, W. S.; DIAS, V. L.; COSTA, W. M.; DE ARAUJO RODRIGUES, I.; MARQUES, E. P.; SOUSA, A. G.; ZHANG, J. Nickel-dimethylglyoxime complex modified

graphite and carbon paste electrodes: preparation and catalytic activity towards methanol/ethanol oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 1, p. 55-64, 2009.

CHANDEL, M.; MAKKAR, P.; GHOSH, N. N. Ag–Ni nanoparticle anchored reduced graphene oxide nanocomposite as advanced electrode material for supercapacitor application. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 1, n. 7, p. 1215-1224, 2019.

CHANG, S. C.; HO, Y.; WEAVER, M. J. Applications of real-time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum, and nickel in alkaline solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 25, p. 9506-9513, 1991.

CHEMCHOUB, S.; OULARBI, L.; EL ATTAR, A.; YOUNSSI, S. A.; BENTISS, F.; JAMA, C.; EL RHAZI, M. Cost-effective non-noble metal supported on conducting polymer composite such as nickel nanoparticles/polypyrrole as efficient anode electrocatalyst for ethanol oxidation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 250, p. 123009, 2020.

COSTA, W. M.; MARQUES, A. L.; MARQUES, E. P.; BEZERRA, C. W.; SOUSA, E. R.; CARDOSO, W. S.; ZHANG, J. Hydrazine oxidation catalyzed by ruthenium hexacyanoferrate-modified glassy carbon electrode. **Journal of applied electrochemistry**, v. 40, n. 2, p. 375-382, 2010.

DHANDA, R.; KIDWAI, M. Reduced graphene oxide supported $\text{Ag}_x\text{Ni}_{100-x}$ alloy nanoparticles: a highly active and reusable catalyst for the reduction of nitroarenes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 38, p. 19563-19574, 2015.

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

DUAN, D.; WANG, Q.; LIU, H.; YOU, X.; LIU, S.; WANG, Y. Investigation of carbon-supported Ni@Ag core-shell nanoparticles as electrocatalyst for electrooxidation of sodium borohydride. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 10, p. 2699-2711, 2016.

DUAN, J. J.; FENG, J. J.; ZHANG, L.; YUAN, J.; ZHANG, Q. L.; WANG, A. J. Facile one-pot aqueous fabrication of interconnected ultrathin PtPbPd nanowires as advanced

electrocatalysts for ethanol oxidation and oxygen reduction reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 50, p. 27455-27464, 2019.

ESHAGH-NIMVARI, S.; HASSANINEJAD-DARZI, S. K. Synergistic effects of nanozeolite beta-MWCNTs on the electrocatalytic oxidation of ethylene glycol: Experimental design by response surface methodology. **Materials Science and Engineering: B**, v. 268, p. 115125, 2021.

FADZILLAH, D. M.; KAMARUDIN, S. K.; ZAINOODIN, M. A.; MASDAR, M. S. Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: an overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 3031-3054, 2019.

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

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

GENCHI, G.; CAROCCI, A.; LAURIA, G.; SINICROPI, M. S.; CATALANO, A. Nickel: Human health and environmental toxicology. **International journal of environmental research and public health**, v. 17, n. 3, p. 679, 2020.

GUO, F.; YE, K.; CHENG, K.; WANG, G.; CAO, D. Preparation of nickel nanowire arrays electrode for urea electro-oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 562-568, 2015.

HABIBI, B.; DELNAVAZ, N. Electrooxidation of glycerol on nickel and nickel alloy (Ni–Cu and Ni–Co) nanoparticles in alkaline media. **RSC advances**, v. 6, n. 38, p. 31797-31806, 2016.

HASSAN, H. B.; HAMID, Z. A. Electrodeposited Ni–Cr₂O₃ nanocomposite anodes for ethanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 8, p. 5117–5127, 2011.

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

HEFNAWY, M. A.; FADLALLAH, S. A.; EL-SHERIF, R. M.; MEDANY, S. S. Nickel-manganese double hydroxide mixed with reduced graphene oxide electrocatalyst for efficient

ethylene glycol electrooxidation and hydrogen evolution reaction. **Synthetic Metals**, v. 282, p. 116959, 2021.

HOSSEINI, S. R.; GHASEMI, S.; KAMALI-ROUSTA, M.; NABAVI, S. R. Preparation of NiO nanofibers by electrospinning and their application for electro-catalytic oxidation of ethylene glycol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 2, p. 906-913, 2017.

HOUACHE, M. S.; COSSAR, E.; NTAIS, S.; BARANOVA, E. A. Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 310-319, 2018.

HU, X.; ZHU, J.; LI, J.; WU, Q. Urea Electrooxidation: Current Development and Understanding of Ni-Based Catalysts. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 15, p. 3211-3228, 2020.

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

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Key World Energy Statistics 2021**, 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>, acesso em 01/06/2022.

JIN, C.; ZHU, J.; DONG, R.; HUO, Q. Improved activity and different performances of reduced graphene oxide-supported Pt nanoparticles modified with a small amount of Au in the electrooxidation of ethylene glycol and glycerol. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 829-834, 2016.

JIN, G. P.; BARON, R.; REES, N. V.; XIAO, L.; COMPTON, R. G. Magnetically moveable bimetallic (nickel/silver) nanoparticle/carbon nanotube composites for methanol oxidation. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 107-111, 2009.

KAKAEI, K.; MARZANG, K. One-Step synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide with NiCo nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 462, p. 148-153, 2016.

KARIM-NEZHAD, G.; PASHAZADEH, S.; PASHAZADEH, A. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol by carbon ceramic electrode modified with Ni/Al LDH nanoparticles. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 11-12, p. 1809-1816, 2012.

KUMAR, M.; DEKA, S. Multiply twinned AgNi alloy nanoparticles as highly active catalyst for multiple reduction and degradation reactions. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 18, p. 16071-16081, 2014.

LI, D. N.; HE, Y. M.; FENG, J. J.; ZHANG, Q. L.; ZHANG, L.; WU, L.; WANG, A. J. Facile synthesis of prickly platinum-palladium core-shell nanocrystals and their boosted electrocatalytic activity towards polyhydric alcohols oxidation and hydrogen evolution. **Journal of colloid and interface science**, v. 516, p. 476-483, 2018.

LI, J.; ZHANG, J.; YANG, J. H. Research progress and applications of nickel-based catalysts for electrooxidation of urea. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 7693-7712, 2021.

LI, W.; OUYANG, R.; ZHANG, W.; ZHOU, S.; YANG, Y.; JI, Y.; MIAO, Y. Single walled carbon nanotube sandwiched Ni-Ag hybrid nanoparticle layers for the extraordinary electrocatalysis toward glucose oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 188, p. 197-209, 2016.

LIN, Q.; WEI, Y.; LIU, W.; YU, Y.; HU, J. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol and glycerol on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode. **International journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 2, p. 1403-1411, 2017.

LIU, B.; CHIA, Z. W.; LEE, Z. Y.; CHENG, C. H.; LEE, J. Y.; LIU, Z. L. The importance of water in the polyol synthesis of carbon supported platinum-tin oxide catalysts for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 206, p. 97-102, 2012.

LUO, H.; JI, X.; CHENG, S. Investigation into the electrochemical behaviour of silver in alkaline solution and the influence of Au-decoration using operando Raman spectroscopy. **RSC Advances**, v. 10, p. 8453-8459, 2020.

LUONG, Q. T.; KANG, S. Y.; LEE, D.; SONG, J.; KARUPPANNAN, M.; CHO, Y. H.; KWON, O. J. An effective strategy for preparing nickel nanoparticles encapsulated in polymer matrix-derived carbon shell with high catalytic activity and long-term durability toward urea electro-oxidation. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 5, n. 12, p. 4626-4633, 2021.

MA, Y.; MA, C.; WANG, Y.; WANG, K. Advanced Nickel-Based Catalysts for Urea Oxidation Reaction: Challenges and Developments. **Catalysts**, v. 12, n. 3, p. 337, 2022.

MARINHO, V. L.; POCRIFKA, L. A.; PASSOS, R. R. Electrochemical study of PtRh/C and PtRhNi/C electrocatalysts for ethylene glycol oxidation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 5, p. 1517-1524, 2018.

MEHL, H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid–liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates. **Journal of colloid and interface science**, v. 438, p. 29-38, 2015.

MIRZAEI, P.; BASTIDE, S.; DASSY, A.; BENSIMON, R.; BOURGON, J.; AGHAJANI, A.; CACHET-VIVIER, C. Electrochemical oxidation of urea on nickel-rhodium nanoparticles/carbon composites. **Electrochimica Acta**, v. 297, p. 715-724, 2019.

MONYONCHO, E. A.; WOO, T. K.; BARANOVA, E. A. Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells, in **Electrochemistry: Volume 15**, 2018. pp. 1-57.

MUSA, S. D.; ZHONGHUA, T.; IBRAHIM, A. O.; HABIB, M. China's energy status: a critical look at fossils and renewable options. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 2281-2290, 2018.

NACEF, M.; CHELAGHMIA, M. L.; KHELIFI, O.; PONTIÉ, M.; DJELAIBIA, M.; GUERFA, R.; AFFOUNE, A. M. Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electrooxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 75, p. 37670-37678, 2021.

NANDA, M. R.; ZHANG, Y.; YUAN, Z.; QIN, W.; GHAZIASKAR, H. S.; XU, C. C. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 56, p. 1022-1031, 2016.

OJANI, R.; RAOOF, J. B.; FATHI, S. Poly (o-aminophenol) film prepared in the presence of sodium dodecyl sulfate: Application for nickel ion dispersion and the electrocatalytic oxidation of methanol and ethylene glycol. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2190-2196, 2009.

OJANI, R.; RAOOF, J. B.; GOLI, M.; ALINEZHAD, A. High electrocatalysis of ethylene glycol oxidation based on nickel particles electrodeposited into poly (m-toluidine)/Triton X-100 composite. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 9, p. 927-937, 2013.

OJANI, R.; RAOOF, J. B.; RAHEMI, V. Evaluation of sodium dodecyl sulfate effect on electrocatalytic properties of poly (4-aminoacetanilide)/nickel modified carbon paste electrode

as an efficient electrode toward oxidation of ethylene glycol. **International journal of hydrogen energy**, v. 36, n. 20, p. 13288-13294, 2011.

OLIVEIRA, V. L.; MORAIS, C.; SERVAT, K.; NAPPORN, T. W.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B. Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 255-262, 2014.

PERIYASAMY, S.; SUBRAMANIAN, P.; LEVI, E.; AURBACH, D.; GEDANKEN, A.; SCHECHTER, A. Exceptionally active and stable spinel nickel manganese oxide electrocatalysts for urea oxidation reaction. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 19, p. 12176-12185, 2016.

REN, S.; RONG, P.; YU, Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 11940-11955, 2018.

ŞAHİN, E. A.; SOLMAZ, R. Methanol electrooxidation activity of binary CoAg electrocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 60, p. 35013-35022, 2020.

SANTHI, K.; THIRUMAL, E.; KARTHICK, S. N.; KIM, H. J.; NIDHIN, M.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Synthesis, structure stability and magnetic properties of nanocrystalline Ag–Ni alloy. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 5, p. 1-12, 2012.

SAYED, E. T.; EISA, T.; MOHAMED, H. O.; ABDELKAREEM, M. A.; ALLAGUI, A.; ALAWADHI, H.; CHAE, K. J. Direct urea fuel cells: Challenges and opportunities. **Journal of Power Sources**, v. 417, p. 159-175, 2019.

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: **Kolloidchemie Ein Lehrbuch**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1912. p. 387-409.

SHEN, J.; LI, T.; LONG, Y.; SHI, M.; LI, N.; YE, M. One-step solid state preparation of reduced graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 6, p. 2134-2140, 2012.

SHEN, S.; GUO, Y.; LUO, L.; LI, F.; LI, L.; WEI, G.; ZHANG, J. Comprehensive analysis on the highly active and stable PdAu/C electrocatalyst for ethanol oxidation reaction in alkaline media. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 3, p. 1604-1611, 2018.

SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC advances**, v. 6, n. 69, p. 64993-65011, 2016.

SINGH, R. K.; SCHECHTER, A. Electrochemical investigation of urea oxidation reaction on β Ni(OH)₂ and Ni/Ni(OH)₂. **Electrochimica Acta**, v. 278, p. 405-411, 2018.

SINGH, R. K.; SUBRAMANIAN, P.; SCHECHTER, A. Enhanced urea activity of oxidation on nickel-deposited tin dendrites. **ChemElectroChem**, v. 4, n. 5, p. 1037-1043, 2017.

STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145-154, 2014.

SUÁREZ, D.; DÍAZ, N.; MERZ, K. M. Ureases: quantum chemical calculations on cluster models. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 50, p. 15324-15337, 2003.

TANISELASS, S.; ARSHAD, M. M.; GOPINATH, S. C. Graphene-based electrochemical biosensors for monitoring noncommunicable disease biomarkers. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 130, p. 276-292, 2019.

TARCAN, R.; TODOR-BOER, O.; PETROVAI, I.; LEORDEAN, C.; ASTILEAN, S.; BOTIZ, I. Reduced graphene oxide today. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 4, p. 1198-1224, 2020.

TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Pure and applied chemistry**, v. 63, n. 5, p. 711-734, 1991.

ULAS, B.; CAGLAR, A.; KIVRAK, A.; KIVRAK, H. Atomic molar ratio optimization of carbon nanotube supported PdAuCo catalysts for ethylene glycol and methanol electrooxidation in alkaline media. **Chemical Papers**, v. 73, n. 2, p. 425-434, 2019.

URBAŃCZYK, E.; SOWA, M.; SIMKA, W. Urea removal from aqueous solutions—a review. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, n. 10, p. 1011-1029, 2016.

VYAS, A. N.; SARATALE, G. D.; SARTALE, S. D. Recent developments in nickel based electrocatalysts for ethanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 10, p. 5928-5947, 2020.

WANG, H.; CAO, Y.; LI, J.; YU, J.; GAO, H.; ZHAO, Y.; LI, G. Preparation of Ni/NiO-C catalyst with NiO crystal: catalytic performance and mechanism for ethanol oxidation in alkaline solution. **Ionics**, v. 24, n. 9, p. 2745-2752, 2018.

WANG, L.; DU, T.; CHENG, J.; XIE, X.; YANG, B.; LI, M. Enhanced activity of urea electrooxidation on nickel catalysts supported on tungsten carbides/carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, v. 280, p. 550-554, 2015.

WANG, L.; MENG, H.; SHEN, P. K.; BIANCHINI, C.; VIZZA, F.; WEI, Z. In situ FTIR spectroelectrochemical study on the mechanism of ethylene glycol electrocatalytic oxidation at a Pd electrode. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 7, p. 2667-2673, 2011.

WANG, Q.; PLYLAHAN, N.; SHELKE, M. V.; DEVARAPALLI, R. R.; LI, M.; SUBRAMANIAN, P.; SZUNERITS, S. Nanodiamond particles/reduced graphene oxide composites as efficient supercapacitor electrodes. **Carbon**, v. 68, p. 175-184, 2014.

WANG, Q. X.; YUAN, M. T.; SHEN, H. Y.; ZHANG, H. Y.; CHEN, X.; XU, Y.; WANG, J. Fabrication of polyaniline-supported bimetal AgNi nanoparticles and the enhanced performance towards formate oxidation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 25, p. 1197-1205, 2021.

WANG, Y.; LIU, G. Reduced graphene oxide supported nickel tungstate nano-composite electrocatalyst for anodic urea oxidation reaction in direct urea fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 58, p. 33500-33511, 2020.

WU, T. H.; HOU, B. W. Superior catalytic activity of α -Ni(OH)₂ for urea electrolysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 11, n. 12, p. 4294-4300, 2021.

WU, T. H.; ZHAN, J. J.; HOU, B. W.; QIU, Z. T. One-step synthesis of NiS₂/rGO composite for efficient electrocatalytic urea oxidation. **MRS Energy & Sustainability**, p. 1-8, 2022.

XIE, S. W.; CHEN, S.; LIU, Z. Q.; XU, C. W. Comparison of alcohol electrooxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 882-888, 2011.

XU, L.; WANG, Z.; CHEN, X.; QU, Z.; LI, F.; YANG, W. Ultrathin layered double hydroxide nanosheets with Ni (III) active species obtained by exfoliation for highly efficient ethanol electrooxidation. **Electrochimica acta**, v. 260, p. 898-904, 2018.

YAN, S.; SUN, D.; TAN, Y.; XING, X.; YU, H.; WU, Z. Synthesis and formation mechanism of Ag–Ni alloy nanoparticles at room temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 98, p. 107-114, 2016.

YE, K.; ZHANG, D.; GUO, F.; CHENG, K.; WANG, G.; CAO, D. Highly porous nickel@carbon sponge as a novel type of three-dimensional anode with low cost for high catalytic performance of urea electro-oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 283, p. 408-415, 2015.

YI, Q.; LI, L.; YU, W.; LIU, X.; ZHOU, Z.; NIE, H. Novel nanoporous binary Ag-Ni electrocatalysts for hydrazine oxidation. **Rare Metals**, v. 29, n. 1, p. 26-31, 2010.

YU, Y.; CHENG, Y.; GUO, M.; LI, C.; HU, J. Ag nanoparticles supported on nickel foam: a flexible 3D electrode for methanol electrocatalytic oxidation. **RSC advances**, v. 7, n. 63, p. 39539-39545, 2017.

YU, Y.; ZHAI, M.; HU, J. Electrocatalytic oxidation of ethanol and ethylene glycol on bimetallic Ni and Ti nanoparticle-modified indium tin oxide electrode in alkaline solution. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 29, n. 5, p. 511-516, 2019.

YUE, H.; ZHAO, Y.; MA, X.; GONG, J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 4218-4244, 2012.

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

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

ZHOU, Y.; XIE, C.; SU, L.; HAN, X. Study of the risks of the graphene oxide preparation process by reaction calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, n. 1, p. 101-112, 2020.

ZHU, X.; DOU, X.; DAI, J.; AN, X.; GUO, Y.; ZHANG, L.; XIE, Y. Metallic nickel hydroxide nanosheets give superior electrocatalytic oxidation of urea for fuel cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 40, p. 12465-12469, 2016.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORADO

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

1. **SANTOS, J. R. N.**; ALVES, I. C. B.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. Eletrooxidação de ureia sobre catalisadores de Ni e Ag suportados em óxido de grafeno reduzido. In: Workshop da Rede Bionorte & Semana do Químico 2022, 6, 2022, Macapá – AP.
2. **ALVES, I. C. B.**; **SANTOS, J. R. N.**; MARQUES, E. P.; BELUOMINI, M. A.; STRADIOTTO, N. R.; MARQUES, A. L. B. Determinação eletroquímica de benzeno com um sensor à base de nanopartículas AuNP ancoradas em óxido de grafeno reduzido. In: Workshop da Rede Bionorte & Semana do Químico 2022, 6, 2022, Macapá – AP.
3. OLIVEIRA, E. S.; **SANTOS, J. R. N.**; GARCIA, M. A. S.; TANAKA, A. A.; PEREIRA, F. S. Síntese, caracterização e comportamento eletrocatalítico de óxido de grafeno reduzido (rGO) para a reação de redução de oxigênio (RRO). In: Congresso Online Nacional de Química, 4, 2022. Disponível em: <https://eventos.congresse.me/condequi/resumos/22529.pdf>.
4. OLIVEIRA, E. S.; MARQUES, A. L. B.; **SANTOS, J. R. N.**; MARQUES, E. P.; SOUSA, J. K. C. Análise simultânea de *p*-benzoquinona e resorcinol em amostras de postos de combustíveis com um sensor eletroquímico à base de óxido de grafeno reduzido. In: Congresso Brasileiro de Química, 60, 2021. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2021/trabalhos/5/24158-20197.html>.
5. **SANTOS, J. R. N.**; ALVES, I. C. B.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. Oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol catalisadas por Ni-Ag suportados em óxido de grafeno reduzido. Uma atualização do estudo. In: Congresso Brasileiro de Química, 60, 2021. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2021/trabalhos/3/24183-28903.html>.
6. ALVES, I. C. B.; **SANTOS, J. R. N.**; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. Catalisador à base de óxido de manganês (MnO₂) para oxidação eletroquímica de benzeno. In: Congresso Brasileiro de Química, 60, 2021. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2021/trabalhos/3/24186-28903.html>.
7. LIMA, R. S.; CASTRO, M. G.; **SANTOS, J. R. N.**; SOUSA, J. K. C. Desenvolvimento de um sensor eletroquímico para fins de identificação de HPAs em amostras de frutas regionais. In: Anais do Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia. Anais...Diamantina (MG) UFVJM, 2021. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/cobicet/381848-DESENVOLVIMENTO-DE-UM->

SENSOR-ELETROQUIMICO-PARA-FINS-DE-IDENTIFICACAO-DE-HPAS-EM-AMOSTRAS-DE-FRUTAS-REGIONAIS>.

8. PINHEIRO, H. A.; SAWCZUK, R. B. S.; MARQUES, A. L. B.; ALVES, I. C. B.; FERREIRA, A. M.; OLIVEIRA, E. S.; **SANTOS, J. R. N.**; DIAS, L. C. Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e nanopartículas de óxido de ferro para a determinação de BTX em amostras de solo e águas subterrâneas. In: Congresso de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia e IV Workshop de Integração ICTs & Empresas - Bionorte, 1, 2019, Manaus – AM.
9. SAWCZUK, R. B. S.; PINHEIRO, H. A.; MARQUES, A. L. B.; ALVES, I. C. B.; FERREIRA, A. M.; OLIVEIRA, E. S.; **SANTOS, J. R. N.**; VIEGAS, H. D. C. Sensor eletroquímico para análise de benzoquinona e catecol, em águas subterrâneas coletadas de postos de revenda de combustíveis na cidade de São Luís – MA. In: Congresso de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia e IV Workshop de Integração ICTs & Empresas - Bionorte, 1, 2019, Manaus – AM.
10. **SANTOS, J. R. N.**; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; PINHEIRO, H. A.; SAWCZUK, R. B. S.; DIAS, L. C. Catalisadores Ni-Ag suportados em óxido de grafeno reduzido para a eletro-oxidação de etanol, glicerol e etilenoglicol em meio alcalino. IV Escola de Química PPGQuim/UFMA. São Luís - MA, 2019.
11. CASTRO, M. G.; **SANTOS, J. R. N.**; MARQUES, A. I. B.; MARQUES, E. P. Estudo de nanopartículas metálicas aplicadas como catalisador para eletro-oxidação de ácido fórmico. IV Escola de Química PPGQuim/UFMA. São Luís - MA, 2019.
12. VIÉGAS, D. S. S.; SILVA, D. S.; BRAGA, I. C.; COSTA, E. P.; SILVA, L. M. S.; FERREIRA, A. P.; **SANTOS, J. R. N.**; RODRIGUES, I. A.; MARQUES, E. P.; MARQUES, A. L. B. Atividade eletrocatalítica de hexacianoferrato de níquel para reação de oxidação de glicerol. In: Congresso Brasileiro de Química, 58, 2018. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2018/trabalhos/3/1888-26773.html>.
13. ALVES, I. C. B.; **SANTOS, J. R. N.**; VIÉGAS, D. S. S.; PINHEIRO, H. A.; MARQUES, E. P.; SOARES, B. I. C. F.; COSTA, W. M.; MARQUES, A. L. B. Estudo comparativo da atividade eletrocatalítica da redução de oxigênio por nanopartículas de óxidos metálicos (Fe_2O_3 e CO_3O_4) em meio ácido. In: Congresso Brasileiro de Química, 58, 2018. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2018/trabalhos/3/1888-26773.html>.

ARTIGOS EM PERIÓDICOS CIENTÍFICOS

Artigos da Tese

1. **SANTOS, J. R. N.**; ALVES, I. C. B.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. Ni–Ag Supported on Reduced Graphene Oxide as Efficient Electrocatalyst for Alcohol Oxidation Reactions. *Electrocatalysis*, p. 1-18, 2022.
2. **SANTOS, J. R. N.**; ALVES, I. C. B.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. Bibliometric analysis of global research progress on electrochemical degradation of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-13, 2022.

Outros artigos

3. ALMEIDA, J. M. S.; RIBEIRO, A. B. P.; TOLOZA, CARLOS A. T.; ALVES, I. C. B.; **SANTOS, J. R. N.**; DE AZEVEDO, L. C. M.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES, A. L. B. Simple voltammetric determination of iron in ethanol and biodiesel using a bismuth film coated glassy carbon electrode. *Analytical Letters*, v. 55, p. 2325-2346, 2022.
4. SAWCZUK, R. B.; PINHEIRO, H. A.; **SANTOS, J. R. N.**; ALVES, I. C.; VIEGAS, H. D.; LACERDA, C. A.; SOUSA, J. K. C.; MARQUES, A. L. A sensitive electrochemical nanosensor based on iron oxide nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes for simultaneous determination of benzoquinone and catechol in groundwater. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, p. 1-18, 2021.
5. **SANTOS, J. R. N.**; VIÉGAS, D. S.; ALVES, I. C. B.; RABELO, A. D.; COSTA, W. M.; MARQUES, E. P.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; MARQUES, A. L. Reduced graphene oxide-supported nickel(II)-Bis (1, 10-Phenanthroline) complex as a highly active electrocatalyst for ethanol oxidation reaction. *Electrocatalysis*, v. 10, p. 560-572, 2019.
6. ALVES, I. C. B.; **SANTOS, J. R. N.**; VIÉGAS, D. S.; MARQUES, E. P.; LACERDA, C. A.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; MARQUES, A. L. Nanoparticles of Fe₂O₃ and Co₃O₄ as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid medium. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, p. 2681-2691, 2019.



Ni–Ag Supported on Reduced Graphene Oxide as Efficient Electrocatalyst for Alcohol Oxidation Reactions

José Ribamar Nascimento dos Santos^{1,2} · Ismael Carlos Braga Alves^{1,3} · Aldaléa Lopes Brandes Marques^{1,3} · Edmar Pereira Marques^{1,2}

Accepted: 8 June 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

Abstract

Ni–Ag alloys supported on reduced graphene oxide (rGO) were investigated as electrocatalysts for the oxidation of ethanol, ethylene glycol, and glycerol. $\text{Ni}_X\text{Ag}_{100-X}/\text{rGO}$ catalysts ($X=0, 50, 66, 75$, and 100) were prepared by the chemical reduction method, using sodium borohydride (NaBH_4) as a reducing agent. The experimental results showed that the Ni–Ag alloys supported on rGO presented a better electrocatalytic activity compared to monometallic $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$. Furthermore, the highest catalytic activity among the synthesized materials was observed for the $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ ratio, which presented the highest peak current densities associated with the electrooxidation of ethanol (43.3 mA cm^{-2}), ethylene glycol (60.6 mA cm^{-2}), and glycerol (62.9 mA cm^{-2}). The obtained values were, respectively, 1.7, 1.8, and 1.5 times higher compared to $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$. The recorded chronoamperometric curves confirm the stability of the catalyst. The catalytic rate constants of $\text{Ni}_{66}\text{Ag}_{34}/\text{rGO}$ were calculated for ethanol ($8.84 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ethylene glycol ($1.43 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), and glycerol ($1.0 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Keywords Nickel · Silver · Reduced graphene oxide · Composite materials · Electrocatalysis · Alcohol oxidation

Introduction

To circumvent the serious environmental problems caused by the use of fossil fuels, the development of alternative energy sources is demanded by society [1]. In this context, direct alcohol fuel cells (DAFCs) have been identified as a promising technology for energy generation renewable with low environmental impact [2]. The great interest in DAFCs is justified by their compact configuration, instantaneous recharge, and ease of storage and transport of fuels [3]. Among all alcohols, methanol has been used extensively for

applications in fuel cells [4]; however, methanol is volatile and relatively toxic, in addition to suffering from a crossover problem, which reduces the efficiency of the fuel cell [5]. In this way, longer chain alcohols such as ethanol (EtOH), ethylene glycol (EG), and glycerol (Gly) that have lower toxicity, low fuel crossing, and high energy density are appointed as good choices to replace methanol in DAFCs [6–8]. On the other hand, there are still operational obstacles to be resolved to enable the large-scale application of DAFCs. One of the critical issues is the development of highly efficient and stable electrocatalysts for the oxidation reaction of alcohols [6, 9, 10]. The anodic catalysts used are generally composed of noble metals, mainly platinum. However, Pt has limited reserves, high cost, and suffers from carbon monoxide poisoning and other intermediates formed during the oxidation of alcohols [11, 12]. To overcome these issues, alternative catalysts based on lower-cost metals such as Ni, CO, Fe, Cu, Ag, etc. have been proposed for the electrooxidation of alcohols [13–16].

Nickel is considered an important candidate to be used for the electrooxidation of alcohols due to its excellent electrocatalytic activity in an alkaline medium and low cost [17]. Several studies have demonstrated the electrooxidation of

✉ Aldaléa Lopes Brandes Marques
aldalea.brandes@ufma.br

¹ Postgraduate Program in Biodiversity and Biotechnology of the Legal Amazon (BIONORTE), Federal University of Maranhão (UFMA), São Luís, MA, Brazil

² Department of Chemistry, (NEPE: LPQA & LAPQAP), Federal University of Maranhão (UFMA), São Luís, MA, Brazil

³ Department of Chemical Technology, (NEPE: LPQA & LAPQAP), Federal University of Maranhão (UFMA), São Luís, MA, Brazil



Bibliometric analysis of global research progress on electrochemical degradation of organic pollutants

José Ribamar Nascimento Dos Santos^{1,2} · Ismael Carlos Braga Alves^{1,3} · Aldaléa Lopes Brandes Marques^{1,3} · Edmar Pereira Marques^{1,2}

Received: 23 September 2021 / Accepted: 26 February 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

Abstract

As a result of anthropogenic action, an increasing amount of toxic organic compounds has been released into the environment. These pollutants have adverse effects on human health and wildlife, which has motivated the development of different types of technologies for the treatment of effluents and contaminated environments. The electrochemical degradation of organic pollutants has attracted the interest of research centers around the world for its environmental compatibility, high efficiency, and affordable cost. In the present study, a bibliometric analysis was performed using the Web of Science database in order to assess the progress of publications related to electrochemical degradation of organic pollutants between the years 2001 and 2021. The data retrieved showed a significant increase in publications related to the topic in the last 20 years. *Electrochimica Acta* was the magazine responsible for the largest number of publications (291, 6.52%). The studies mainly included the areas of engineering, chemistry, and environmental science ecology. China with a total of 1472 (32.96%) publications dominated research in this area, followed by Spain (436, 9.76%) and Brazil (345, 7.72%). The institutions with the highest number of contributions were the University of Barcelona and the Chinese Academy of Sciences, and the most productive authors were Brillas E. and Oturan M. A. The results of this study provide important references and information on possible research directions for future investigations on electrochemical degradation of organic pollutants.

Keywords Electrochemical oxidation · Organic contaminants · Electrode materials · Bibliometric study · Scientific production · Environment pollution

Introduction

The expansion of industry and agricultural production, together with the accelerated population growth, led the world to a critical scenario regarding the presence of organic pollutants in the environment. These contaminants include

pesticides, pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors, dyes, aromatic, phenolic compounds (Lu and Astruc 2020), flame retardants, perfluoroalkyl substances, and phthalates (Haines et al. 2017). Many of these substances represent a risk to ecosystems and human health due to their high toxicity (Alharbi et al. 2018). Thus, the development of efficient and economically viable technologies for the degradation of these pollutants becomes urgent.

Recently, many efforts have been made to develop technologies for removing organic pollutants. The techniques commonly employed involve physical adsorption (Zhang et al. 2021), biological degradation (Cheng et al. 2021), photocatalysis (Matora et al. 2021), and advanced oxidation processes (Ma et al. 2021). Among these techniques, electrochemical oxidation has stood out for its environmental compatibility, high efficiency, affordable cost, simple automation, and ability to degrade a wide variety of pollutants (Clematis and Panizza 2021; Jiang et al. 2021).

Responsible Editor: Philippe Garrigues.

✉ Aldaléa Lopes Brandes Marques
aldalea.brandes@ufma.br

¹ Postgraduate Program in Biodiversity and Biotechnology of the Legal Amazon (BIONORTE), Federal University of Maranhão (UFMA), São Luís, MA, Brazil

² Department of Chemistry, NEPE: LPQA & LAPQAP, Federal University of Maranhão (UFMA), São Luís, MA, Brazil

³ Department of Chemical Technology, NEPE: LPQA & LAPQAP, Federal University of Maranhão (UFMA), São Luís, MA, Brazil