



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

**FOTOELECTROCATALISADORES DE Ni/Nb₂O₅-GRAFENO
PARA OXIDAÇÃO DE GLICEROL EM MEIO ALCALINO**

BRUNO VIEIRA COSTA

Florianópolis
Dezembro/2025

Bruno Vieira Costa

**FOTOELETROCATALISADORES DE Ni/Nb₂O₅-GRAFENO PARA
OXIDAÇÃO DE GLICEROL EM MEIO ALCALINO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Daniela Zambelli Mezalira

Lízia Alana Xavier Bulin

Florianópolis
Dezembro/2025

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à minha família, em especial meus pais e meus avós pelo amor incondicional, pela educação que sempre me proporcionaram e pelo apoio em cada etapa da minha trajetória acadêmica e pessoal. Sem vocês, nada disso seria possível.

Ao amor da minha vida, Rafael, por ter me apoiado nos momentos difíceis, por acreditar em mim quando eu mesmo duvidava e por não ter me deixado desistir. Sua presença e incentivo foram fundamentais para que eu chegasse até aqui.

À minha orientadora, Profa. Daniela, por ter sido a melhor orientadora que eu poderia ter. Agradeço profundamente pela dedicação, paciência, disponibilidade e por todas as orientações que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. Seu profissionalismo e incentivo constante tornaram esta caminhada mais leve e enriquecedora.

À minha coorientadora, Lízia, por toda paciência, apoio e compreensão. Por ter aguentado meus surtos durante esse processo. Sua orientação cuidadosa e seus conselhos fizeram mais diferença do que posso expressar.

Ao LaSINC, meu grupo de pesquisa, por terem me acolhido, pelo ambiente colaborativo e por todas as contribuições científicas e técnicas que enriqueceram esta experiência. Sou grato aos colegas e membros do laboratório pelo apoio, pelas discussões produtivas e pela troca de conhecimentos.

Aos meus amigos Gabriely, Maria Cláudia, Ana Rebeca, Brenda, Gabriela, Larissa e Luísa, pela amizade que iluminou meus dias mais cansativos e me deu força quando eu já não tinha mais. Obrigado por cada palavra de apoio, cada abraço, cada risada e por estarem ao meu lado mesmo nos momentos em que tudo parecia difícil demais. Em especial, à Manuela, minha parceira de crime, cuja amizade marcou minha vida de um jeito que levarei comigo para sempre. Das coisas que aprendi com você, levarei muitas para a vida. Você estará sempre comigo, como a marca de uma mão no meu coração. E agora, seja lá como as nossas histórias terminem, eu sei que você reescreveu a minha, simplesmente por ter sido minha amiga.

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

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

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO DA LITERATURA	14
	2.1 O GLICEROL E SUAS POTENCIAIS APLICAÇÕES	14
	2.2 O NÍQUEL COMO CATALISADOR	16
	2.3 O GRAFENO COMO SUPORTE CATALÍTICO	18
	2.4 O Nb ₂ O ₅ COMO SUPORTE FOTOELECTROCATALÍTICO	19
3	OBJETIVOS	22
	3.1 OBJETIVO GERAL	22
	3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
	4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS	23
	4.2 PREPARO DE SUPORTES CATALÍTICOS	24
	4.3 SÍNTESE DOS FOTOELECTROCATALISADORES À BASE DE NÍQUEL	24
	4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	25
	4.5 CARACTERIZAÇÕES FOTOELECTROQUÍMICAS	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
	5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS	30
	5.1.1 Análise termogravimétrica	30
	5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão	32
	5.1.3 Espectrometria de refletância difusa	36
	5.1.4 Espectroscopia Raman	37
	5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	40
	5.2 ESTUDOS FOTOELECTROQUÍMICOS	42
	5.2.1 Ativação eletroquímica dos catalisadores	42
	5.2.2 Variação da concentração de GLY no eletrólito.....	44
	5.2.3 Desempenho dos catalisadores na fotoeletro-oxidação do GLY	45
	5.2.4 Estabilidade fotoeletroquímica dos catalisadores.....	48
	5.2.5 Desempenho fotoeletroquímico em glicerol bruto	51
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação do potencial termodinâmico de equilíbrio em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) para as reações de oxidação de etilenoglicol (EGOR), oxidação de etanol (EOR), oxidação derivadas de biomassa, oxidação de iodeto (IOR), oxidação do glicerol (GOR), oxidação de metanol (MOR) e liberação de oxigênio (OER).....	12
Figura 2 – Estrutura molecular do GLY	14
Figura 3 – Principais intermediários eletroquímicos identificados durante a GEOR..	15
Figura 4 – Representação esquemática do processo de fotoeletrocatalise	21
Figura 5 – Representação esquemática do preparo do suporte catalítico Nb ₂ O ₅ -Gr	24
Figura 6 – Síntese polioliol dos fotoeletrocatalisadores a base de níquel.....	25
Figura 7 – Representação esquemática do sistema fotoeletroquímico utilizado para as medidas	28
Figura 8 – (A) Curvas de TGA das amostras: Gr (linha marrom), Nb ₂ O ₅ (linha azul), Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) (linha verde), Ni/Gr (linha preta), Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) (linha laranja). (B) Curvas DTG dos respectivos materiais.	30
Figura 9 – Imagens obtidas por TEM para o Gr nas escalas (A) 200 e (B) 500 nm ..	32
Figura 10 – Micrografias de TEM para o Nb ₂ O ₅ nas escalas (A) 200 e (B) 500 nm ..	33
Figura 11 – Imagens de TEM para o Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) nas escalas (A) 200 e (B) 500 nm.....	34
Figura 12 – Imagens obtidas por TEM para o Ni/Gr nas escalas (A) 200 e (B) 500 nm	34
Figura 13 – Imagens de TEM para o Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) nas escalas (A) 200 e (B) 500 nm.....	35
Figura 14 – Extrapolação da região linear de $(\alpha h\nu)^2$ em função de E _g para os materiais Nb ₂ O ₅ puro, Nb ₂ O ₅ -Gr (25%), Nb ₂ O ₅ -Gr (50%) e Nb ₂ O ₅ -Gr (75%).....	36
Figura 15 – Espectros de Raman para os suportes catalíticos Nb ₂ O ₅ (linha azul escuro), Nb ₂ O ₅ -Gr (75%) (linha vermelha), Nb ₂ O ₅ -Gr (50%) (linha amarela), Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) (linha verde) e Gr (linha marrom).....	38
Figura 16 – Espectros Raman para os catalisadores Ni/Gr (linha preta) e Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) (linha laranja)	39
Figura 17 – Espectro de FTIR para os catalisadores Ni/Gr (linha preta) e Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) (linha laranja)	41

Figura 18 – Voltamogramas obtidos durante a ativação dos eletrodos modificados com os catalisadores (A) Ni/Gr 25º ciclo sem luz (linha preta tracejada) e 26º ciclo com luz (linha preta contínua); e (B) Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) 25º ciclo sem luz (linha laranja tracejada) e 26º ciclo com luz (linha laranja contínua) em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹	42
Figura 19 – Voltamogramas de GEOR (100º ciclo) na ausência de luz com os catalisadores (A) Ni/Gr (linha preta) e (B) Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) (linha laranja). Para GLY 0,1 mol L ⁻¹ (linha contínua), GLY 0,5 mol L ⁻¹ (linha tracejada) e GLY 1,0 mol L ⁻¹ (linha pontilhada).....	44
Figura 20 – Voltamogramas de CV da GEOR (100º ciclo) em KOH 1,0 mol L ⁻¹ e GLY 0,1 mol L ⁻¹ na presença (linha contínua) e ausência de luz (linha pontilhada) para os materiais Ni/Gr (linha preta), Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) (linha laranja), Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) (linha verde), Gr (linha marrom) e GCE (linha azul).....	46
Figura 21 – Voltamogramas da GEOR (100º ciclo) em KOH 1,0 mol L ⁻¹ e GLY 0,1 mol L ⁻¹ na presença (linha contínua) e ausência de luz (linha tracejada) para os catalisadores Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%) (linha laranja), Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (50%) (linha azul) e Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (75%) linha amarela).....	47
Figura 22 – Voltamogramas da GEOR em KOH 1,0 mol L ⁻¹ e GLY 0,1 mol L ⁻¹ durante 2000 ciclos para (A) Ni/Gr na ausência de luz, (B) Ni/Gr na presença de luz, (C) Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr na ausência de luz e (D) Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr na presença de luz.	49
Figura 23 – Curvas cronoamperométricas da eletro-oxidação do GLY 0,1 mol L ⁻¹ em KOH 1,0 mol L ⁻¹ no potencial fixo de oxidação do GLY na presença (linha contínua) e ausência de luz (linha tracejada) para (A) Ni/Gr (linha preta) e (B) Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (linha laranja)	50
Figura 24 – Voltamogramas de CV da GEOR (100º ciclo) em eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹ e GLY bruto (OLFAR) 0,1 mol L ⁻¹ na presença (linha contínua) e ausência de luz (linha tracejada) par aos materiais Ni/Gr (linha preta) e Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (linha laranja)	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico-químicas e composição da glicerina bruta	23
Tabela 2 – Percentuais de Ni obtidos por AAS nos catalisadores.....	36
Tabela 3 – Massas residuais das curvas de TGA dos materiais	31
Tabela 4– Valores de band gap calculados para os materiais Nb ₂ O ₅ puro, Nb ₂ O ₅ -Gr (25%), Nb ₂ O ₅ -Gr (50%) e Nb ₂ O ₅ -Gr (75%)	36
Tabela 5 – Razões I _D /I _G para os suportes catalíticos	38
Tabela 6 – Razões I _D /I _G para os catalisadores.....	40
Tabela 7 – Dados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas de oxidação e redução dos catalisadores em solução de KOH 1,0 mol L ⁻¹	43
Tabela 8 – ECSA calculada a partir do 50º ciclo de CV para os catalisadores Ni/Gr e Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%)	44

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectroscopia de absorção atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>
ATR	Reflectância total atenuada, do inglês <i>Attenuated Total Reflectance</i>
CA	Cronoamperometria, do inglês <i>Chronoamperometry</i>
CB	Banda de condução, do inglês <i>conduction band</i>
CV	Voltametria cíclica, do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i>
DRS	Espectroscopia de refletância difusa, do inglês <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>
DTG	Derivada termogravimétrica, do inglês <i>Derivative Thermogravimetry</i>
ECSA	Área eletroquimicamente ativa, do inglês <i>Electrochemically Active Surface Area</i>
EG	Etilenoglicol, do inglês <i>ethylene glycol</i>
FCs	Células a combustível, do inglês <i>fuel cells</i>
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HER	Reação de liberação de hidrogênio, do inglês <i>Hydrogen Evolution Reaction</i>
GEOR	Reação de eletro-oxidação do glicerol, do inglês <i>Glycerol Electro-oxidation Reaction</i>
GLY	Glicerol, do inglês <i>Glycerol</i>
Gr	Grafeno, do inglês <i>Graphene</i>
OER	Reação de liberação de oxigênio, do inglês <i>Oxygen Evolution Reaction</i>
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão, do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>
TGA	Análise termogravimétrica, do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>
VB	Banda de valência, do inglês <i>Valence Band</i>
WE	Eletrodo de trabalho, do inglês <i>Working Electrode</i>

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotoeletroquímica de catalisadores de níquel suportados em grafeno comercial (Ni/Gr) e em compósitos de óxido de nióbio e grafeno (Ni/Nb₂O₅-Gr) para a reação de fotoeletro-oxidação do glicerol em meio alcalino. O glicerol, subproduto da produção de biodiesel, apresenta propriedades físico-químicas favoráveis, baixa toxicidade e elevado teor energético, configurando-se como matéria-prima renovável para conversão eletroquímica. No entanto, sua oxidação é limitada pela complexidade estrutural da molécula e pela necessidade de clivagem de ligações C–C, demandando o desenvolvimento de catalisadores eficientes e de baixo custo. Nesse contexto, o níquel destaca-se pela sua atividade catalítica, estabilidade em meio básico e custo acessível. Para potencializar seu desempenho, utilizaram-se como suportes o Nb₂O₅, semiconductor fotoativo capaz de gerar pares elétron-lacuna sob irradiação, e o grafeno, que confere alta área superficial e condutividade elétrica. Os materiais foram preparados mediante deposição de Nb₂O₅ sobre grafeno por sonicação em diferentes proporções, seguida da síntese dos nanocompósitos Ni/Gr e Ni/Nb₂O₅-Gr pelo método poli-ol modificado. As caracterizações confirmaram a incorporação de níquel (8,8% para Ni/Gr e 3,0% para Ni/Nb₂O₅-Gr), a ancoragem do Nb₂O₅ nas lamelas de grafeno e a presença de Ni(OH)₂. Verificou-se que a adição de Nb₂O₅ ao grafeno promoveu redução do band gap do óxido, deslocando sua absorção luminosa para a região do visível e ampliando seu potencial de aplicação fotoeletrocatalítica. As medidas eletroquímicas, realizadas por voltametria cíclica e cronoamperometria sob irradiação UV (365 nm) e no escuro, demonstraram que ambos os catalisadores são ativos na oxidação do glicerol, com aumento de eficiência sob iluminação. O Ni/Gr exibiu maior atividade fotoeletrocatalítica, enquanto o Ni/Nb₂O₅-Gr apresentou maior estabilidade em medidas de 2000 ciclos e cronoamperometria de 2 h, embora ambos tenham apresentado indícios de envenenamento por intermediários de reação. A avaliação em glicerol bruto, simulando condições industriais, mostrou que os catalisadores mantêm a capacidade oxidativa mesmo na presença de impurezas, com incremento de desempenho sob irradiação. Os resultados indicam o potencial desses materiais para aplicação em processos de eletro-oxidação do glicerol assistida por luz, com destaque para a maior eficiência do Ni/Gr e a estabilidade superior do Ni/Nb₂O₅-Gr.

Palavras-chave: Fotoeletrocatalisadores de níquel, Grafeno, Óxido de nióbio, Fotoeletro-oxidação do glicerol.

1 1 INTRODUÇÃO

2 Nas últimas décadas, a crescente instabilidade geopolítica mundial e a
3 intensificação das crises energéticas e climáticas têm impulsionado a necessidade
4 de análises críticas acerca da dependência global por fontes de energia não
5 renováveis^{1,2}. Neste cenário, tecnologias de conversão e armazenamento de energia
6 com baixo impacto ambiental apresentam maior relevância, particularmente os
7 sistemas eletroquímicos que aliam eficiência energética ao potencial de
8 descarbonização. Entre as diversas estratégias investigadas, a produção de
9 hidrogênio (H₂) por vias sustentáveis se destaca como uma das alternativas mais
10 promissoras para substituir os combustíveis fósseis. O H₂ é considerado um vetor
11 energético limpo, uma vez que sua combustão gera apenas água como subproduto,
12 podendo ser empregado em células a combustível (FCs, do inglês fuel cells),
13 veículos elétricos e processos industriais de grande escala³⁻⁵.

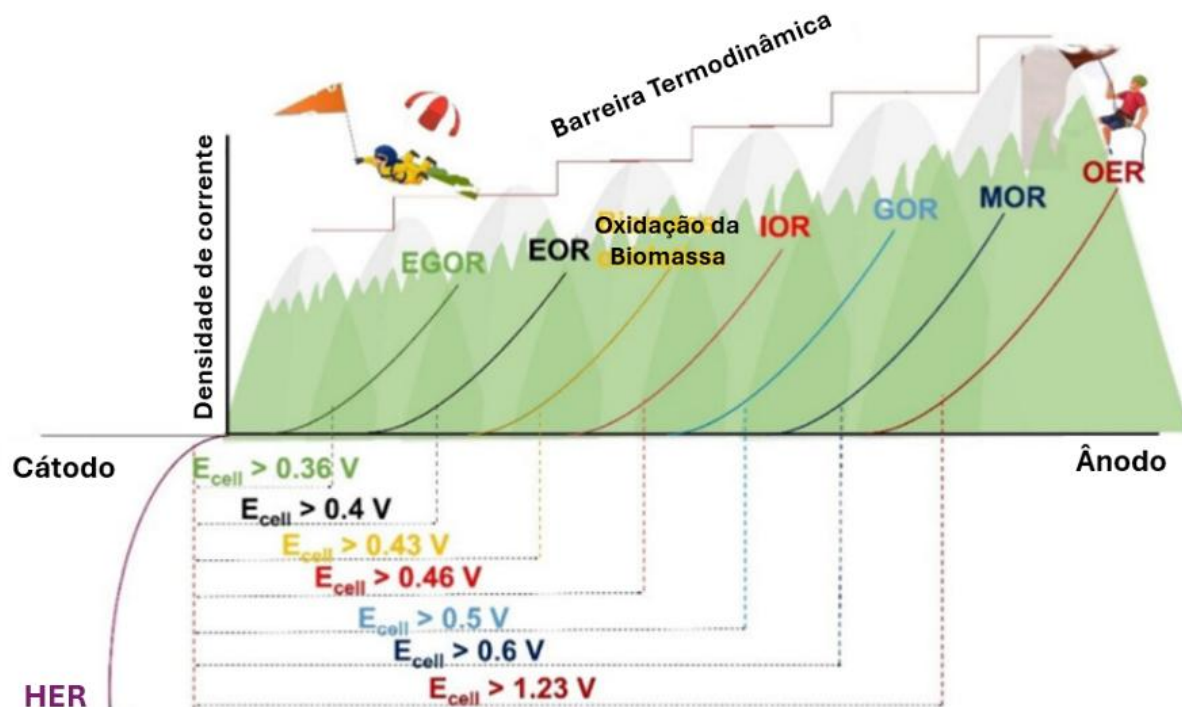
14 A eletrólise da água é uma das rotas mais utilizadas para a produção de H₂,
15 através de dispositivos chamados eletrolisadores. Nesses dispositivos, a reação de
16 liberação de oxigênio (OER, do inglês *Oxygen Evolution Reaction*) ocorre no ânodo
17 (Equação 1), enquanto no cátodo, ocorre a liberação de H₂ (HER, do inglês
18 *Hydrogen Evolution Reaction*) (Equação 2). Contudo, a OER é termodinamicamente
19 desfavorável, demandando altos potenciais (1,23 V vs. RHE) que limitam a eficiência
20 global do processo⁶.



23 Dentre as estratégias para contornar essa limitação está a substituição da
24 OER pela reação de eletro-oxidação do glicerol (GEOR, do inglês *Glycerol Electro-*
25 *oxidation Reaction*), que apresenta menor sobrepotencial (0,7 V vs. RHE)⁶⁻⁸ (Figura
26 1). Essa abordagem reduz significativamente o consumo energético em 65% e
27 possibilita a geração simultânea de produtos de valor agregado, como ácidos
28 carboxílicos e cetonas^{6,8,9}. Assim, o aproveitamento do glicerol (GLY, do inglês
29 *glycerol*) em processos de conversão energética agrega valor a um resíduo
30 abundante, contribuindo para a economia circular e para a sustentabilidade
31 envolvidas nos processos de produção de biodiesel.

32

1 Figura 1 - Comparação do potencial termodinâmico de equilíbrio em relação ao
2 eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) para as reações de oxidação de etilenoglicol
3 (EGOR), oxidação de etanol (EOR), oxidação derivadas de biomassa, oxidação de
4 iodeto (IOR), oxidação do glicerol (GOR), oxidação de metanol (MOR) e liberação de
5 oxigênio (OER)



6

7

Fonte: Adaptado de Moges *et. al.* (2024)⁶

8 A eficiência da GEOR depende do material empregado como catalisador.
9 Embora metais nobres como Pt, Pd e Au apresentem excelente desempenho
10 catalítico nessas reações, seu custo elevado e escassez impedem uma aplicação
11 em larga escala. Já metais não nobres como o níquel (Ni), surgem como alternativas
12 viáveis devido à sua atividade catalítica, estabilidade em meio alcalino e baixo custo.
13 O par redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ é particularmente eficaz na oxidação de álcoois,
14 promovendo transferência de carga e conversão seletiva¹⁰⁻¹².

15 Entretanto, os catalisadores de Ni apresentam limitação quanto à
16 condutividade elétrica intrínseca, o que pode restringir sua eficiência eletrocatalítica.
17 Para superar essa limitação, o uso de suportes condutores e fotoativos, como o
18 grafeno (Gr, do inglês *graphene*) e o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), pode se mostrar
19 uma estratégia eficaz. O Gr, devido à sua alta área superficial, excelente
20 condutividade e estrutura bidimensional, favorece a dispersão de partículas
21 metálicas e a mobilidade eletrônica. Já o Nb_2O_5 , um semiconductor do tipo n com

1 predominância de elétrons como portadores majoritários, apresenta propriedades
2 fotoativas que auxiliam na separação de cargas sob iluminação, aumentando a
3 eficiência do processo¹³⁻¹⁶.

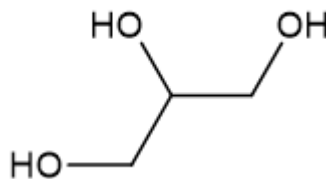
4 Diante desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar
5 catalisadores à base de Ni suportados em Nb₂O₅ e Gr e investigar suas
6 características estruturais e desempenho catalítico na reação de fotoeletro-oxidação
7 de GLY em meio alcalino. Para tais estudos, a síntese do suporte catalítico de Nb₂O₅
8 incorporado em Gr foi feito pelo método mecânico de mistura por ultrassom. Para o
9 preparo dos compósitos de Ni, empregou-se o método poliol modificado. A
10 caracterização destes materiais foi feita através de espectroscopia de absorção
11 atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*), espectroscopia de
12 refletância difusa (DRS, do inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy*), microscopia
13 eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*),
14 análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*,
15 espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês
16 *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e espectroscopia Raman. Para os estudos
17 eletroquímicos das GEOR, as medidas foram realizadas em meia célula, sendo
18 aplicadas as técnicas de voltametria cíclica (CV, do inglês *Cyclic Voltammetry*) e
19 cronoamperometria (CA, do inglês *Chronoamperometry*).

1 2 REVISÃO DA LITERATURA

2 2.1 O GLICEROL E SUAS POTENCIAIS APLICAÇÕES

3 O GLY é um álcool cuja principal forma de obtenção ocorre como subproduto
4 da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais empregada
5 na produção de biodiesel. Sendo assim, o aumento global desse biocombustível tem
6 resultado em uma elevada disponibilidade de GLY^{17,18}. Sua estrutura molecular
7 simétrica (Figura 2), consistindo em uma cadeia de três átomos de carbono, cada
8 um ligado a um grupo hidroxila (-OH), confere alta polaridade e funcionalidade
9 química, características que o tornam uma matéria-prima estratégica para a geração
10 de produtos de alto valor agregado a partir de suas reações de oxidação. Dentre
11 suas propriedades físico-químicas destacam-se: solubilidade em solventes polares e
12 apolares, elevado ponto de ebulição (290 °C) e densidade energética teórica de
13 aproximadamente 6,4 kWh/kg^{9,19}.

14 Figura 2 – Estrutura molecular do GLY



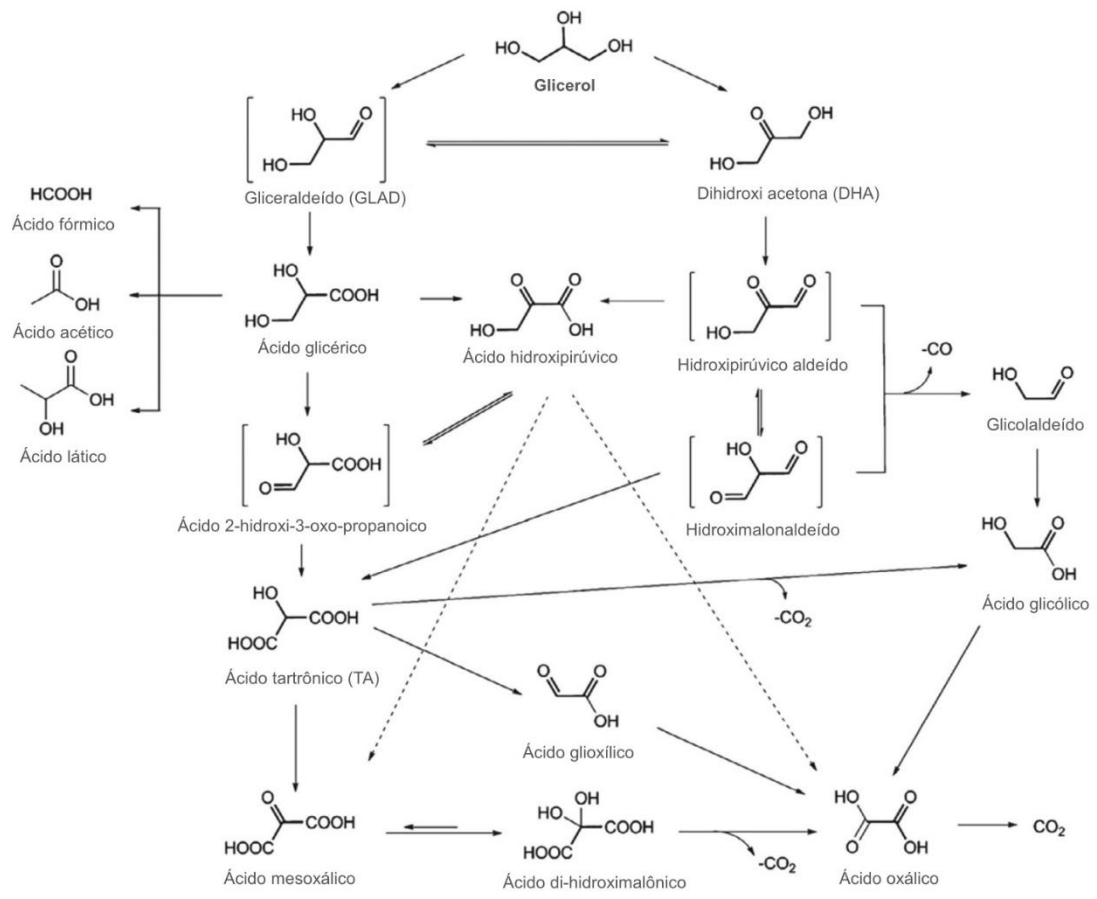
15
16 Fonte: produzido pelo autor

17 Em 2024, o Brasil permaneceu como um dos líderes globais na produção de
18 biodiesel, alcançando um volume de 9,0 milhões de m³, um crescimento de
19 aproximadamente 20,5% em relação ao ano anterior²⁰. Estima-se que para cada
20 tonelada de biodiesel produzida, aproximadamente 100 kg de GLY bruto (com preço
21 atribuído entre US\$ 0,37-0,44 por kg) são gerados, resultando em um excedente que
22 supera a demanda tradicional das indústrias farmacêutica, alimentícia e cosmética<sup>21-
23 24</sup>. Além disso, a expansão contínua da produção de biodiesel, impulsionada por
24 políticas globais de energias renováveis, tende a ampliar ainda mais essa oferta de
25 GLY. No Brasil, a Lei nº 14.993, de 8 de outubro de 2024, estabelece o aumento
26 progressivo da mistura obrigatória de biodiesel no diesel comum, iniciando em 15%
27 a partir de 2025, com meta de atingir 20% até 2030²⁵.

28 Dentre as aplicações voltadas à valorização GLY, destaca-se o seu emprego
29 como reagente no ânodo de eletrolisadores destinados à produção de H₂. Nessa

1 configuração, a OER típica da eletrólise convencional da água é substituída por uma
 2 oxidação termodinamicamente mais favorável, a GEOR ⁶. Essa substituição pode
 3 reduzir a tensão de operação da célula eletroquímica dependendo do catalisador
 4 utilizado e, simultaneamente, permitir a geração de produtos orgânicos de maior
 5 valor agregado (Figura 3), como aldeídos, ácidos carboxílicos e dihidróxiacetonas,
 6 amplamente empregados na indústria farmacêutica^{6,9}.

7 Figura 3 – Principais intermediários eletroquímicos identificados durante a GEOR



8
9

Fonte: adaptado de Fan et al., 2021⁹

10 Estudos recentes têm demonstrado de forma consistente os benefícios da
 11 substituição da OER pela GEOR^{7,26-29}. Yu *et al.* (2021)²⁶ desenvolveram um
 12 catalisador altamente eficiente no qual nanopartículas de platina (Pt) foram
 13 ancoradas e confinadas nas vacâncias de oxigênio de nanofolhas de óxido de
 14 molibdênio (MoO_x/Pt). Essa configuração resultou em elevada atividade e cinética
 15 aprimorada tanto para a GEOR quanto para a HER. O estudo demonstrou que,
 16 devido à sinergia eletrônica entre MoO_x e Pt, a eletrólise do GLY pôde ser conduzida
 17 com uma tensão de célula aproximadamente 0,90 V vs. RHE inferior à necessária

1 para a eletrólise convencional da água a fim de alcançar uma densidade de corrente
2 de 10 mA cm⁻².

3 Embora catalisadores de metais nobres como Pt, Pd e Au, apresentem alta
4 atividade na oxidação do GLY, seu custo elevado impulsiona a busca por
5 alternativas. Nesse cenário, os metais não-nobres, particularmente o níquel, surgem
6 como soluções promissoras, combinando custo acessível e desempenho
7 competitivo¹⁰⁻¹². Li *et al.* (2023)²⁹ desenvolveram nanofolhas tridimensionais verticais
8 de NiO combinadas a nanopilares de NiMoNH, empregados como
9 eletrocatalisadores para a GEOR e para a HER, respectivamente. O sistema
10 proposto apresentou expressiva redução na tensão de operação do eletrolisador
11 durante a produção de H₂ evidenciando a eficiência da substituição da OER pela
12 GEOR. De forma semelhante, Wu *et. al.* (2023)³⁰ desenvolveram um catalisador de
13 NiCo₂O₄ suportado em espuma de Ni que apresentou avanços significativos para a
14 coprodução eficiente de formiato e hidrogênio via GEOR em condições ambientais.
15 demonstrou avanços significativos para a coprodução de alta eficiência de formiato e
16 hidrogênio via GEOR em condições ambientes. O sistema construído da GEOR e
17 HER com o catalisador desenvolvido forneceu 10 mA cm⁻² com apenas 1,35 V de
18 tensão de célula. Essas pesquisas reforçam o potencial estratégico da GEOR como
19 uma alternativa promissora à OER, uma vez que permite reduzir o consumo
20 energético na produção eletroquímica de H₂ empregando catalisadores à base de
21 metais não nobres, ao mesmo tempo em que promove a valorização do GLY^{7,26-29,31}.

22 2.2 O NÍQUEL COMO CATALISADOR

23 Um catalisador é um material capaz de aumentar a velocidade de uma reação
24 química sem ser consumido durante o processo, atuando principalmente pela
25 redução da energia de ativação necessária para a transformação dos reagentes em
26 produtos. Entre os diversos tipos de catalisadores existentes, os catalisadores
27 heterogêneos destacam-se por estarem em estado físico diferente dos reagentes, o
28 que permite sua fácil separação e reutilização. Essas características fazem com que
29 esses materiais sejam amplamente empregados em processos industriais devido à
30 sua estabilidade, eficácia e flexibilidade³².

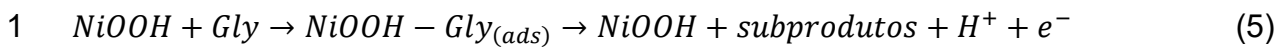
31 O Ni destaca-se como um material altamente versátil, combinando alta
32 atividade catalítica, baixo custo, facilidade de preparação e excelente estabilidade
33 em meio alcalino. Essas características fazem com que esse metal seja amplamente

1 utilizado em sistemas eletroquímicos, como eletrolisadores, FCs, baterias alcalinas,
2 supercapacitores e sensores^{33,34}. Nesses sistemas, sua resistência ao
3 envenenamento por espécies intermediárias, como o monóxido de carbono (CO), o
4 tornam uma alternativa vantajosa frente aos metais nobres, que são mais
5 suscetíveis a desativação progressiva devido à baixa cobertura de OH⁻ adsorvidos,
6 facilitando o acúmulo de CO na sua superfície^{10,11,35}.

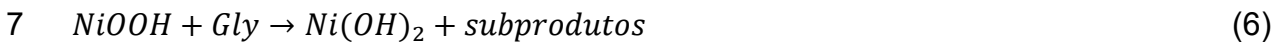
7 Em meio alcalino, o níquel apresenta elevada eficiência catalítica. Nessas
8 condições, o níquel metálico (Ni⁰) é oxidado com a perda de dois elétrons,
9 originando o hidróxido de níquel (Ni(OH)₂). Após isso, sobre aplicação de potencial
10 elétrico, o composto sofre oxidação e se converte para o oxi-hidróxido de níquel
11 (NiOOH), onde o Ni assume carga 3⁺. Esses processos são descritos pelas
12 equações 3 e 4^{36,37}.



15 No que se refere às propriedades ópticas e eletrônicas dessas espécies, o
16 Ni(OH)₂ é geralmente classificado como um semicondutor de gap largo,
17 apresentando valores de band gap reportados na faixa de 3,6 a 3,9 eV³⁸. Já o
18 NiOOH exibe uma condutividade significativamente superior, com band gap variando
19 entre 1,7 e 3,75 eV³⁸. Esse valor de condutividade é atribuído ao maior teor de íons
20 Ni³⁺, que promove aumento na densidade de portadores de carga e redução da
21 separação entre os estados de banda, favorecendo o transporte eletrônico³⁸⁻⁴⁰. Na
22 GEOR, o NiOOH atua como a espécie eletroquimicamente ativa responsável pela
23 transferência de elétrons¹¹. Esse processo pode ocorrer por diferentes mecanismos,
24 principalmente através de mecanismos direto ou indireto, a depender de diversas
25 condições experimentais, tais como a concentração do substrato e o potencial
26 aplicado¹¹. Ambos os mecanismos têm início com o Ni(OH)₂ sendo oxidado a NiOOH
27 pelos íons OH⁻ presentes no meio (Equação 4). No mecanismo direto (Equação 5),
28 geralmente observado em baixas concentrações de GLY, as moléculas do álcool se
29 adsorvem na superfície do NiOOH e são oxidadas por íons OH⁻ adsorvidos no
30 eletrodo. Nesse processo, o NiOOH não é consumido, o que é evidenciado pela
31 presença do pico catódico nos voltamogramas, que corresponde a redução do
32 NiOOH de volta a Ni(OH)₂^{10,11,33}.



2 No mecanismo indireto, também conhecido como mecanismo de Fleischmann
3 (Equação 6), predominante em concentrações de GLY mais altas, o NiOOH atua
4 oxidando as moléculas de GLY e sendo reduzido para Ni(OH)₂. Esse processo é
5 evidenciado pela diminuição ou até mesmo ausência do pico de redução do NiOOH
6 em voltamogramas cíclicos, indicando seu consumo na reação^{33,36,41}.



8 Apesar de suas propriedades vantajosas para potencial aplicação em GEOR,
9 os catalisadores a base de Ni apresentam baixa condutividade elétrica intrínseca,
10 fazendo com que a transferência de carga durante os processos eletrocatalíticos
11 seja limitada. A fim de aumentar a condutividade do catalisador, a utilização de
12 suportes condutores, como grafeno e nanotubos de carbono, torna-se essencial.
13 Esses materiais não apenas melhoram a condutividade elétrica, mas também
14 aumentam a área superficial ativa, previnem a aglomeração de partículas e reduzem
15 a quantidade de metal necessária, otimizando tanto o desempenho quanto a
16 viabilidade econômica do catalisador⁴².

17 2.3 O GRAFENO COMO SUPORTE CATALÍTICO

18 Um suporte catalítico é um material inerte ou pouco reativo que serve como
19 base para a imobilização e dispersão de catalisadores, visando aumentar sua
20 eficiência, estabilidade e área de contato durante reações químicas⁴³. Para ser
21 considerado um bom suporte catalítico, o material deve apresentar características
22 como alta área superficial, para maximizar a dispersão dos sítios ativos; porosidade
23 adequada, para facilitar o transporte de reagentes e produtos; estabilidade térmica e
24 química, para resistir às condições reacionais; e propriedades eletrônicas que
25 possam modular a atividade catalítica^{42,43}. Além disso, a interação entre o suporte e
26 a fase ativa deve ser suficientemente forte para evitar aglomeração ou lixiviação,
27 mas não tão intensa a ponto de comprometer a acessibilidade dos sítios ativos do
28 catalisador⁴⁴. Materiais como o Gr destacam-se como suportes promissores devido à
29 sua elevada área superficial, condutividade elétrica e capacidade de funcionalização,
30 que permitem ancorar nanopartículas metálicas de forma estável e eficaz⁴⁴.

31 Em função de suas propriedades físico-químicas, o Gr tem se tornado alvo de
32 estudo no desenvolvimento de materiais com aplicação em áreas como eletrônica,

1 sensores, compósitos poliméricos, armazenamento e conversão de energia⁴⁵. Sua
2 estrutura hexagonal tipo favo de mel apresenta uma rede bidimensional (2D) de
3 átomos de carbono com hibridização sp^2 e ligações π -conjugadas, causando uma
4 deslocalização de sua densidade eletrônica⁴⁶. Trata-se de um material hidrofóbico
5 cujo arranjo atômico é responsável por propriedades excepcionais como elevada
6 condutividade elétrica (202 S cm^{-1}), mobilidade rápida de portadores de carga
7 ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e grande resistência mecânica (módulo de Young aproximada 1
8 TPa)^{13,47}.

9 A ausência de banda proibida (band gap zero), embora limite o Gr em
10 dispositivos eletrônicos convencionais, é uma característica única que abre
11 oportunidades para desenvolver materiais híbridos com band gaps ajustáveis. Além
12 disso, sua estrutura confere alta área superficial ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e elevada estabilidade
13 química e eletroquímica^{13,14}. Embora o Gr apresente uma estrutura cristalina
14 altamente ordenada, ele pode apresentar defeitos estruturais, como vacâncias de
15 carbono, bordas mais reativas e grupos funcionais oxigenados, originados
16 principalmente pelo método de síntese utilizado para seu preparo⁴⁸. Na
17 fotoeletrocatalise, esses defeitos atuam como sítios ativos para a ancoragem de
18 nanopartículas semicondutoras, facilitando a transferência interfacial de elétrons e
19 inibindo a recombinação de portadores de carga. Esses portadores, elétrons (e^-) e
20 buracos (h^+), são gerados pela excitação das nanopartículas quando absorvem a
21 luz. No entanto, a rápida recombinação desses portadores pode dissipar a energia
22 luminosa antes que a reação desejada ocorra. Nesse contexto, o Gr contribui de
23 forma significativa ao fornecer uma plataforma eficiente que facilita a separação e o
24 transporte dos portadores de carga, aumentando a eficiência do processo^{13,14}.

25 2.4 O Nb_2O_5 COMO SUPORTE FOTOELETROCATALÍTICO

26 Os semicondutores são materiais com propriedades elétricas intermediárias
27 entre condutores e isolantes, caracterizados por possuírem uma banda de valência
28 (VB, do inglês *valence band*) totalmente preenchida e uma banda de condução (CB,
29 do inglês *conduction band*) vazia, separadas por uma região de energia proibida
30 chamada banda proibida ou band gap. Essa lacuna energética permite que elétrons
31 sejam excitados da VB para a CB quando estimulados por luz ou calor, gerando
32 pares elétron-buraco e aumentando a condutividade¹⁵.

1 O Nb₂O₅ destaca-se por ser semicondutor muito promissor para aplicações
2 fotoeletrocatalíticas, além de ser um material estratégico, tendo em vista que o Brasil
3 detém cerca de 98% das reservas mundiais de nióbio. O Nb₂O₅ é classificado como
4 um semicondutor tipo n, devido a presença de defeitos intrínsecos como vacâncias
5 de oxigênio, que atuam como centro doadores de elétrons⁴⁹. Esse material é capaz
6 de gerar espécies reativas sob irradiação UV em função do seu potencial redox que
7 permite promover reações de oxidação e redução, bem como de sua estrutura
8 eletrônica favorável, a qual facilita a separação e a movimentação dos portadores de
9 carga, evitando, assim, a recombinação rápida^{49,50}.

10 Além disso, o Nb₂O₅ exibe uma elevada estabilidade térmica e resistência à
11 corrosão. Isso significa que o material não se degrada facilmente quando entra em
12 contato com substâncias agressivas, como ácidos, bases ou sais, nem sofre
13 deterioração significativa devido à umidade, oxigênio ou outros agentes presentes
14 no ambiente. Isso faz com que esse semicondutor mantenha suas propriedades
15 mesmo em condições severas, muitas vezes essenciais para sua aplicação em
16 sistemas fotoeletrocatalíticos^{51,52}.

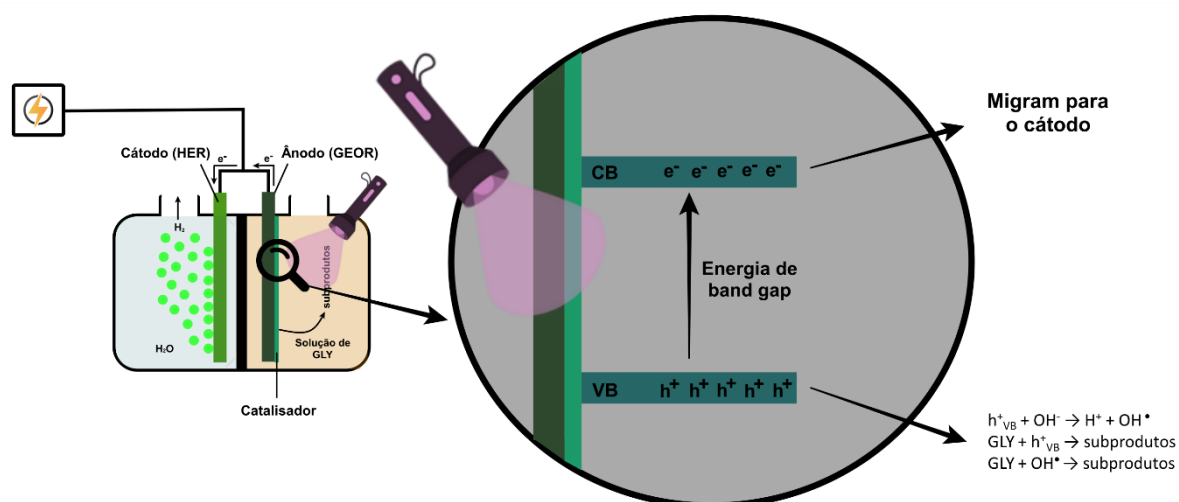
17 A estrutura eletrônica do Nb₂O₅ é caracterizada por um band gap
18 relativamente amplo (3,1 a 4,0 eV), o que limita sua capacidade de absorver luz
19 principalmente na região ultravioleta do espectro eletromagnético. Essa
20 característica representa uma desvantagem para aplicações que visam o
21 aproveitamento da energia solar, uma vez que apenas cerca de 5% da radiação
22 solar corresponde à faixa UV⁵³. No entanto, esse mesmo band gap confere ao
23 material um potencial redox suficientemente elevado para gerar pares elétron-buraco
24 (e⁻/h⁺) sob radiação UV, o que possibilita a formação de espécies reativas ativas que
25 atuam em reações de oxirredução^{50-52,54}.

26 Diversos estudos vêm sendo realizados para aprimorar as propriedades do
27 Nb₂O₅, sendo que sua incorporação em Gr apresenta um potencial promissor para
28 otimizar a atividade fotoeletrocatalítica. A combinação com o Gr pode facilitar a
29 formação de interações sinérgicas (como ligações Nb–O–C), que melhoram a
30 transferência de cargas e inibem a recombinação de pares e⁻/h⁺⁵⁵⁻⁵⁷.

31 Nesse contexto, uma estratégia promissora consiste no aprimoramento da
32 eficiência catalítica da GEOR através da aplicação de nanopartículas de Ni(OH)₂
33 incorporadas em suportes catalíticos de Nb₂O₅ e Gr⁵⁸. Sob radiação luminosa e
34 aplicação de potencial, o Ni(OH)₂ é convertido a NiOOH, enquanto os pares e⁻/h⁺

1 gerados no Nb_2O_5 participam do processo fotoeletroquímico (Equação 7). Os
 2 elétrons fotoexcitados migram por meio do circuito externo em direção ao cátodo,
 3 local onde ocorre a reação de redução. Paralelamente, os h^+ gerados atuam em
 4 conjunto com o $NiOOH$ na oxidação do glicerol adsorvido. A transferência de carga
 5 pode ocorrer pela oxidação direta do substrato adsorvido, gerando intermediários
 6 reativos, como radicais e cátions, que evoluem para produtos como aldeídos,
 7 cetonas e ácidos carboxílicos. Alternativamente, os h^+ podem formar espécies
 8 reativas (Equação 8), tais como radicais hidroxila ($\bullet OH$) ou ânions superóxido ($O_2^{\bullet -}$),
 9 estes últimos formados pela redução do oxigênio molecular. Tais espécies, por sua
 10 vez, promovem a oxidação do álcool em regiões afastadas da superfície do
 11 catalisador (Equação 9)^{15,59}. A representação esquemática desse processo é
 12 ilustrado na Figura 4.

13 Figura 4 – Representação esquemática do processo de fotoeletrocatalise



Fonte: produzido pelo autor



19 Este mecanismo combinado resulta em uma melhoria significativa na
 20 eficiência global do processo, demonstrando como a integração de propriedades
 21 fotocatalíticas e eletrocatalíticas pode superar muitas das limitações da GEOR^{58,60,61}.

22

23

1 3 OBJETIVOS

2 3.1 OBJETIVO GERAL

3 Sintetizar catalisadores à base de níquel suportados em óxido de nióbio e
4 grafeno e investigar suas características estruturais e desempenho catalítico na
5 reação de fotoeletro-oxidação de glicerol em meio alcalino.

6

7 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 8 • Desenvolver suportes catalíticos de grafeno e óxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Gr}$)
9 buscando a integração controlada dessas fases para otimizar propriedades
10 estruturais e eletrônicas;
- 11 • Sintetizar catalisadores de níquel suportados Gr e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Gr}$ buscando favorecer
12 a dispersão e ancoragem desse metal;
- 13 • Aplicar diferentes técnicas de caracterização para avaliar a composição química,
14 estrutura, propriedades físicas e morfologia, a fim de estabelecer relações entre
15 características e desempenho eletroquímico;
- 16 • Investigar o impacto da proporção entre Nb_2O_5 e Gr nos suportes;
- 17 • Avaliar a influência da concentração de GLY no meio alcalino frente a resposta
18 eletroquímica dos catalisadores na ausência de luz, determinando condições
19 favoráveis à oxidação do GLY;
- 20 • Analisar a resposta fotoeletroquímica dos catalisadores na ausência e na
21 presença de iluminação, comparando o desempenho em eletrólitos contendo ou
22 não glicerol;
- 23 • Investigar a estabilidade eletroquímica dos catalisadores de $\text{Ni}(\text{OH})_2$
24 monitorando sua resposta de corrente durante ciclagens sucessivas e em
25 condições de potencial fixo;
- 26 • Estudar o desempenho fotoeletroquímico dos catalisadores sob iluminação de
27 amplo espectro ($\lambda = 184$ a 579 nm) em presença de glicerol bruto, buscando
28 compreender a influência da composição da matriz orgânica na atividade
29 catalítica.

30

1 4 MATERIAIS E MÉTODOS

2 4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

3 Os reagentes utilizados neste trabalho foram ácido sulfúrico (H₂SO₄, Sigma
4 Aldrich, 98%), acetato de níquel tetra hidratado (Ni(OCOCH₃)₂·4H₂O, Aldrich, 98%),
5 tratado termicamente a 150 °C por 6 h em estufa a vácuo, pentóxido de nióbio
6 hidratado (Nb₂O₅, CBMM), grafeno (2DM, 98%), acetona (Quimidrol, 99,5%), etanol
7 (CH₃CH₂OH, Quimidrol, 96%), etilenoglicol (Sigma Aldrich, 99,5%), hidróxido de
8 potássio (KOH, Synth, 85%), glicerol (C₃H₈O₃, Sigma Aldrich, 99,5%), glicerina bruta
9 (OLFAR, 80%), isopropanol (Aldrich) e Nafion™ 117 (Aldrich). As características
10 físico-químicas e a composição da glicerina bruta, fornecida pela empresa OLFAR,
11 encontram-se listadas na Tabela 1.

12 Tabela 1 – Características físico-químicas e composição da glicerina bruta fornecida
13 pela empresa OLFAR

Características	Resultado	Unidade	Limite
Teor de ácido graxo (teste do tubo)	0,1000	%	0,0000 a 1,0000
Massa específica 20 °C (gravimetria)	1,2500	g/cm ³	1,2300 a 1,2600
pH (fita)	5,0000	pH	5,0000 a 7,0000
Teor de glicerol (FTIR)	81,8100	g/100g	Min. 80,0000
Umidade (FTIR)	12,3700	g/100g	0,0000 a 15,0000
Cinzas (FTIR)	3,8100	g/100g	0,0000 a 7,0000
Teor de álcool (voláteis-KFV)	0,3400	g/100g	0,0000 a 1,0000
MONG (Cal.)	2,0100	g/100g	0,0000 a 5,0000

14 Fonte: OLFAR, 2025⁶²

15
16 Os equipamentos utilizados foram ultrassom de banho (Ultronique, modelo
17 Q3.0 / 37A, frequência 37 kHz), chapa de aquecimento com agitação (IKA C-MAG
18 HS 7), mufla (Fornos Jung, modelo 0612), estufa (FANEM), centrífuga (Daiki),
19 potenciostato EmStat4s controlado pelo *software* PSTrace versão 5.11. Para o
20 polimento do eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês *Glassy Carbon Electrode*),
21 foram empregadas suspensões de Al₂O₃ de 1,0 e 0,3 µm (Mícron Scientific) em
22 conjunto com tecidos de polimento de 200 e 220 mm (Mícron Scientific).

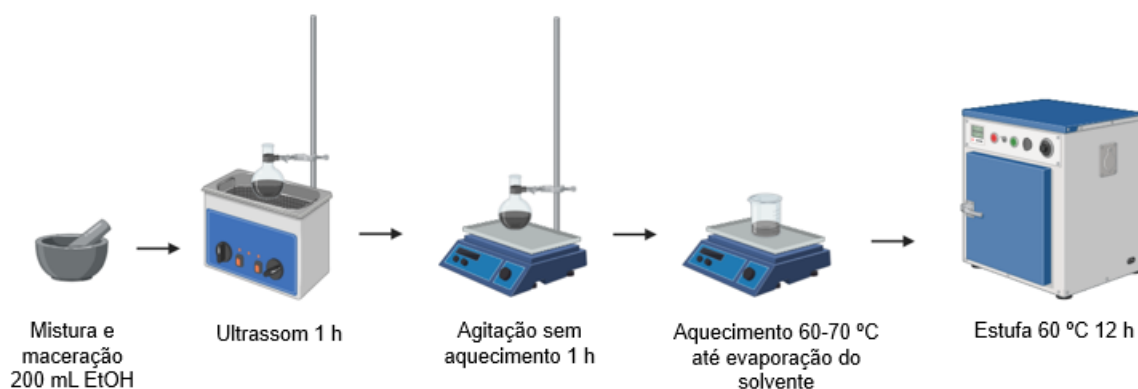
23

1 4.2 PREPARO DE SUPORTES CATALÍTICOS

2 Os suportes catalíticos empregados neste estudo foram Gr e Nb₂O₅-Gr. A
3 inserção do semicondutor foi conduzida considerando as proporções mássicas de
4 25%, 50% e 75% de Nb₂O₅. As amostras correspondentes foram designadas como
5 Nb₂O₅-Gr (25%), Nb₂O₅-Gr (50%) e Nb₂O₅-Gr (75%). Com base nos resultados
6 eletroquímicos, o método de síntese que exibiu o melhor desempenho
7 fotoeletroquímico foi selecionado para experimentos subsequentes. O objetivo dessa
8 etapa foi otimizar a proporção entre o Nb₂O₅ e o Gr para maximizar a atividade
9 catalítica do material.

10 O Nb₂O₅ foi misturado com o Gr de acordo com adaptações das metodologias
11 propostas por Zhang et al.⁶³ e Sui et al.⁶⁴ (Figura 5). O procedimento envolveu a
12 mistura e maceração do Nb₂O₅ com Gr, seguida da dispersão em 200 mL de etanol,
13 utilizando banho ultrassônico por 1 hora. Em seguida, a mistura foi submetida à
14 agitação mecânica, sem aquecimento, por mais 1 hora e, posteriormente, aquecida
15 a 70 °C até a completa evaporação do etanol. O material resultante foi seco em
16 estufa a 60 °C por 48 horas.

17 Figura 5 – Representação esquemática do preparo do suporte catalítico Nb₂O₅-Gr



18
19 Fonte: produzido pelo autor

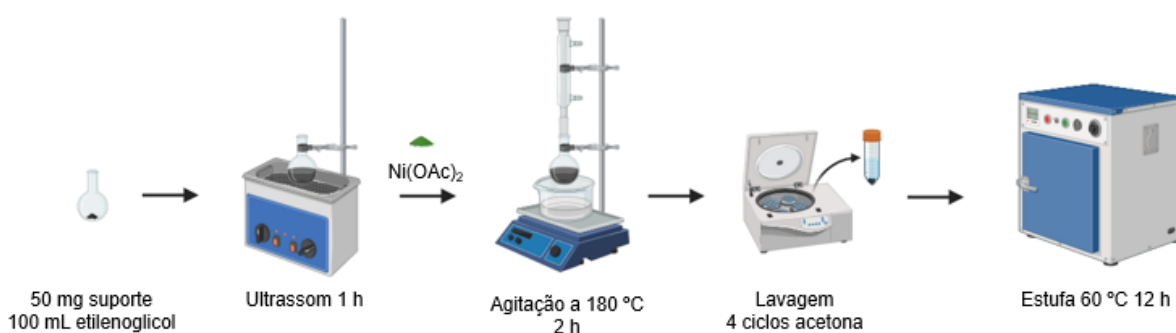
20

21 4.3 SÍNTESE DOS FOTOELETROCATALISADORES À BASE DE NÍQUEL

22 A síntese dos fotoeletrocatalisadores à base de níquel foi realizada seguindo
23 o método polioliol modificado, conforme descrito por Neiva e Zarbin⁶⁵ e por Mezalira et.
24 al.⁶⁶ (Figura 6). Essa abordagem emprega temperaturas de síntese inferiores ao
25 ponto de ebulição do solvente, diferentemente das metodologias convencionais.

1 Foram preparados quatro catalisadores, todos com um teor mássico teórico de 10%
2 de níquel em relação ao suporte: Ni/Gr, Ni/Nb₂O₅-Gr (25%), Ni/Nb₂O₅-Gr (50%) e
3 Ni/Nb₂O₅-Gr (75%). O procedimento iniciou-se com a dispersão de 50 mg do suporte
4 catalítico em 100 mL de EG, utilizando ultrassom de banho por 1 hora. Em seguida,
5 foram adicionados 23,53 mg de acetato de níquel como precursor metálico, e a
6 mistura foi mantida a 180 °C por 2 horas sob agitação constante. Após resfriamento
7 até temperatura ambiente, foram adicionados 50 mL de acetona para induzir a
8 precipitação do material, que permaneceu em repouso por 12 horas. O sólido obtido
9 foi purificado por lavagens sucessivas com acetona via centrifugação e, finalmente,
10 seco em estufa a 60 °C por 12 horas.

11 Figura 6 – Síntese poliól dos fotoeletrocatalisadores a base de níquel



18 Fonte: produzido pelo autor

14 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

15 As seguintes técnicas de caracterização foram empregadas para estudar as
16 propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais dos fotoeletrocatalisadores:
17 TEM, TGA, AAS, DRS, espectroscopia Raman e FTIR.

18 Para estudar a morfologia dos fotoeletrocatalisadores, as imagens de TEM
19 foram registradas em um microscópio de modelo JEOL-JEM-1400. As análises
20 foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.
21 O preparo das amostras foi efetuado através da deposição de duas gotas de uma
22 dispersão dos materiais em álcool isopropílico sobre uma grade de cobre (400
23 mesh) recoberta por um filme de carbono, fornecido pela Electron Microscopy
24 Sciences.

25 A técnica de TGA avaliou a degradação e estabilidade térmica do material,
26 além de estimar a fração mássica não degradável. As análises foram conduzidas em
27 dois equipamentos Shimadzu TGA-50, localizados no Laboratório de Análises

1 Térmicas da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC e no
2 Laboratório do Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos
3 (GPM₃) do Bloco da Colina da mesma instituição. As amostras foram aquecidas de
4 25 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera oxidante (20%
5 O₂ e 80% N₂).

6 A quantificação do Ni nos fotoeletrocatalisadores foi realizada por AAS, onde
7 utilizou-se um espectrômetro de alta resolução com fonte contínua, modelo ContraAA
8 700 (Analytik Jena). As amostras foram submetidas a uma digestão ácida, na qual
9 foram adicionados sequencialmente 1,5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado,
10 0,5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio
11 (H₂O₂) a 30%. A suspensão resultante foi então processada em um sistema digestor
12 por micro-ondas (Provecto Analítica, modelo DGT 100 Plus). Após a digestão, as
13 amostras foram diluídas para análise. A concentração de Ni foi determinada por
14 meio de uma curva de calibração. Todas as análises foram realizadas no Trace
15 Analysis and Chemometrics Group (TAC), do Departamento de Química da UFSC.

16 A determinação da energia de band gap dos suportes catalíticos foi realizada
17 por DRS, em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600i, localizado no Laboratório
18 MATE do Bloco da Colina da UFSC. Os espectros de absorção foram obtidos na
19 região do ultravioleta-visível (200–800 nm), permitindo o cálculo do band gap por
20 meio do método Tauc, amplamente empregado na caracterização óptica de
21 semicondutores. O método fundamenta-se no princípio de que o coeficiente de
22 absorção óptica (α) em função da energia ($h\nu$) pode ser descrito pela Equação 10:

$$23 (\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (10)$$

24 onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia do band
25 gap e B é uma constante relacionada ao material. O expoente γ caracteriza a
26 natureza da transição eletrônica, assumindo o valor de 1/2 para transições diretas e
27 2 para transições indiretas⁶⁷.

28 A espectroscopia Raman foi empregada para caracterizar as propriedades
29 vibracionais, eletrônicas e a estrutura cristalina dos suportes catalíticos e
30 fotoeletrocatalisadores. As análises foram realizadas no Laboratório de
31 Optoeletrônica Orgânica de Sistemas Anisotrópicos (LOOSA), localizado no Bloco
32 da Colina da UFSC, utilizando um espectrômetro Raman da marca Renishaw.

33 A identificação dos grupos funcionais nos materiais foi realizada por FTIR. Os
34 espectros foram obtidos em um espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum Two,

1 equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR, do inglês *Attenuated*
2 *Total Reflectance*) com cristal de diamante, na faixa de número de onda de 4000 a
3 550 cm^{-1} . As análises foram conduzidas na Central de Análises do Departamento de
4 Química da UFSC. O preparo das amostras foi efetuado pelo método de pastilhas,
5 utilizando brometo de potássio (KBr) como matriz.

6 4.5 CARACTERIZAÇÕES FOTOELETROQUÍMICAS

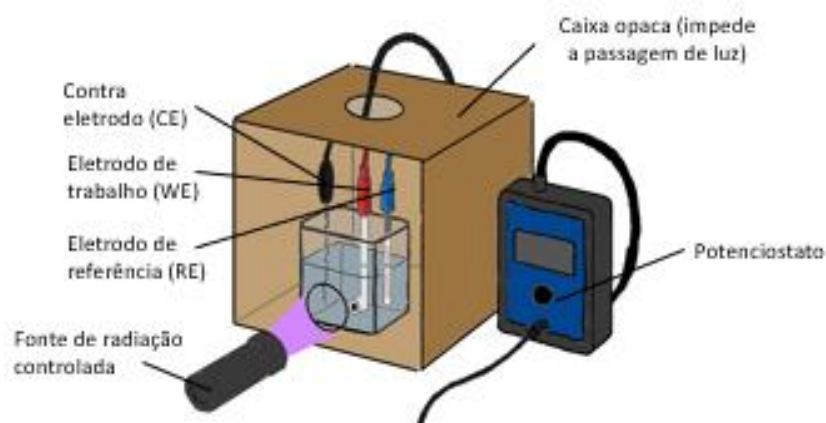
7 As caracterizações fotoeletroquímicas foram realizadas através de medidas
8 de CV e CA, conduzidas na ausência e na presença de luz. Para a iluminação,
9 empregou-se tanto uma fonte com comprimento de onda fixo ($\lambda = 365 \text{ nm}$) quanto
10 uma fonte com espectro de emissão contínuo na região do UV-Visível (184,5 nm a
11 579 nm), permitindo reproduzir condições de irradiação mais próximas das situações
12 reais. O sistema utilizado consistiu em uma célula eletroquímica com um eletrodo de
13 trabalho (WE, do inglês *Working Electrode*) de GCE tipo L, com diâmetro de 3 mm e
14 área geométrica de 0,071 cm^2 , um eletrodo de referência prata/cloreto de prata com
15 solução saturada de KCl (Ag/AgCl , KCl_{sat}) e um fio de platina como contra eletrodo.

16 Antes da deposição dos materiais sobre a superfície do GCE, foi realizada
17 uma limpeza mecânica do eletrodo por meio de suspensões de Al_2O_3 de 1,0 e 0,3
18 μm , utilizando tecidos de polimento, visando a remoção de impurezas na sua
19 superfície. Em seguida, o GCE foi imerso em uma solução composta por 5 mL de
20 água e 5 mL de etanol, submetido a ultrassom de banho por 5 minutos e em
21 seguida, foi seco em estufa a 60 °C. Os materiais sintetizados foram depositados no
22 WE pelo método drop-casting, no qual foram aplicados 4 μL de uma dispersão
23 contendo os catalisadores sobre a superfície do GCE. Essas dispersões foram
24 preparadas pela adição de 1 mg do material em 750 μL de H_2O , 240 μL de
25 isopropanol e 10 μL de Nafion™ 117, sendo posteriormente colocadas em ultrassom
26 de banho por 30 minutos. O Nafion™ 117 teve a finalidade de garantir a formação de
27 um filme estável e homogêneo. Após a deposição, os eletrodos foram secos em
28 estufa a 60 °C por 10 minutos.

29 A atividade catalítica dos materiais foi avaliada por meio da reação anódica de
30 eletro-oxidação do GLY puro e bruto, sob condições de iluminação e no escuro. Os
31 experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica com janela de quartzo
32 com a fonte de radiação a uma distância de 5 cm do WE. Para os ensaios com GLY

1 puro, empregou-se uma fonte de iluminação com comprimento de onda fixo ($\lambda = 365$
2 nm). Para as medidas com GLY bruto, utilizou-se uma lâmpada de vapor de
3 mercúrio (Hg) de alta pressão, com espectro de emissão contínuo na região do UV-
4 Visível (184,5 nm a 579 nm). As soluções foram purgadas com N₂ por 10 minutos
5 antes de cada medida. Para evitar interferências luminosas externas, o conjunto foi
6 isolado em uma caixa opaca com abertura exclusiva para a janela de quartzo (Figura
7 7).

8 Figura 7 – Representação esquemática do sistema fotoeletroquímico utilizado para
9 as medidas



10
11

Fonte: produzido pelo autor.

12 Antes das análises eletroquímicas, os materiais foram submetidos a um
13 processo de ativação visando maximizar a exposição dos sítios ativos. Esse
14 procedimento consistiu na aplicação de 50 ciclos de CV no potencial de 0,1 a 0,55 V
15 vs. Ag/AgCl (KCl_{sat}), em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹. A influência da iluminação
16 durante a ativação foi investigada empregando-se uma fonte de radiação com
17 comprimento de onda fixo ($\lambda = 365$ nm). O sistema de iluminação foi acionado
18 especificamente entre o 25º e o 26º ciclo de CV para avaliar o efeito fotoinduzido nas
19 respostas de corrente dos voltamogramas. A área eletroquimicamente ativa (ECSA,
20 do inglês *Electrochemically Active Surface Area*) dos eletrodos modificados foi
21 determinada conforme a Equação 11⁶⁸. Para o cálculo, a carga (Q) foi obtida por
22 integração numérica do pico anódico do 50º ciclo de CV, empregando-se uma
23 densidade de carga específica (q) de 514 $\mu\text{C cm}^{-2}$.

24
$$ECSA [cm^2] = \frac{Q[\mu C]}{q[\mu C cm^{-2}]} \quad (11)$$

25 Os estudos das reações de fotoeletro-oxidação do GLY foram realizados por
26 meio de CV no intervalo de potencial de 0,1 a 0,65 V vs. Ag/AgCl (KCl_{sat}),

1 empregando-se uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ durante 100 ciclos. Foi
2 investigada a influência da concentração de GLY (0,1, 0,5 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), mantendo-
3 se constante a concentração de KOH em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Essa abordagem permitiu
4 determinar a concentração adequada de GLY para os estudos subsequentes, além
5 de possibilitar o estudo dos mecanismos de transferência eletrônica predominantes
6 em cada condição experimental. A estabilidade dos fotoeletrocatalisadores foi
7 investigada por meio de dois métodos: 2000 ciclos de CV no intervalo de 0,1 a 0,65
8 V vs. Ag/AgCl (KCl_{sat}) e CA a um potencial fixo de oxidação do GLY durante 2 horas,
9 monitorando-se a densidade de corrente ao longo do tempo.

10

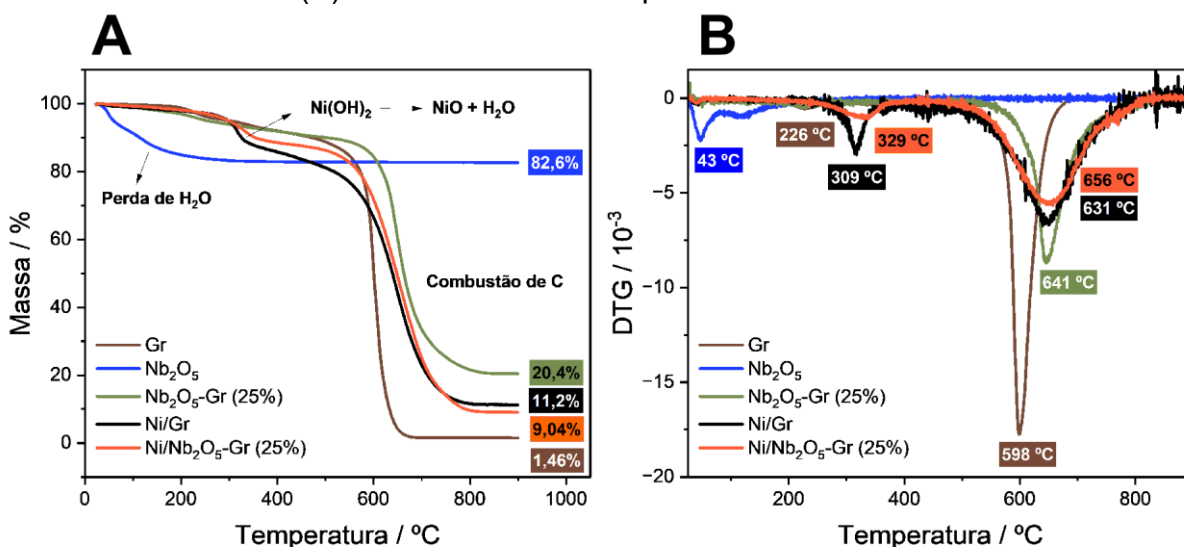
1 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2 5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS

3 5.1.1 Análise termogravimétrica

4 Os resultados de TGA dos suportes Gr, Nb₂O₅, Nb₂O₅-Gr (25%) e dos
5 catalisadores Ni/Gr e Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) estão apresentados na Figura 8. As curvas
6 de TGA dos materiais contendo Gr (Figura 6A) exibiram uma perda de massa entre
7 500 e 700 °C, atribuída à combustão da matriz carbonácea⁷⁶. Os perfis de derivada
8 termogravimétrica (DTG, do inglês *Derivative Thermogravimetry*) correspondentes
9 (Figura 6B), que indicam a temperatura de máxima taxa de decomposição, revelam
10 um evento de perda de massa em aproximadamente 226 °C para a amostra de Gr
11 puro. Este evento é possivelmente associado à decomposição de grupos funcionais
12 oxigenados residuais, como hidroxilas, epóxidos, carbonilas e carboxilas,
13 remanescentes do processo de síntese do material comercial^{76,77}.

14 Figura 8 – (A) Curvas de TGA das amostras: Gr (linha marrom), Nb₂O₅ (linha azul),
15 Nb₂O₅-Gr (25%) (linha verde), Ni/Gr (linha preta), Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) (linha laranja).
16 (B) Curvas DTG dos respectivos materiais.



17
18

Fonte: produzido pelo autor

19 Para a amostra de Nb₂O₅, observa-se uma perda de massa progressiva até
20 200 °C, atribuída à eliminação de água adsorvida e de hidratação estrutural. Esse
21 comportamento era esperado pois o material comercial é um óxido de nióbio
22 hidratado contendo 20% de água em sua estrutura. Uma análise mais detalhada dos
23 perfis de DTG revela um pico acentuado a 43 °C, associado à dessorção de água

1 fisicamente adsorvida, a qual é removida facilmente em temperaturas inferiores a
2 100 °C⁷⁸.

3 Os valores de massa residual obtidos para os suportes e catalisadores estão
4 apresentados na Tabela 3. O Gr exibiu uma massa residual de 1,46%, consistente
5 com impurezas reportadas pelo fornecedor. O Nb₂O₅ puro, além das perdas de água
6 relatadas, não apresentou nenhum outro evento significativo nas condições de
7 análise empregadas, devido à natureza da amostra, que é um óxido. Para o
8 compósito Nb₂O₅-Gr (25%), a massa residual de 20,4% foi corrigida subtraindo-se a
9 contribuição das impurezas do Gr (1,46%), resultando em um teor de Nb₂O₅ de
10 aproximadamente 18,9%. Isso indica uma perda de cerca de 6% de massa no
11 processo de síntese do suporte.

12 Tabela 2 – Massas residuais das curvas de TGA dos materiais

Material	Massa residual (%)
Gr	1,46
Nb ₂ O ₅	82,6
Nb ₂ O ₅ -Gr (25%)	20,4
Ni/Gr	7,90
Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%)	9,04

13 Fonte: produzido pelo autor

14 Para os catalisadores sintetizados, verificou-se uma perda de massa em torno
15 de 310 °C, a qual é atribuída à decomposição de espécies de Ni(OH)₂, formadas
16 durante a síntese poliol, para óxido de níquel (NiO). Essa decomposição está
17 expressa na Equação 12⁷⁹.



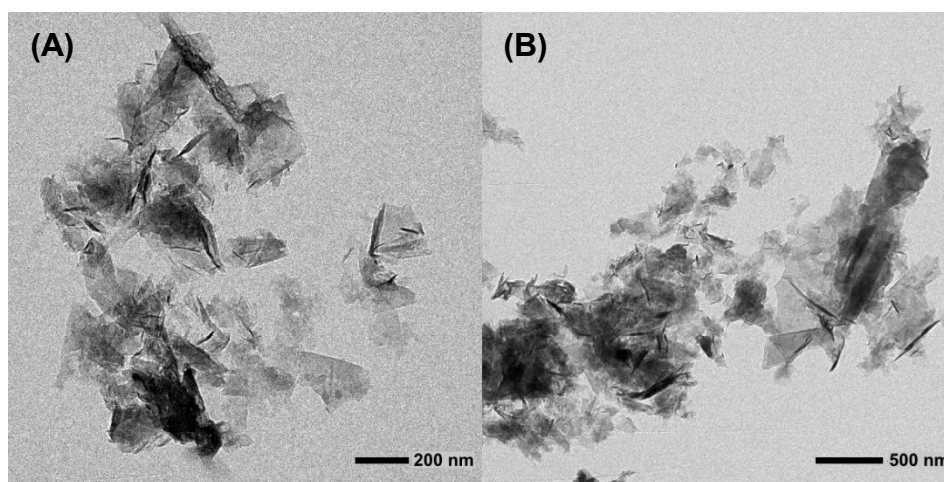
19 Os resultados indicaram uma massa residual de 6,44% para o Ni/Gr,
20 relacionada à presença de NiO (Equação 12). Ao realizar a conversão dos
21 percentuais de massa de NiO para Ni, o TGA indicou a presença de 5,06% de Ni
22 presente no Ni/Gr. Já o valor da massa residual obtida para o Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) ser
23 menor em comparação com o seu respectivo suporte indica que houve uma perda
24 de material durante a síntese poliol, possivelmente associada ao processo de
25 lavagem do catalisador. Dessa forma, não foi possível quantificar o teor de NiO
26 neste catalisador por meio de TGA. No entanto, a presença e ancoragem do Ni
27 foram confirmadas pelo AAS.

1 Os resultados obtidos por TGA e AAS apresentaram discrepância, embora
2 ambas as técnicas tenham indicado teores de Ni nos materiais sintetizados inferiores
3 ao valor teórico de 10%. A quantificação por AAS pode ser considerada mais
4 precisa, por medir diretamente a quantidade de Ni presente na amostra. Já pelo
5 TGA, por outro lado, os dados podem incluir na perda de massa a contribuição de
6 outras espécies que não se decompõem totalmente, o que pode interferir na
7 determinação do teor de Ni.

8 **5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão**

9 Dentre os suportes utilizados, as análises de TEM foram realizadas somente
10 para as amostras de Gr, Nb₂O₅ e Nb₂O₅-Gr (25%). As micrografias do Gr comercial
11 (Figura 9) exibem a morfologia característica do material, consistindo em folhas finas
12 e translúcidas com regiões de sobreposição⁶⁹. As áreas de menor contraste
13 correspondem a monocamadas ou poucas camadas de Gr, enquanto as regiões
14 mais escuras estão associadas ao empilhamento de múltiplas camadas, o que
15 resulta em maior espessura e, por conseguinte, em maior contraste eletrônico. Não
16 foi detectada a presença de partículas metálicas, indicando que a amostra é
17 constituída predominantemente por carbono, sem contaminações significativas.

18 Figura 9 – Imagens obtidas por TEM para o Gr nas escalas (A) 200 e (B) 500 nm



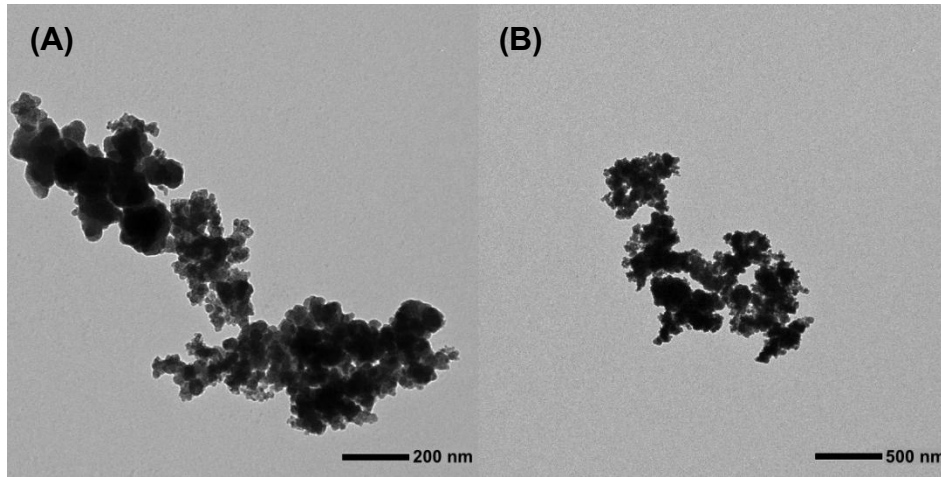
19
20

Fonte: produzido pelo autor

21 As análises para o Nb₂O₅ (Figura 10) evidenciam que a amostra apresenta
22 morfologia composta por agregados de nanopartículas com dimensões na faixa de
23 centenas de nanômetros. A estrutura altamente agregada, observada em diferentes

1 escalas (200 e 500 nm), sugere a formação de cadeias de nanopartículas
2 interconectadas, possivelmente unidas por forças de van der Waals^{70,71}.

3 Figura 10 – Micrografias de TEM para o Nb₂O₅ nas escalas (A) 200 e (B) 500 nm

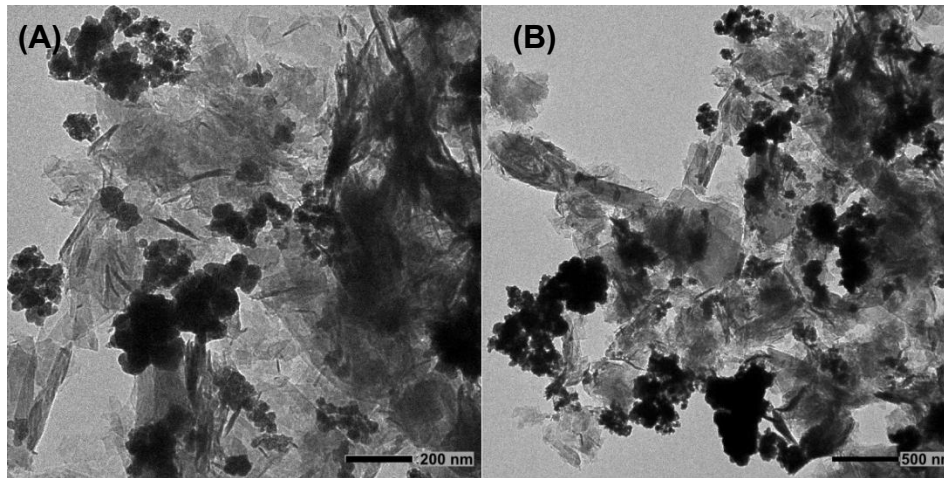


4
5 Fonte: produzido pelo autor
6

7 As micrografias do compósito Nb₂O₅-Gr (25%) (Figura 11) evidenciam a
8 ancoragem das nanopartículas de Nb₂O₅ sobre as lamelas de Gr. É possível
9 observar que as regiões mais claras correspondem às folhas finas e transparentes
10 de Gr, evidenciando sua natureza bidimensional e estrutura lamelar. Essas folhas
11 apresentam-se parcialmente sobrepostas e dobradas, sugerindo boa flexibilidade e
12 alta área superficial específica⁷². As áreas mais escuras correspondem a
13 aglomerados de nanopartículas de Nb₂O₅, cuja elevada densidade eletrônica resulta
14 em maior contraste na imagem⁷³. Esses aglomerados apresentam tamanhos
15 variados, com algumas nanopartículas menores dispersas e outras formando
16 clusters mais densos. Foi possível visualizar claramente a distribuição das
17 nanopartículas sobre a superfície do Gr, porém a distribuição não foi homogênea,
18 apresentando regiões com maior aglomeração. O tamanho nanométrico das
19 partículas de Nb₂O₅ aliado à alta dispersão no suporte, potencializa a exposição de
20 sítios ativos e favorece a difusão de espécies reativas, o que pode resultar em
21 melhor desempenho em reações superficiais⁷⁴. Além disso, a escala de barra de 200
22 nm permite concluir que tanto as folhas de Gr quanto os aglomerados de Nb₂O₅
23 encontram-se na faixa nanométrica, confirmando o caráter nanocompósito do
24 material.

1
2

Figura 11 – Imagens de TEM para o Nb₂O₅-Gr (25%) nas escalas (A) 200 e (B) 500 nm

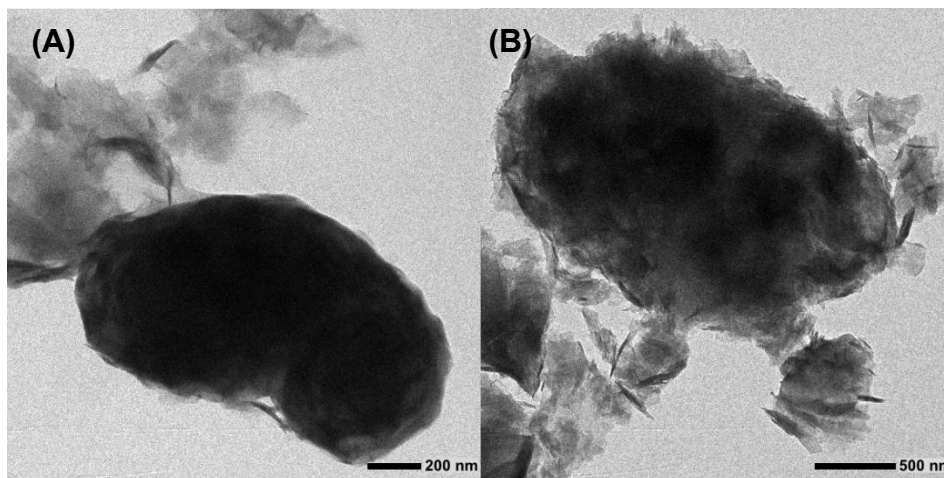


3
4

Fonte: produzido pelo autor

5 Dentre os catalisadores sintetizados, as análises de TEM foram efetuadas
6 apenas para o Ni/Gr e o Ni/Nb₂O₅-Gr (25%), uma vez que estes materiais
7 apresentaram melhor resposta eletroquímica, conforme será discutido
8 posteriormente. A Figura 10 mostra a estrutura do catalisador Ni/Gr, onde é possível
9 visualizar grandes aglomerados juntos as folhas de Gr. Essas partículas estão
10 associadas a formação de Ni que apresentam morfologia predominantemente
11 irregular e aglomerada. Nas imagens de TEM, é possível visualizar regiões de maior
12 contraste (mais escuras) correspondem às áreas de elevada densidade eletrônica,
13 associadas a essas espécies de Ni.

14 Figura 12 – Imagens obtidas por TEM para o Ni/Gr nas escalas (A) 200 e (B) 500 nm



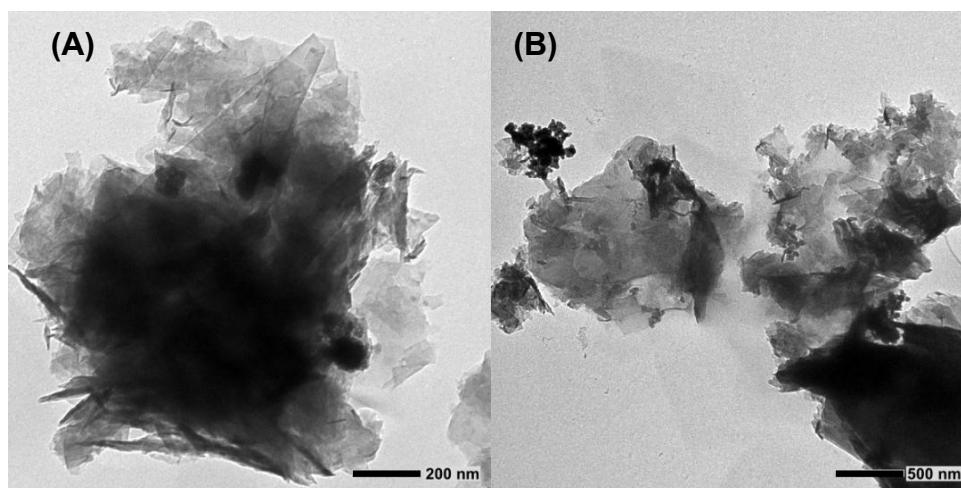
15
16

Fonte: produzido pelo autor

1 O tamanho das partículas é relativamente grande em relação à escala
2 nanométrica do suporte. O elevado grau de aglomeração das partículas de Ni
3 observado pode ser consequência de condições de síntese do método poliol. Essa
4 morfologia pode impactar a área superficial disponível do metal, reduzindo o número
5 de sítios ativos.

6 As análises para a amostra de Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) mostram aglomerados
7 densos, de elevado contraste, correspondente a espécies de Ni associadas ao
8 Nb₂O₅ disperso sobre folhas de Gr (Figura 13). Nesse material, o Nb₂O₅ apresentou
9 distribuição de forma menos evidente nas micrografias. A morfologia observada
10 sugere que o Ni se concentrou em regiões específicas, formando aglomerados
11 relativamente grandes, possivelmente devido à coalescência durante a etapa de
12 síntese.

13 Figura 13 – Imagens de TEM para o Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) nas escalas (A) 200 e
14 (B) 500 nm



15
16

Fonte: produzido pelo autor

17 A confirmação e a quantificação da presença de Ni nos catalisadores Ni/Gr e
18 Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) foi realizada por AAS. As análises foram conduzidas em
19 duplicata e seus resultados estão apresentados na Tabela 2. O menor teor de Ni
20 observado no material Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) pode estar associado a perdas durante a
21 síntese via poliol, particularmente na etapa de lavagem. Este efeito é atribuído à
22 forte afinidade do Nb₂O₅ por partículas metálicas e ao fato do Nb₂O₅ ter um caráter
23 hidrofílico, o que pode ter facilitado a remoção de uma fração do metal depositado
24 sobre o Nb₂O₅ durante o processo⁷⁵.

1 Tabela 3 – Percentual de níquel nos catalisadores sintetizados determinado por AAS

Catalisador	% de Ni
Ni/Gr	8,8 ± 0,6
Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr	3,0 ± 0,1

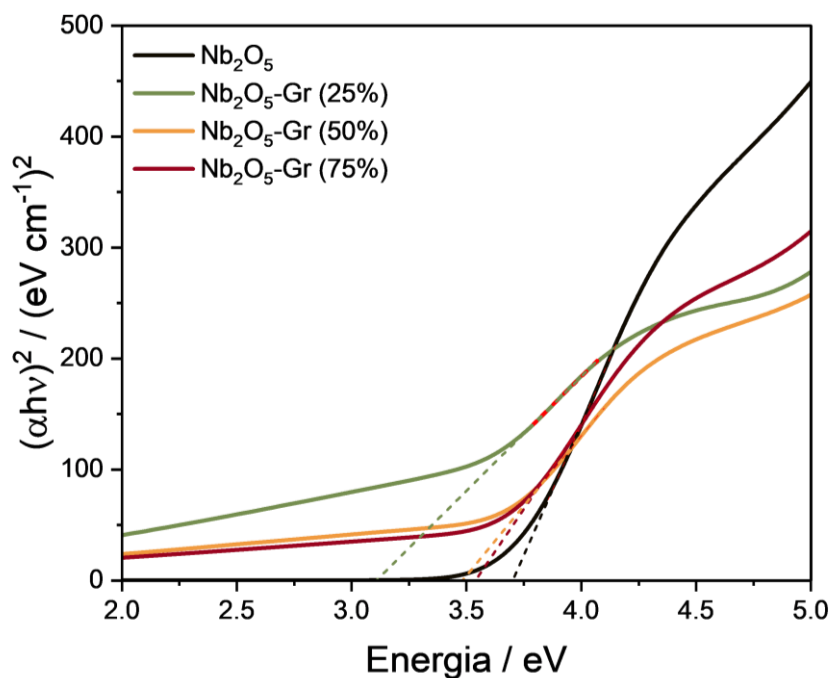
2

3

4 5.1.3 Espectrometria de refletância difusa

5 A energia de band gap dos materiais de Nb₂O₅ puro e os compósitos Nb₂O₅-
6 Gr nas proporções de 25%, 50% e 75% foi determinada por DRS. A Figura 14 ilustra
7 a extrapolação da região linear do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ em função de E_g , enquanto a
8 Tabela 4 apresenta os valores de band gap calculados pelo método de Tauc.

9 Figura 14 – Extrapolação da região linear de $(\alpha h\nu)^2$ em função de E_g para os
10 materiais Nb₂O₅ puro, Nb₂O₅-Gr (25%), Nb₂O₅-Gr (50%) e Nb₂O₅-Gr (75%)



11

12

Fonte: produzido pelo autor

13 Tabela 4– Valores de band gap calculados para os materiais Nb₂O₅ puro, Nb₂O₅-Gr
14 (25%), Nb₂O₅-Gr (50%) e Nb₂O₅-Gr (75%)

Material	E_g / eV
Nb ₂ O ₅	3,69
Nb ₂ O ₅ -Gr (25%)	3,11
Nb ₂ O ₅ -Gr (50%)	3,47
Nb ₂ O ₅ -Gr (75%)	3,54

15

Fonte: produzido pelo autor

1 Os resultados demonstraram que a incorporação de Gr promoveu uma
2 redução na energia do band gap dos compósitos em comparação ao Nb₂O₅ puro
3 (3,69 eV). Os valores obtidos foram de 3,11 eV, 3,47 eV e 3,54 eV para os suportes
4 Nb₂O₅-Gr (25%), Nb₂O₅-Gr (50%) e Nb₂O₅-Gr (75%), respectivamente. Essa
5 diminuição pode estar relacionada à formação de interações sinérgicas entre o Gr e
6 o Nb₂O₅, capazes de modificar a estrutura eletrônica do material e,
7 conseqüentemente, reduzir sua banda proibida⁸⁰. Essas alterações favorecem a
8 absorção de luz na região visível, ampliando o potencial de aplicação do suporte em
9 processos fotoeletroquímicos^{81,82}.

10 **5.1.4 Espectroscopia Raman**

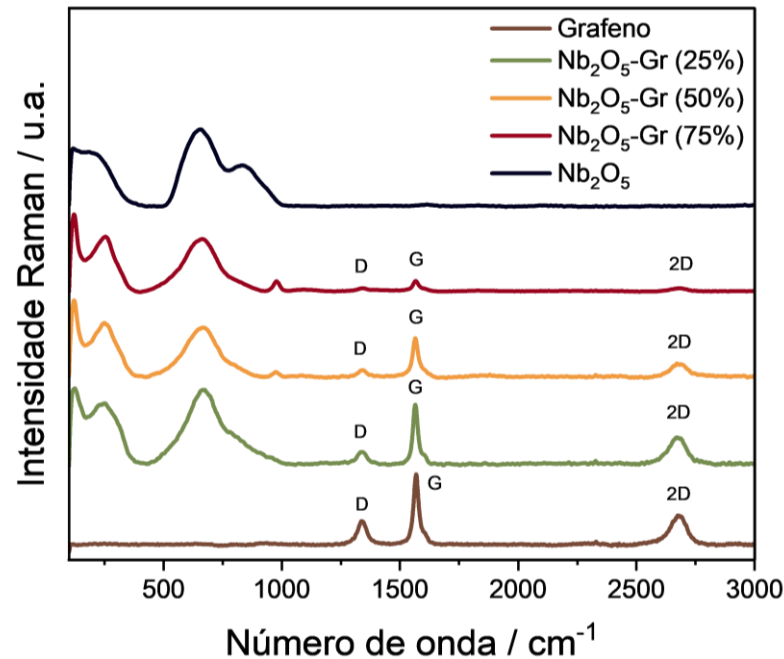
11 . A espectroscopia Raman foi empregada para a caracterização dos suportes
12 Gr e Nb₂O₅-Gr (25%, 50% e 75%) e dos catalisadores Ni/Gr e Ni/Nb₂O₅-Gr (25%).
13 Para fins de comparação, o Nb₂O₅ comercial também foi analisado. Os espectros
14 correspondentes estão apresentados na Figura 15.

15 A análise dos suportes mostrou a coexistência dos modos vibracionais do
16 Nb₂O₅ e das bandas características do Gr (D, G e 2D)⁸³. A amostra de referência
17 Nb₂O₅ apresentou bandas em 117 e 191 cm⁻¹ atribuídas a modos de baixa energia
18 da rede Nb-O, e bandas modos mais altos em 647 e 830 cm⁻¹, relacionados a
19 vibrações de ponte Nb-O-Nb e possivelmente modos de ordem local ou defeitos na
20 estrutura, respectivamente ⁸⁴⁻⁸⁶.

21 Para o Gr, observam-se bandas bem definidas em 1338 cm⁻¹ (banda D) e
22 1566 cm⁻¹ (banda G), atribuídas, respectivamente, a defeitos ou bordas da estrutura
23 e ao modo de estiramento E_{2g} dos carbonos sp². A banda 2D, característica do
24 segundo harmônico da banda D e indicativa do número de camadas, foi detectada
25 em aproximadamente 2670 cm⁻¹ ^{83,87}.

26 Para os espectros dos suportes Nb₂O₅-Gr nas proporções 25%, 50% e 75% é
27 observado uma coexistência nítida de bandas do Nb₂O₅ e do Gr, com intensidades
28 moduladas pela proporção mássica entre os dois componentes. Nos compósitos
29 Nb₂O₅-Gr (50%) e Nb₂O₅-Gr (75%), identificam-se bandas adicionais em 970 e 977
30 cm⁻¹, respectivamente. Esses modos podem ser atribuídos a vibrações de
31 terminação Nb=O ou a alterações no ambiente de coordenação do nióbio,
32 possivelmente induzidas pela interação com o Gr^{88,89}.

1 Figura 15 – Espectros de Raman para os suportes catalíticos Nb₂O₅ (linha azul
 2 escuro), Nb₂O₅-Gr (75%) (linha vermelha), Nb₂O₅-Gr (50%) (linha amarela), Nb₂O₅-
 3 Gr (25%) (linha verde) e Gr (linha marrom).



4
 5 Fonte: produzido pelo autor

6 A razão de intensidades I_D/I_G obtida nos espectros de Raman é um parâmetro
 7 utilizado para estimar a densidade de defeitos na estrutura do Gr. A análise dessa
 8 relação permite inferir a eficácia de modificações superficiais no material, uma vez
 9 que alterações na estrutura cristalina se refletem diretamente na intensidade relativa
 10 dessas bandas⁹⁰. Os valores das razões I_D/I_G obtidas para os suportes catalíticos
 11 estão dispostos na Tabela 5.

12 Tabela 5 – Valores obtidos para as razões I_D/I_G para os suportes catalíticos

Material	I _D /I _G
Gr	0,40
Nb ₂ O ₅ -Gr (25%)	0,20
Nb ₂ O ₅ -Gr (50%)	0,17
Nb ₂ O ₅ -Gr (75%)	0,28

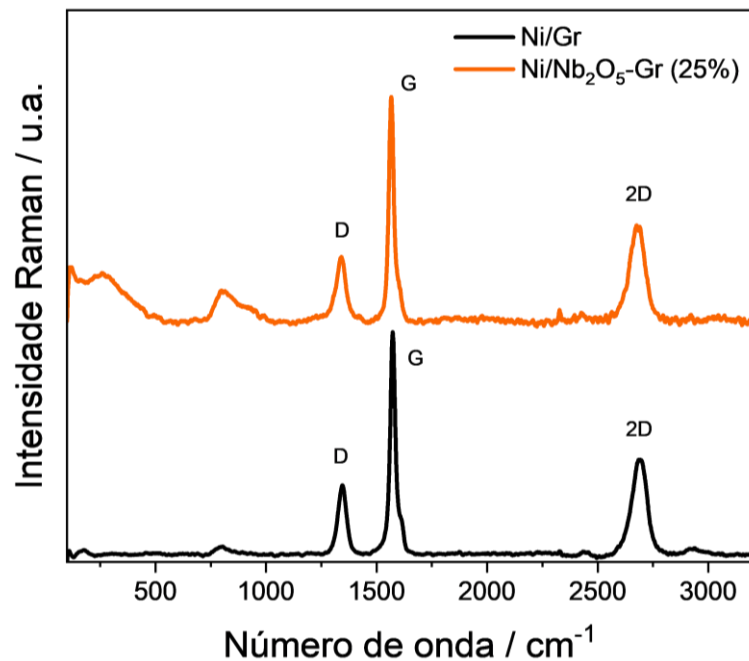
13 Fonte: produzido pelo autor

14
 15 O Gr apresentou uma razão I_D/I_G de 0,40. Já nos compósitos, observou-se
 16 uma redução significativa desse parâmetro: 0,20, 0,17 e 0,28 para os suportes
 17 Nb₂O₅-Gr nas proporções 25%, 50% e 75%, respectivamente. A diminuição da razão
 18 I_D/I_G nas amostras contendo óxido indica que a deposição de Nb₂O₅ promoveu uma

1 cobertura parcial dos defeitos do Gr^{91,92}. Este efeito foi mais acentuado para o
2 compósito com 50% de Nb₂O₅, que apresentou uma redução de 57,5% em relação
3 ao Gr puro. O aumento relativo do valor de I_D/I_G observado para o compósito com
4 75% de Nb₂O₅, quando comparado ao de 50%, sugere que concentrações mais
5 elevadas do óxido podem introduzir tensões estruturais ou criar novos defeitos na
6 rede de carbono, possivelmente devido a agregação de partículas de Nb₂O₅^{91,93}.

7 A Figura 16 mostra os espectros Raman obtidos para os catalisadores Ni/Gr e
8 Ni/Nb₂O₅-Gr (25%). No espectro do Ni/Gr, observou-se que introdução do Ni
9 promoveu um leve deslocamento na banda G (1572 cm⁻¹) para regiões de maior
10 energia em comparação ao Gr puro (1566 cm⁻¹). Este deslocamento para maiores
11 números de onda é classicamente atribuído a efeitos de p-doping (remoção de e⁻ da
12 rede de carbono) ou à indução de tensão de compressão na estrutura, sendo que
13 ambos os fenômenos elevam a frequência de vibração do modo E_{2g}. A presença do
14 metal pode provocar transferência de carga do Gr para as partículas metálicas ou
15 impor tensões locais nos sítios de ancoragem, resultando no deslocamento
16 observado. Adicionalmente, o deslocamento da banda D para 1344 cm⁻¹ e seu
17 aparente aumento de intensidade sugerem a introdução de defeitos e sítios de borda
18 adicionais durante o processo de deposição do Ni⁹⁴⁻⁹⁶.

19 Figura 16 – Espectros Raman para os catalisadores Ni/Gr (linha preta) e Ni/Nb₂O₅-
20 Gr (25%) (linha laranja)



21
22

Fonte: produzido pelo autor

1

2 No espectro do catalisador Ni/Nb₂O₅-Gr (25%), observam-se as bandas D, G
3 e 2D do Gr em 1340, 1565 e 2675 cm⁻¹, respectivamente. Notavelmente, a posição
4 da banda G praticamente não sofreu deslocamento em relação ao suporte Nb₂O₅-Gr
5 (25%) após a deposição do Ni. Esta estabilidade sugere que o efeito eletrônico
6 combinado do Nb₂O₅ e do Ni sobre o Gr resultou em uma interação distinta daquela
7 observada quando apenas o Ni é depositado.

8 Adicionalmente, a banda D manteve sua posição e intensidade pronunciada
9 em comparação com o suporte. Em relação aos modos do Nb₂O₅, as bandas em
10 121 e 257 cm⁻¹ não sofrem deslocamento significativo. No entanto, o modo
11 associado às vibrações Nb-O apresenta uma alteração pronunciada: surge uma
12 banda em 797 cm⁻¹, substituindo o modo observado em 664 cm⁻¹ no suporte. Este
13 deslocamento pode indicar uma modificação local na estrutura do óxido, como uma
14 maior distorção dos octaedros NbO₆, possivelmente decorrente da interação com o
15 Ni durante a ancoragem das nanopartículas, difusão superficial ou criação de
16 defeitos⁹⁷.

17 A razão I_D/I_G foi calculada para os catalisadores, obtendo-se 0,31 para o Ni/Gr
18 e 0,28 para o Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) (Tabela 6). Os valores obtidos indicam que o
19 processo de deposição do Ni introduziu um nível moderado de defeitos na estrutura
20 do Gr. A razão ligeiramente superior observada para o Ni/Gr sugere que o metal
21 provoca uma perturbação mais significativa na rede de carbono quando depositado
22 diretamente sobre o Gr. Em comparação, no catalisador Ni/Nb₂O₅-Gr (25%), parte
23 do Ni pode nuclear preferencialmente sobre as partículas de Nb₂O₅. Este
24 mecanismo de ancoragem indireta reduz a geração de defeitos na folha de Gr,
25 conforme evidenciado pelas micrografias de TEM.

26

27 Tabela 6 – Valores obtidos para as razões I_D/I_G para os catalisadores

Material	I _D /I _G
Ni/Gr	0,31
Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%)	0,28

28

Fonte: produzido pelo autor

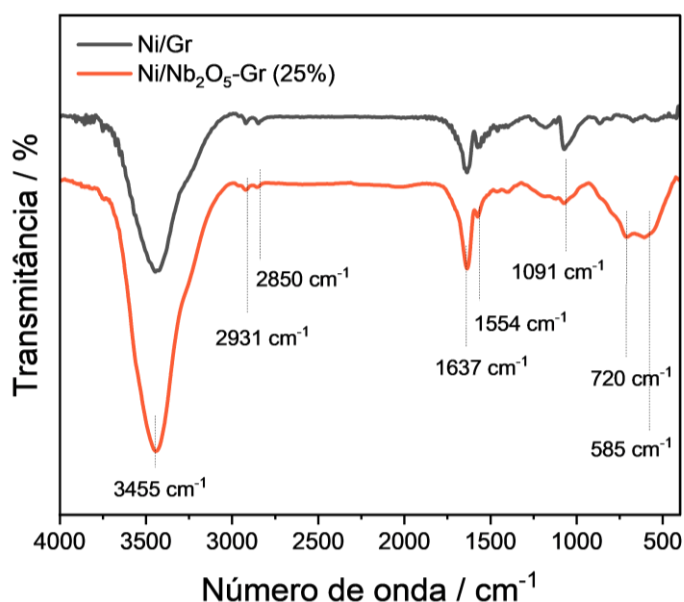
29 5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

30 As análises por FTIR foram realizadas para os catalisadores Ni/Gr e
31 Ni/Nb₂O₅-Gr (25%), cujos espectros são apresentados na Figura 17. Em ambos os

1 materiais, a banda larga em 3455 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$,
2 sugerindo a presença de água absorvida ou grupos funcionais hidroxila presentes na
3 superfície dos catalisadores. As bandas em 2931 e 2850 cm^{-1} correspondem aos
4 modos de estiramento assimétrico e simétrico de grupos C-H, comuns em materiais
5 carbonáceos. A absorção em 1637 cm^{-1} foi associada à presença de água nas
6 amostras. A banda em 1554 cm^{-1} indica a presença de modos C=C aromáticos da
7 rede do Gr. A absorção em 1091 cm^{-1} pode ser atribuída a modos $\nu(\text{C-O})$
8 relacionadas a resíduos de etilenoglicol que possam ter permanecido da síntese
9 polioliol, mesmo após o processo de lavagem^{98,99}. Bandas em 720 e 585 cm^{-1}
10 confirmam a presença de vibrações $\nu(\text{Nb-O-Nb})$ e $\nu(\text{Nb-O})$, características da
11 estrutura do Nb_2O_5 ^{100,101}.

12 Por meio das análises de FTIR, não foram detectadas as bandas vibracionais
13 características do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que tipicamente surgem em 650 cm^{-1} , atribuídas a modos
14 de deformação angular $\delta(\text{Ni-O-H})$, e em 470 cm^{-1} , referentes a modos de
15 estiramento $\nu(\text{Ni-O})$ ¹⁰²⁻¹⁰⁴. A ausência desses modos pode ser atribuída à baixa
16 concentração das espécies de Ni nas amostras.

17 Figura 17 – Espectro de FTIR para os catalisadores Ni/Gr (linha preta) e Ni/Nb₂O₅-Gr
18 (25%) (linha laranja)



19
20

Fonte: produzido pelo autor

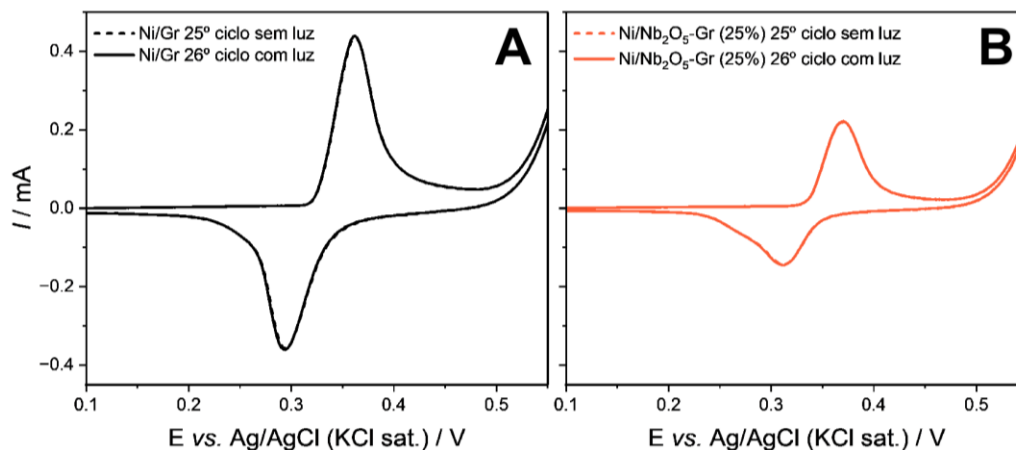
1 5.2 ESTUDOS FOTOELETROQUÍMICOS

2 5.2.1 Ativação eletroquímica dos catalisadores

3 Previamente aos estudos de eletro-oxidação do glicerol, os catalisadores
4 foram submetidos a um processo de ativação eletroquímica, a qual tem como
5 objetivo expor os sítios ativos de Ni no material por meio de sucessivas ciclagens de
6 CV. Esse processo contribuiu para a estabilização do catalisador e para o aumento
7 da ECSA, o que favoreceu as reações eletroquímicas subsequentes. A fim de avaliar
8 a influência da iluminação nesse processo de ativação, uma fonte de radiação com
9 comprimento de onda fixo ($\lambda = 365 \text{ nm}$) foi acionada, especificamente, entre o 25º e
10 o 26º ciclo de CV. A Figura 16 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para
11 este estudo, utilizando o GCE modificado com os catalisadores Ni/Gr e Ni/Nb₂O₅-Gr
12 (25%) em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹.

13 Os voltamogramas obtidos confirmaram a presença de Ni nos catalisadores
14 sintetizados devido a presença dos pares redox característicos do sistema
15 Ni(OH)₂/NiOOH, também conhecido como o par redox Ni²⁺/Ni³⁺. Nos voltamogramas
16 foram observados picos anódicos, em aproximadamente 0,36 V, atribuídos à
17 oxidação de Ni(OH)₂ a NiOOH, e picos catódicos em torno de 0,30 V, relacionados à
18 redução de NiOOH a Ni(OH)₂^{36,37}. É possível verificar que as análises de CV durante
19 o processo de ativação não revelaram variações nas respostas de corrente sob
20 iluminação, indicando que a emissão de luz não apresentou nenhuma influência
21 neste processo.

22 Figura 18 – Voltamogramas obtidos durante a ativação dos eletrodos modificados
23 com os catalisadores (A) Ni/Gr 25º ciclo sem luz (linha preta tracejada) e 26º ciclo
24 com luz (linha preta contínua); e (B) Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) 25º ciclo sem luz (linha
25 laranja tracejada) e 26º ciclo com luz (linha laranja contínua) em solução de
26 KOH 1,0 mol L⁻¹. Velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹



1 Fonte: produzido pelo autor

2 O catalisador Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) exibiu correntes inferiores às do material
3 sem a presença do óxido de nióbio que é atribuído à incorporação do Nb₂O₅, um
4 semicondutor cuja presença reduz a condutividade elétrica do compósito, conforme
5 esperado para materiais com essa natureza eletrônica⁵². Além disso, os perfis
6 voltamétricos apresentaram um deslocamento dos picos para potenciais mais
7 positivos. Tal efeito sugere a atuação de fatores cinéticos que dificultam a
8 progressão da reação, demandando maior aporte energético. A Tabela 7 apresenta
9 os valores de potenciais de pico anódicos (E_a), potencial de pico catódico (E_c), e
10 outros dados relevantes obtidos dos voltamogramas mostrados na Figura 16.

11 Tabela 7 – Dados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas de oxidação e
12 redução dos catalisadores em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹

Parâmetros	Ni/Gr	Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%)
E _a / V	0,36	0,37
E _c / V	0,29	0,31
ΔE _p / V	0,07	0,06
I _a / mA	0,44	0,22
I _c / mA	0,35	0,14
I _c /I _a	0,79	0,64

13 Fonte: produzido pelo autor

14 Com base nos dados obtidos, verifica-se que a reação do par redox Ni²⁺/Ni³⁺
15 apresenta características de um processo quasi-reversível, com diferenças de
16 potencial de pico (ΔE_p) de até 0,1 V. Este valor sugere uma cinética de transferência
17 de carga moderada, possivelmente influenciada pela espessura do filme catalítico
18 depositado sobre o GCE. Além disso, a razão entre as correntes de pico catódica
19 (I_c) e anódica (I_a) ser diferente de 1 para todos os materiais indica que uma parcela
20 das espécies oxidadas não sofre redução no potencial aplicado.

21 A ECSA dos catalisadores foi determinada a partir do 50º ciclo dos dados de
22 CV, permitindo uma avaliação quantitativa da densidade de sítios ativos¹⁰⁵. Os
23 valores calculados, apresentados na Tabela 8, revelam diferenças significativas
24 entre os materiais. O catalisador Ni/Gr exibiu uma ECSA de 0,42 cm², valor
25 consideravelmente superior ao do compósito Ni/Nb₂O₅-Gr (25%), que foi igual a 0,20
26 cm². Essa redução de aproximadamente 47% na área ativa pode ser atribuída à

1 menor condutividade elétrica do Nb₂O₅, cuja incorporação ao compósito limitou a
2 exposição e a acessibilidade dos sítios ativos de Ni.

3 Tabela 8 – ECSA calculada a partir do 50º ciclo de CV para os catalisadores Ni/Gr e
4 Ni/Nb₂O₅-Gr (25%)

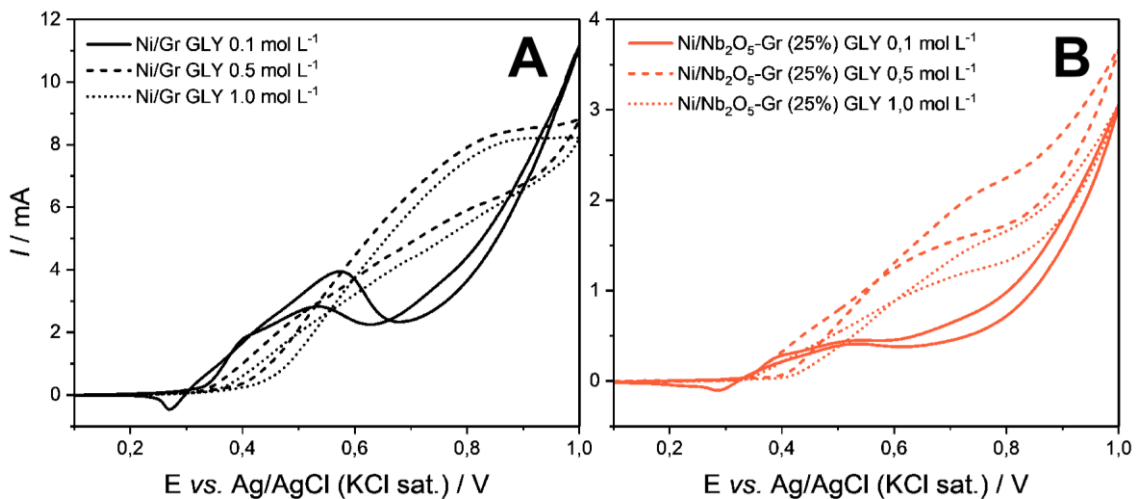
Material	ECSA / cm ²
Ni/Gr	0,42
Ni/Nb ₂ O ₅ -Gr (25%)	0,20

5 Fonte: produzido pelo autor

7 5.2.2 Variação da concentração de GLY no eletrólito

8 A influência da concentração de GLY na atividade catalítica foi investigada por
9 meio de CV na ausência de iluminação. Os ensaios foram realizados mantendo-se
10 constante a concentração de KOH em 1,0 mol L⁻¹ e variando-se a concentração de
11 GLY em 0,1, 0,5 e 1,0 mol L⁻¹. A Figura 19 apresenta os voltamogramas
12 correspondentes aos catalisadores Ni/Gr e Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) sob essas condições
13 experimentais.

14 Figura 19 – Voltamogramas de GEOR (100º ciclo) na ausência de luz com os
15 catalisadores (A) Ni/Gr (linha preta) e (B) Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) (linha laranja). Para
16 GLY 0,1 mol L⁻¹ (linha contínua), GLY 0,5 mol L⁻¹ (linha tracejada) e GLY 1,0 mol L⁻¹
17 (linha pontilhada)



18
19 Fonte: produzido pelo autor

20 Conforme evidenciado pelos voltamogramas, o catalisador Ni/Gr (Figura
21 17A) exibiu respostas de corrente superiores às do Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) (Figura 17B),
22 em concordância com os valores de ECSA previamente determinados para cada
23 material. O aumento da concentração de GLY promoveu alterações significativas

1 nos perfis voltamétricos de oxidação, particularmente com o desaparecimento ou
2 diminuição significativa do pico catódico nas concentrações 0,5 e 1,0 mol L⁻¹. Este
3 comportamento distinto está associado à transição entre os dois mecanismos de
4 reação, direto e indireto.

5 Em baixas concentrações de GLY, predomina o mecanismo de transferência
6 direta de elétrons, no qual as moléculas de GLY adsorvem-se na superfície do
7 NiOOH e são oxidadas por íons hidroxila (OH⁻) adsorvidos. Neste mecanismo, não
8 há consumo significativo da espécie NiOOH, permitindo a observação do pico
9 catódico correspondente à sua redução, conforme representado pela Equação
10 3^{10,11,33}. Em contraste, em concentrações elevadas de GLY (0,5 e 1,0 mol L⁻¹),
11 verifica-se a possivelmente predominância do mecanismo de transferência indireta
12 de elétrons, de acordo com o modelo de Fleischmann. Neste caso, o NiOOH atua
13 como mediador redox sendo consumido durante a oxidação do GLY e
14 subsequentemente reduzido a Ni(OH)₂, o que explica a supressão do pico catódico
15 nos voltamogramas, conforme descrito pela Equação 6. Os resultados obtidos
16 corroboram essa interpretação, demonstrando que o consumo significativo de
17 NiOOH nas reações de eletro-oxidação em concentrações mais altas de GLY
18 resultou na eliminação do pico catódico, característico do mecanismo indireto^{10,11,33}.

19 Diante deste estudo, selecionou-se a condição de KOH 1,0 mol L⁻¹ e GLY 0,1
20 mol L⁻¹ para as análises fotoeletroquímicas subsequentes dos catalisadores. Esta
21 escolha fundamenta-se no perfil voltamétrico observado, no qual os materiais
22 apresentaram picos de oxidação do glicerol definidos, permitindo uma análise mais
23 uniforme do desempenho catalítico na GEOR.

24 **5.2.3 Desempenho dos catalisadores na fotoeletro-oxidação do GLY**

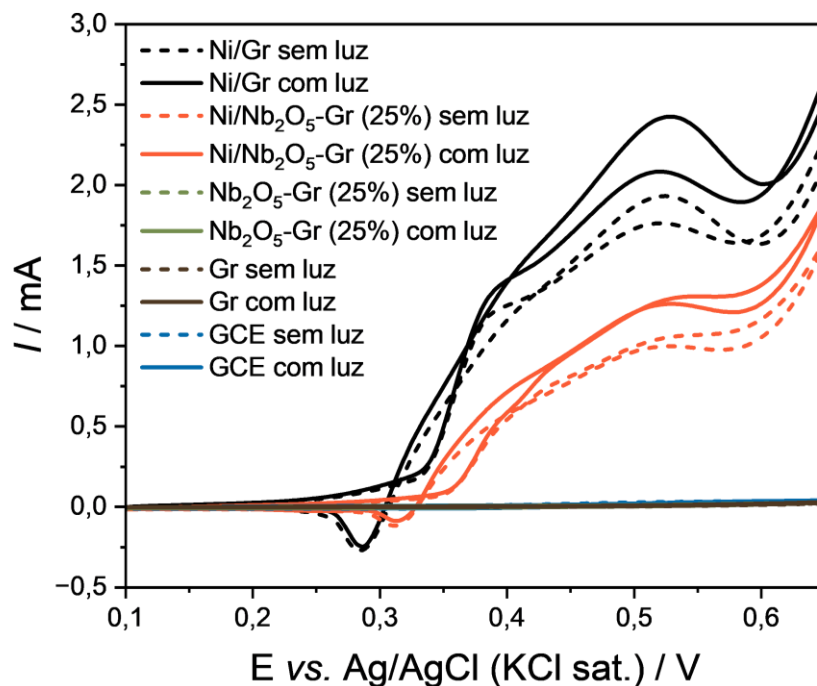
25 Para avaliar o desempenho fotoeletroquímico dos catalisadores na GEOR de
26 alta pureza (99,5%), os materiais foram submetidos a 100 ciclos de CV em solução
27 de KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo GLY 0,1 mol L⁻¹, na ausência e na presença de
28 iluminação ($\lambda = 365$ nm).

29 A fim de assegurar que o WE e os suportes não apresentassem atividade
30 catalítica intrínseca que pudesse interferir nos resultados, foram realizados
31 experimentos utilizando GCE sem modificação e modificado com os suportes Gr e
32 Nb₂O₅-Gr (25%), todos testados nas mesmas condições de iluminação. A Figura 20
33 apresenta o 100º ciclo de CV obtido para esses materiais nestas condições. Os

1 voltamogramas obtidos indicaram que GCE não modificado e os suportes catalíticos
2 empregados não apresentam respostas de corrente significativas durante o
3 processo de fotoeletro-oxidação do GLY, demonstrando a ausência de atividade
4 catalítica intrínseca desses materiais na reação investigada, mesmo sob condições
5 de iluminação. Estes resultados confirmam que o níquel e suas interações com os
6 suportes são determinantes para a atividade catalítica observada na GEOR.

7 Os catalisadores de Ni exibiram perfis voltamétricos semelhantes, sendo que
8 o Ni/Gr apresentou respostas de corrente superiores às do Ni/Nb₂O₅-Gr (25%). Para
9 o Ni/Gr, observou-se um pico anódico entre 0,38 e 0,40 V, atribuído à formação de
10 NiOOH^{33,36}. Este pico não foi identificado no voltamograma do catalisador contendo
11 Nb₂O₅, possivelmente devido à sobreposição pelo pico de oxidação do GLY, que
12 pode mascarar o sinal do par redox Ni²⁺/Ni³⁺. A oxidação do GLY ocorreu em
13 aproximadamente 0,52 V para ambos os materiais.

14 Figura 20 – Voltamogramas de CV da GEOR (100º ciclo) em KOH 1,0 mol L⁻¹ e GLY
15 0,1 mol L⁻¹ na presença (linha contínua) e ausência de luz (linha pontilhada) para os
16 materiais Ni/Gr (linha preta), Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) (linha laranja), Nb₂O₅-Gr (25%)
17 (linha verde), Gr (linha marrom) e GCE (linha azul)



18

19

Fonte: produzido pelo autor

20

21

22

23

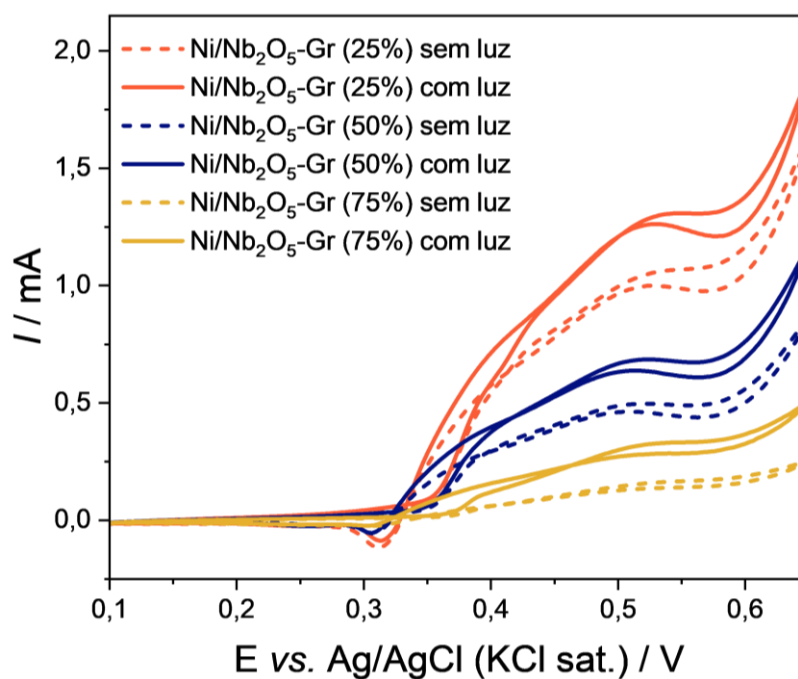
Durante a varredura reversa, foi detectado um segundo pico anódico em potenciais similares para as duas amostras, possivelmente associado à oxidação de intermediários de reação formados na varredura direta. Adicionalmente, registraram-se picos catódicos em 0,28 V para o Ni/Gr e 0,31 V para o Ni/Nb₂O₅-Gr (25%),

1 respectivamente. Esses picos são associados à redução do NiOOH para Ni(OH)₂
2 indicando a predominância do mecanismo indireto nessas condições³⁶. Além das
3 respostas de corrente inferiores, o Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) apresentou o início da
4 oxidação do glicerol em potencial mais elevado (0,31 V) em comparação ao Ni/Gr
5 (0,27 V), indicando a necessidade de aplicação de um maior sobrepotencial para o
6 desencadeamento da reação.

7 Ambos os catalisadores exibiram aumento na corrente sob iluminação, com o
8 Ni/Gr apresentando um incremento de 84% na eficiência catalítica, enquanto o
9 Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) mostrou um ganho de 82%. Nota-se que o efeito
10 fotoeletroquímico altera exclusivamente a corrente do pico de oxidação do GLY, sem
11 variações significativas no pico de redução do NiOOH. Além disso, o comportamento
12 fotoeletroquímico exibido pelo Ni/Gr, na ausência do óxido de nióbio, pode ser
13 atribuído ao fato de o Ni(OH)₂ constituir um semiconductor com band gap comparável
14 ao do Nb₂O₅¹⁰⁶. A maior eficiência catalítica observada para este material resulta,
15 provavelmente, da contribuição do Gr, que atua promovendo a transferência
16 eletrônica, suprimindo a recombinação de cargas e, conseqüentemente,
17 intensificando a reação de oxidação do álcool^{14,46}. Embora o Ni/Nb₂O₅-Gr (25%)
18 tenha apresentado um incremento de eficiência ligeiramente inferior, seu
19 desempenho fotoeletroquímico indica que o Nb₂O₅ também atua como semiconductor
20 fotossensível, gerando pares e⁻/h⁺ que participam do mecanismo de oxidação do
21 GLY¹⁶.

22 Para avaliar as diferentes proporções de Nb₂O₅ nos catalisadores, foram
23 realizados ensaios de CV em solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo GLY 0,1 mol L⁻¹,
24 sob condições de iluminação e no escuro, para os materiais Ni/Nb₂O₅-Gr (25%),
25 Ni/Nb₂O₅-Gr (50%) e Ni/Nb₂O₅-Gr (75%). Os resultados referentes a este estudo são
26 apresentados na Figura 21.

27 Figura 21 – Voltamogramas da GEOR (100° ciclo) em KOH 1,0 mol L⁻¹ e GLY 0,1
28 mol L⁻¹ na presença (linha contínua) e ausência de luz (linha tracejada) para os
29 catalisadores Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) (linha laranja), Ni/Nb₂O₅-Gr (50%) (linha azul) e
30 Ni/Nb₂O₅-Gr (75%) linha amarela)



1
2

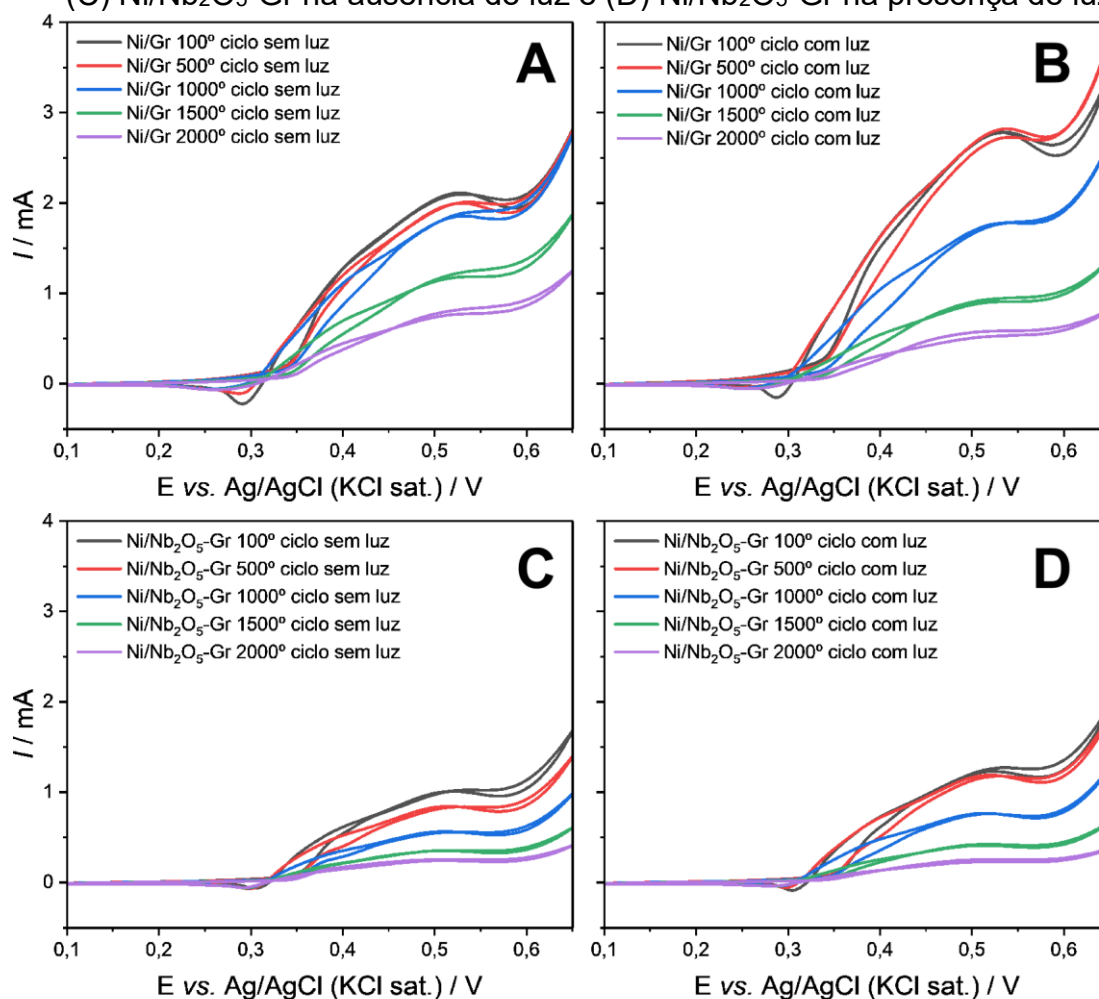
3 Observa-se que o Ni/Nb₂O₅-Gr (25%) exibiu a maior eficiência catalítica
 4 entre os materiais avaliados, tanto sob iluminação quanto no escuro. Entretanto, o
 5 catalisador Ni/Nb₂O₅-Gr (50%) apresentou o pico de oxidação do GLY em potenciais
 6 ligeiramente inferiores (0,50 V), comparado aos demais catalisadores (0,52 V),
 7 indicando um menor requerimento energético para a ocorrência da reação. O
 8 incremento de eficiência catalítica sob iluminação foi calculado, obtendo-se valores
 9 de 82%, 73% e 48% para os catalisadores Ni/Nb₂O₅-Gr (25%), (50%) e (75%),
 10 respectivamente. O desempenho superior do material com 25% de Nb₂O₅ sugere
 11 que esta proporção estabelece um equilíbrio favorável entre a condutividade elétrica
 12 do Gr e a atividade fotoeletrocatalítica do óxido de nióbio, enquanto concentrações
 13 mais elevadas de Nb₂O₅ (50% e 75%) provavelmente introduzem excesso de fase
 14 semicondutora, comprometendo a eficiência do transporte eletrônico^{107,108}. Em
 15 virtude da superior eficiência catalítica demonstrada pelo Ni/Nb₂O₅-Gr (25%), este
 16 material foi selecionado para as investigações subsequentes, sendo designado, a
 17 partir deste ponto, como Ni/Nb₂O₅-Gr.

18 **5.2.4 Estabilidade fotoeletroquímica dos catalisadores**

19 A estabilidade fotoeletroquímica dos materiais foi avaliada mediante a
 20 aplicação de 2000 ciclos de CV durante a reação de oxidação do GLY 0,1 mol L⁻¹
 21 em KOH 1,0 mol L⁻¹, sob condições de ausência e presença de radiação UV (λ = 365
 22 nm). Os resultados correspondentes são apresentados na Figura 22.

1 A análise comparativa das correntes de oxidação do GLY na varredura direta
2 entre os ciclos 100 e 2000 revelou diferentes perfis de desativação catalítica. Para o
3 Ni/Gr, observou-se uma redução de aproximadamente 36% na corrente sob
4 condição no escuro, contra 19% sob iluminação. No caso do Ni/Nb₂O₅-Gr, as perdas
5 de corrente foram de 24% no escuro e 20% sob irradiação. Os resultados
6 demonstram que a incorporação de Nb₂O₅ ao suporte confere maior estabilidade
7 eletrocatalítica durante ciclagens prolongadas, conforme evidenciado pelas menores
8 perdas de corrente do Ni/Nb₂O₅-Gr em comparação com o Ni/Gr nas mesmas
9 condições experimentais. Adicionalmente, verifica-se que a irradiação UV atenua
10 significativamente a degradação da atividade catalítica, particularmente para o Ni/Gr,
11 sugerindo a atuação de processos fotoinduzidos na manutenção da atividade ao
12 longo dos ciclos.

13 Figura 22 – Voltamogramas da GEOR em KOH 1,0 mol L⁻¹ e GLY 0,1 mol L⁻¹
14 durante 2000 ciclos para (A) Ni/Gr na ausência de luz, (B) Ni/Gr na presença de luz,
15 (C) Ni/Nb₂O₅-Gr na ausência de luz e (D) Ni/Nb₂O₅-Gr na presença de luz.



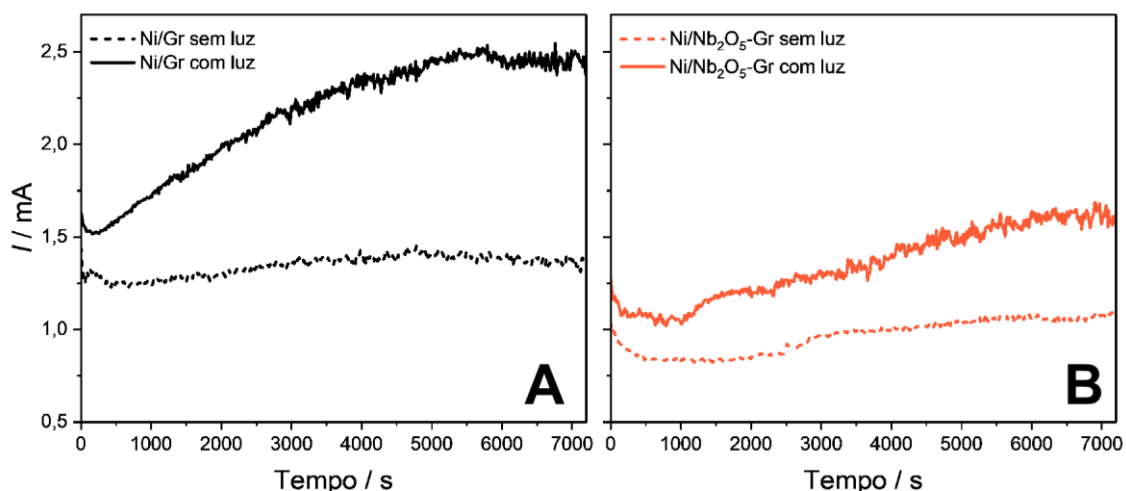
16
17

Fonte: produzido pelo autor

1 Em questão dos mecanismos envolvidos, a diminuição da resposta de
2 corrente durante a ciclagem pode ser atribuída a fenômenos de envenenamento por
3 intermediários de oxidação e/ou lixiviação parcial das espécies ativas¹⁰⁹. O impacto
4 mais pronunciado da iluminação no Ni/Gr, com redução de 36% para 19% na perda
5 de atividade, indica que, na ausência de Nb₂O₅, o estímulo fotoinduzido torna-se
6 crucial para a manutenção da performance catalítica. Em contrapartida, no Ni/Nb₂O₅-
7 Gr, cuja estabilidade intrínseca é superior, a contribuição relativa da irradiação
8 mostra-se menos significativa.

9 Os ensaios de CA (Figura 23) permitiram avaliar a estabilidade e a resposta
10 fotoeletrocatalítica dos materiais Ni/Gr e Ni/Nb₂O₅-Gr durante o potencial fixo de
11 oxidação do GLY 0,1 mol L⁻¹ em meio alcalino.

12 Figura 23 – Curvas cronoamperométricas da eletro-oxidação do GLY 0,1 mol L⁻¹ em
13 KOH 1,0 mol L⁻¹ no potencial fixo de oxidação do GLY na presença (linha contínua) e
14 ausência de luz (linha tracejada) para (A) Ni/Gr (linha preta) e (B) Ni/Nb₂O₅-Gr (linha
15 laranja)



16
17

Fonte: produzido pelo autor

18 As medidas de CA revelaram uma diminuição nos valores de corrente nos
19 primeiros minutos de reação. Este comportamento pode ser atribuído à
20 disponibilidade inicial de sítios ativos para adsorção das moléculas de GLY, seguida
21 pela ocupação progressiva desses sítios por intermediários de reação adsorvidos,
22 resultando em diminuição da atividade catalítica. Após essa etapa inicial, constatou-
23 se um comportamento distinto entre as condições de iluminação. Nos experimentos
24 realizados na ausência de luz, observou-se uma corrente relativamente estável,
25 porém com flutuações moderadas, indicativas de processos competitivos de

1 adsorção e dessorção na superfície do catalisador. Em contraste, sob irradiação UV
2 verificou-se um aumento progressivo e expressivo da corrente ao longo do tempo,
3 sugerindo a participação efetiva de processos fotoinduzidos na regeneração dos
4 sítios ativos e na intensificação da cinética de oxidação do GLY¹¹⁰.

5 A comparação quantitativa entre as condições de escuro e luz revelou
6 incrementos de eficiência de 56% para o Ni/Gr e 68% para o Ni/Nb₂O₅-Gr,
7 demonstrando que a adição de Nb₂O₅ potencializa o efeito fotoeletrocatalítico. Este
8 resultado indica que o Nb₂O₅ atua como componente semiconductor fotoativo, capaz
9 de gerar pares e⁻/h⁺ sob irradiação UV, promovendo maior separação de cargas e
10 facilitando a oxidação contínua do GLY. Além disso, a interação sinérgica entre o Ni
11 e o Nb₂O₅ ancorado no Gr contribui para um transporte eletrônico mais eficiente,
12 resultando em maior estabilidade e atividade sob iluminação¹¹¹⁻¹¹³.

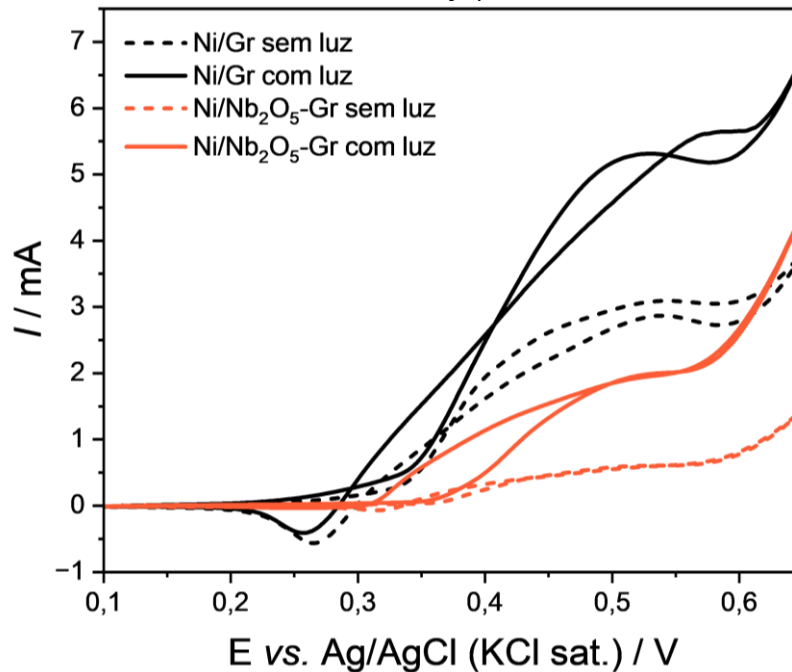
13 **5.2.5 Desempenho fotoeletroquímico em glicerol bruto**

14 Os voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais Ni/Gr e Ni/Nb₂O₅-Gr em
15 GLY bruto 0,1 mol L⁻¹ e KOH 1 mol L⁻¹ permitiram avaliar a influência da composição
16 do eletrodo e da irradiação luminosa no processo de oxidação do substrato
17 industrial. A escolha do GLY bruto (fornecido pela empresa OLFAR) como
18 combustível, em vez do GLY puro, teve como objetivo verificar se os catalisadores
19 são capazes de promover a oxidação em uma matriz complexa, contendo impurezas
20 e subprodutos típicos do processo de obtenção industrial do biodiesel. Para estes
21 estudos, empregou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação,
22 cujo espectro contínuo simula a irradiação solar. Os resultados obtidos estão sendo
23 mostrados na Figura 24.

24 Os voltamogramas obtidos para os catalisadores em GLY bruto exibiram
25 perfil eletroquímico semelhante ao registrado para o GLY puro. Para o Ni/Gr, o início
26 do processo de oxidação foi observado a 0,27 V, enquanto para o Ni/Nb₂O₅-Gr o
27 potencial de início foi de 0,37 V. Em ambos os casos, não foi detectado o pico
28 característico de formação do NiOOH, previamente observado nos ensaios com GLY
29 puro. A oxidação do GLY ocorreu em aproximadamente 0,52 V para os dois
30 catalisadores. Especificamente para o Ni/Gr, na varredura catódica, foi observado
31 um deslocamento do pico anódico atribuído à oxidação de intermediários formados
32 durante a GEOR para potenciais mais positivos (0,57 V). Adicionalmente, observou-
33 se o pico de redução do NiOOH para Ni(OH)₂, o qual não foi detectado para o

1 Ni/Nb₂O₅-Gr, indicando a predominância do mecanismo de transferência eletrônica
2 indireta neste material^{10,11,33}.

3 Figura 24 – Voltamogramas de CV da GEOR (100º ciclo) em eletrólito de KOH 1,0
4 mol L⁻¹ e GLY bruto (OLFAR) 0,1 mol L⁻¹ na presença (linha contínua) e ausência de
5 luz (linha tracejada) par aos materiais Ni/Gr (linha preta) e Ni/Nb₂O₅-Gr (linha
6 laranja)



7
8

Fonte: produzido pelo autor

9 Ambos os catalisadores apresentaram aumento expressivo da densidade de
10 corrente sob irradiação UV-Visível, com incremento de eficiência catalítica de 58%
11 para o Ni/Gr e 31% para o Ni/Nb₂O₅-Gr. Esses resultados confirmam a influência
12 positiva da iluminação na intensificação da GEOR, possivelmente associada à
13 geração de portadores de carga fotoinduzidos que favorecem a transferência
14 eletrônica entre o catalisador e o substrato¹¹⁴. Contudo, apesar do aumento
15 significativo da resposta fotoeletrocatalítica, não é possível atribuir esse efeito
16 unicamente à ação da radiação, uma vez que foi detectado aumento da temperatura
17 da solução durante os experimentos.

18 O aquecimento do meio reacional pode ter contribuído para a elevação das
19 correntes observadas, considerando que a condutividade elétrica dos
20 semicondutores aumenta com a temperatura, devido à maior mobilidade dos
21 portadores de carga e à diminuição da resistência interna do sistema
22 eletroquímico^{115,116}. Assim, o incremento de desempenho sob luz pode resultar de
23 um efeito combinado entre a excitação fotoeletrônica e o aquecimento térmico, o que

- 1 torna necessário o controle rigoroso da temperatura durante as medidas para uma
- 2 avaliação mais precisa da contribuição fotoinduzida.

1 6 CONCLUSÃO

2 Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados catalisadores à base de
3 níquel suportados em Gr e em compósitos de óxido de nióbio e Gr, com o objetivo
4 de avaliar seu desempenho na reação de fotoeletro-oxidação de GLY em meio
5 alcalino. As análises de TGA indicaram a formação de Ni(OH)_2 durante a síntese
6 poliol, mas não foi possível avaliar outras espécies de Ni presentes no catalisador.
7 As micrografias de TEM revelaram uma mistura heterogênea das nanopartículas de
8 Nb_2O_5 sobre as folhas de Gr, bem como a formação de aglomerados de Ni. As
9 análises de AAS confirmaram a incorporação de Ni nos catalisadores, apresentando
10 teores de 8,8% para o Ni/Gr e 3,0% para o Ni/ Nb_2O_5 -Gr (25%) indicando que
11 durante a lavagem do material após a síntese poliol, parte do metal depositado
12 sobre o Nb_2O_5 pode ter sido lixiviado devido a hidrofiliçidade desse óxido. A
13 espectroscopia Raman e as análises por FTIR confirmaram a coexistência das
14 bandas características do Gr e do Nb_2O_5 e indicaram modificações locais na
15 estrutura do Nb_2O_5 após a deposição do Ni, sugerindo interações sinérgicas entre o
16 metal e o óxido. Os resultados de DRS mostraram redução da energia de band gap
17 nos compósitos Nb_2O_5 -Gr a medida que mais Gr era adicionado na mistura, o que
18 favorece a absorção na região visível e amplia o potencial de aplicação dos
19 materiais em sistemas fotoativos.

20 Nos estudos fotoeletroquímicos, os catalisadores apresentaram os pares
21 redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$, com atividade significativa para a oxidação do GLY. A adição
22 de Nb_2O_5 ao suporte de Gr resultou em desempenho catalítico inferior em relação ao
23 Ni/Gr puro, tanto em condições de escuro quanto sob irradiação UV, provavelmente
24 devido ao menor condutividade elétrica do material, embora tenha apresentado uma
25 melhor estabilidade ao longo das ciclagens em CV. As medidas de CA
26 demonstraram incremento de eficiência de até 68% para o catalisador Ni/ Nb_2O_5 -Gr,
27 atribuído à maior separação de cargas fotoinduzidas e à sinergia entre as
28 propriedades semicondutoras do Nb_2O_5 e a elevada condutividade do Gr. A
29 avaliação dos materiais em GLY bruto mostrou-se relevante, uma vez que permitiu
30 investigar a eficiência catalítica em uma matriz complexa e mais representativa das
31 condições industriais.

32 De modo geral, os catalisadores desenvolvidos apresentaram alta
33 estabilidade, atividade eletroquímica e resposta fotoinduzida promissora, indicando

1 seu potencial para aplicação em processos sustentáveis de conversão de energia e
2 valorização de subprodutos do biodiesel. Para estudos futuros, propõe-se a
3 investigação dos intermediários reacionais formados durante a GEOR, bem como a
4 avaliação da seletividade dos catalisadores frente aos diferentes produtos de
5 oxidação.

1 REFERÊNCIAS

- 2 ¹STEVENS, Paul. **The geopolitical implications of future oil demand**. London:
3 The Royal Institute of International Affairs, 2019. (Research paper / Chatham
4 House).
- 5 ²MAYER, Adam. Fossil fuel dependence and energy insecurity. **Energy,**
6 **Sustainability and Society**, v. 12, n. 1, p. 27, 2022. DOI 10.1186/s13705-022-
7 00353-5
- 8 ³HU, Chuangang *et al.* Carbon-Based Metal-Free Electrocatalysis for Energy
9 Conversion, Energy Storage, and Environmental Protection. **Electrochemical**
10 **Energy Reviews**, v. 1, n. 1, p. 84–112, 2018. DOI 10.1007/s41918-018-0003-2
- 11 ⁴JILANI, Asim; IBRAHIM, Hussameldin. Development in Photoelectrochemical Water
12 Splitting Using Carbon-Based Materials: A Path to Sustainable Hydrogen Production.
13 **Energies**, v. 18, n. 7, p. 1603, 2025. DOI 10.3390/en18071603
- 14 ⁵SAMSUDIN, Mohamad Fakhru Ridhwan. Photovoltaic-Assisted
15 Photo(electro)catalytic Hydrogen Production: A Review. **Energies**, v. 16, n. 15, p.
16 5743, 2023. DOI 10.3390/en16155743
- 17 ⁶MOGES, Endalkachew Asefa *et al.* Materials of Value-Added Electrolysis for Green
18 Hydrogen Production. **ACS Materials Letters**, v. 6, n. 11, p. 4932–4954, 2024. DOI
19 10.1021/acsmaterialslett.4c01173
- 20 ⁷LI, Yan *et al.* PtAu alloying-modulated hydroxyl and substrate adsorption for glycerol
21 electrooxidation to C3 products. **Energy & Environmental Science**, v. 17, n. 12, p.
22 4205–4215, 2024. DOI 10.1039/D4EE00485J
- 23 ⁸TULEUSHOVA, Nazym *et al.* Glycerol electro-reforming in alkaline electrolysis cells
24 for the simultaneous production of value-added chemicals and pure hydrogen – Mini-
25 review. **Electrochemical Science Advances**, v. 3, n. 2, p. e2100174, 2023. DOI
26 10.1002/elsa.202100174
- 27 ⁹FAN, Linfeng *et al.* Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation. **Energy**
28 **Technology**, v. 9, n. 2, p. 2000804, 2021. DOI 10.1002/ente.202000804
- 29 ¹⁰OLIVEIRA, V. L. *et al.* Kinetic Investigations of Glycerol Oxidation Reaction on Ni/C.
30 **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 447–454, 2015. DOI 10.1007/s12678-015-0261-2
- 31 ¹¹HOUACHE, Mohamed S. E. *et al.* Electrochemical modification of nickel surfaces
32 for efficient glycerol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 310–
33 319, 2018. DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.08.089
- 34 ¹²OLIVEIRA, V. L. *et al.* Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline
35 medium – Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical**
36 **Chemistry**, v. 703, p. 56–62, 2013. DOI 10.1016/j.jelechem.2013.05.021
- 37 ¹³AHMED, Mahmoud A.; MOHAMED, Ashraf A. Recent progress in
38 semiconductor/graphene photocatalysts: synthesis, photocatalytic applications, and

- 1 challenges. **RSC Advances**, v. 13, n. 1, p. 421–439, 2022. DOI
2 10.1039/D2RA07225D
- 3 ¹⁴HU, Yumeng *et al.* Recent advance of graphene/semiconductor composite
4 nanocatalysts: Synthesis, mechanism, applications and perspectives. **Chemical**
5 **Engineering Journal**, v. 414, p. 128795, 2021. DOI 10.1016/j.cej.2021.128795
- 6 ¹⁵BACCARO, Alexandre; GUTZ, Ivano. FOTOELETROCATÁLISE EM
7 SEMICONDUTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À
8 NANOESCALA. **Química Nova**, 2017. DOI 10.21577/0100-4042.20170174
- 9 ¹⁶ZAREI, Ebrahim; OJANI, Reza. Fundamentals and some applications of
10 photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review. **Journal of**
11 **Solid State Electrochemistry**, v. 21, n. 2, p. 305–336, 2017. DOI 10.1007/s10008-
12 016-3385-2
- 13 ¹⁷CHILAKAMARRY, Chaitanya Reddy *et al.* Glycerol waste to value added products
14 and its potential applications. **Systems Microbiology and Biomanufacturing**, v. 1,
15 n. 4, p. 378–396, 2021. DOI 10.1007/s43393-021-00036-w
- 16 ¹⁸PIRZADI, Zahra; MESHKANI, Fereshteh. From glycerol production to its value-
17 added uses: A critical review. **Fuel**, v. 329, p. 125044, 2022. DOI
18 10.1016/j.fuel.2022.125044
- 19 ¹⁹BEN, Zhu Ying; SAMSUDIN, Hayati; YHAYA, Mohd Firdaus. Glycerol: Its
20 properties, polymer synthesis, and applications in starch based films. **European**
21 **Polymer Journal**, v. 175, p. 111377, 2022. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2022.111377
- 22 ²⁰AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
23 (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e**
24 **Biocombustíveis 2024**. [S. l.: s. n.], 2024.
- 25 ²¹KAUR, Jaspreet *et al.* Valorisation of crude glycerol to value-added products:
26 Perspectives of process technology, economics and environmental issues.
27 **Biotechnology Reports**, v. 27, p. e00487, 2020. DOI 10.1016/j.btre.2020.e00487
- 28 ²²ZHANG, Tianjian *et al.* Glycerol in energy transportation: a state-of-the-art review.
29 **Green Chemistry**, v. 23, n. 20, p. 7865–7889, 2021. DOI 10.1039/D1GC02597J
- 30 ²³WANG, Shuibo *et al.* Nanoscale high-entropy surface engineering promotes
31 selective glycerol electro-oxidation to glycerate at high current density. **Nature**
32 **Nanotechnology**, p. 1–10, 2025. DOI 10.1038/s41565-025-01881-9
- 33 ²⁴GLYCERIN PRICES UNCHANGED; BUYERS, SELLERS CAUTIOUS ABOUT
34 MARKET TREND. *In*: THE JACOBSEN. 13 jan. 2025.
- 35 ²⁵BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº 14.993, de 8 de outubro de 2024. **Lei nº**
36 **14.993**, Seção 1, n. 14.993, p. 1, 8 out. 2024.
- 37 ²⁶YU, Xiaowen *et al.* Electrocatalytic Glycerol Oxidation with Concurrent Hydrogen
38 Evolution Utilizing an Efficient MoOx/Pt Catalyst. **Small**, v. 17, n. 44, p. 2104288,
39 2021. DOI 10.1002/smll.202104288

- 1 ²⁷LIU, Bowen *et al.* Energy-saving H₂ production from a hybrid acid/alkali electrolyzer
2 assisted by anodic glycerol oxidation. **Nanoscale**, v. 14, n. 35, p. 12841–12848,
3 2022. DOI 10.1039/D2NR02689A
- 4 ²⁸YUAN, Chen *et al.* Hydrogen production performance of novel glycerin-based
5 electrolytic cell. **Renewable Energy**, v. 167, p. 862–868, 2021. DOI
6 10.1016/j.renene.2020.12.004
- 7 ²⁹LI, Shanlin *et al.* Vertical 3D Nanostructures Boost Efficient Hydrogen Production
8 Coupled with Glycerol Oxidation Under Alkaline Conditions. **Nano-Micro Letters**, v.
9 15, n. 1, p. 189, 2023. DOI 10.1007/s40820-023-01150-1
- 10 ³⁰WU, Gangfeng *et al.* Anodic glycerol oxidation to formate facilitating cathodic
11 hydrogen evolution with earth-abundant metal oxide catalysts. **Chemical**
12 **Engineering Journal**, v. 468, p. 143640, 2023. DOI 10.1016/j.cej.2023.143640
- 13 ³¹JIN, Jianchuan *et al.* Enhanced Electrocatalytic Performance for Selective Glycerol
14 Oxidation to Formic Acid at a Multiphase AuCu-Ag/AgBr Interface. **Catalysts**, v. 15,
15 n. 9, p. 831, 2025. DOI 10.3390/catal15090831
- 16 ³²SCHLÖGL, Robert. Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International**
17 **Edition**, v. 54, n. 11, p. 3465–3520, 2015. DOI 10.1002/anie.201410738
- 18 ³³HOUACHE, Mohamed S. E. *et al.* Electrochemical Valorization of Glycerol on Ni-
19 Rich Bimetallic NiPd Nanoparticles: Insight into Product Selectivity Using in Situ
20 Polarization Modulation Infrared-Reflection Absorption Spectroscopy. **ACS**
21 **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 17, p. 14425–14434, 2019. DOI
22 10.1021/acssuschemeng.9b01070
- 23 ³⁴NICKEL-BASED ELECTROCATALYSTS FOR WATER ELECTROLYSIS. [*s. d.*].
- 24 ³⁵KURT URHAN, Bingül *et al.* Ni(OH)₂-electrochemically reduced graphene oxide
25 nanocomposites as anode electrocatalyst for direct ethanol fuel cell in alkaline media.
26 **Chemical Physics Letters**, v. 763, p. 138208, 2021. DOI
27 10.1016/j.cplett.2020.138208
- 28 ³⁶SIMPSON, David E.; JUDA, Keith E.; ROY, Dipankar. Electroanalytical Assessment
29 of the Function of Nickel in Alkaline Electrocatalysis of Glycerol. **Electrocatalysis**, v.
30 9, n. 1, p. 86–101, 2018. DOI 10.1007/s12678-017-0421-7
- 31 ³⁷URSO, Mario; PRIOLO, Francesco; MIRABELLA, Salvo. Investigating the charge-
32 discharge behaviour of Ni(OH)₂ nanowalls. **Applied Surface Science**, v. 534, p.
33 147585, 2020. DOI 10.1016/j.apsusc.2020.147585
- 34 ³⁸HE, Zheng-Da *et al.* Low-spin state of Fe in Fe-doped NiOOH electrocatalysts.
35 **Nature Communications**, v. 14, n. 1, p. 3498, 2023. DOI 10.1038/s41467-023-
36 38978-5
- 37 ³⁹HALL, David S. *et al.* Nickel hydroxides and related materials: a review of their
38 structures, synthesis and properties. **Proceedings of the Royal Society A:**
39 **Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 471, n. 2174, p. 20140792,
40 2015. DOI 10.1098/rspa.2014.0792

- 1 ⁴⁰KAUFOLD, Benjamin W. *et al.* Plasmon-induced resonant energy transfer and flat
2 band formation in Fe and Co doped Ni(II) hydroxide for efficient photocatalytic
3 oxygen evolution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 27, n. 34, p. 18015–
4 18026, 2025. DOI 10.1039/D5CP01022E
- 5 ⁴¹FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The oxidation of organic
6 compounds at a nickel anode in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical**
7 **Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 31, n. 1, p. 39–49, 1971. DOI
8 10.1016/S0022-0728(71)80040-2
- 9 ⁴²MOAZZAMI, Nasim *et al.* Enhanced methanol electrooxidation by electroactivated
10 Pd/Ni(OH)₂/N-rGO catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n.
11 17, The hydrogen-based catalyst for degradation of hazardous pollutants, p. 6680–
12 6690, 2023. DOI 10.1016/j.ijhydene.2022.01.248
- 13 ⁴³MAHYARI, Mojtaba; SHAABANI, Ahmad. Retracted Article: Nickel nanoparticles
14 immobilized on three-dimensional nitrogen-doped graphene as a superb catalyst for
15 the generation of hydrogen from the hydrolysis of ammonia borane. **Journal of**
16 **Materials Chemistry A**, v. 2, n. 39, p. 16652–16659, 2014. DOI
17 10.1039/C4TA03940H
- 18 ⁴⁴JULKAPLI, Nurhidayatullaili Muhd; BAGHERI, Samira. Graphene supported
19 heterogeneous catalysts: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**,
20 v. 40, n. 2, p. 948–979, 2015. DOI 10.1016/j.ijhydene.2014.10.129
- 21 ⁴⁵FEI, Huilong *et al.* Single atom electrocatalysts supported on graphene or
22 graphene-like carbons. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 20, p. 5207–5241,
23 2019. DOI 10.1039/C9CS00422J
- 24 ⁴⁶TIWARI, Santosh K. *et al.* Graphene research and their outputs: Status and
25 prospect. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 5, n. 1, p. 10–
26 29, 2020. DOI 10.1016/j.jsamd.2020.01.006
- 27 ⁴⁷KUANG, Panyong *et al.* 3D Graphene-Based H₂-Production Photocatalyst and
28 Electrocatalyst. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 14, p. 1903802, 2020. DOI
29 10.1002/aenm.201903802
- 30 ⁴⁸RODRÍGUEZ-PÉREZ, Laura; HERRANZ, Ma Ángeles; MARTÍN, Nazario. The
31 chemistry of pristine graphene. **Chemical Communications**, v. 49, n. 36, p. 3721–
32 3735, 2013. DOI 10.1039/C3CC38950B
- 33 ⁴⁹LOPES, Osmando F. *et al.* NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE
34 SYNTHESIS OF Nb₂ O₅ AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS
35 PHOTOCATALYSIS. **Química Nova**, 2014. DOI 10.5935/0100-4042.20140280
- 36 ⁵⁰DA CRUZ, J.A. *et al.* Structural characterization of Brazilian niobium pentoxide and
37 treatment to obtain the single phase (H-Nb₂O₅). **Thermal Science and Engineering**
38 **Progress**, v. 25, p. 101015, 2021. DOI 10.1016/j.tsep.2021.101015
- 39 ⁵¹KUMARI, Neha *et al.* Dependence of photoactivity of niobium pentoxide (Nb₂O₅)
40 on crystalline phase and electrokinetic potential of the hydrocolloid. **Solar Energy**

- 1 **Materials and Solar Cells**, v. 208, p. 110408, 2020. DOI
2 10.1016/j.solmat.2020.110408
- 3 ⁵²SHEN, Fei *et al.* Niobium pentoxide based materials for high rate rechargeable
4 electrochemical energy storage. **Materials Horizons**, v. 8, n. 4, p. 1130–1152, 2021.
5 DOI 10.1039/D0MH01481H
- 6 ⁵³HUMANS, IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to.
7 SOLAR AND ULTRAVIOLET RADIATION. *In*: RADIATION. [S. I.]: International
8 Agency for Research on Cancer, 2012.
- 9 ⁵⁴WHEELER-JONES, Evangeline C.; LOVERIDGE, Melanie J.; WALTON, Richard I.
10 Investigating the influence of synthesis route on the crystallinity and rate capability of
11 niobium pentoxide for energy storage. **Electrochimica Acta**, v. 392, p. 138964,
12 2021. DOI 10.1016/j.electacta.2021.138964
- 13 ⁵⁵AL-MARRI, Abdulhadi Hamad *et al.* Photocatalytic performance of Nb2O5-
14 graphene heterojunction for the degradation of methylene blue. **Polyhedron**, v. 260,
15 p. 117080, 2024. DOI 10.1016/j.poly.2024.117080
- 16 ⁵⁶RUIYI, Li; XIAOYUE, Liu; ZAIJUN, Li. Nb2O5-graphene heterojunction composite
17 with ultrahigh photocatalytic activity for solar light driven photodegradation of
18 ciprofloxacin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 446,
19 p. 115188, 2024. DOI 10.1016/j.jphotochem.2023.115188
- 20 ⁵⁷HE, Huichao *et al.* Preparation of well-distributed Pt–Ni nanoparticles on/into
21 TiO₂NTs by pulse electrodeposition for methanol photoelectro-oxidation. **Catalysis**
22 **Communications**, v. 16, n. 1, p. 140–143, 2011. DOI 10.1016/j.catcom.2011.09.031
- 23 ⁵⁸WANG, Caiqin *et al.* Enhancing solar-driven photoelectrocatalytic efficiency of Au
24 nanoparticles with defect-rich hydrogenated TiO₂ toward ethanol oxidation.
25 **Chemical Engineering Journal**, v. 445, p. 136562, 2022. DOI
26 10.1016/j.cej.2022.136562
- 27 ⁵⁹ALULEMA-PULLUPAXI, Paulina *et al.* Fundamentals and applications of
28 photoelectrocatalysis as an efficient process to remove pollutants from water: A
29 review. **Chemosphere**, v. 281, p. 130821, 2021. DOI
30 10.1016/j.chemosphere.2021.130821
- 31 ⁶⁰SHI, Jingwei; WANG, Baoling; HU, Sujuan. From photo-assisted methanol catalytic
32 oxidation to direct methanol fuel cells: Applications of semiconductors-based
33 electrode. **Surfaces and Interfaces**, v. 46, p. 103970, 2024. DOI
34 10.1016/j.surfin.2024.103970
- 35 ⁶¹ZHAI, Chunyang *et al.* High Efficiency Photoelectrocatalytic Methanol Oxidation on
36 CdS Quantum Dots Sensitized Pt Electrode. **ACS Applied Materials & Interfaces**,
37 v. 8, n. 9, p. 5972–5980, 2016. DOI 10.1021/acsami.5b10234
- 38 ⁶²OLFAR S/A. **Certificado de Qualidade: Glicerina Bruta - Única**. Erechim, RS:
39 OLFAR S/A, 2025. Laudo técnico.

- 1 ⁶³ZHANG, Jianbo *et al.* Simple synthesized Pt/GNs/TiO₂ with good mass activity and
2 stability for methanol oxidation. **Nanotechnology**, v. 28, n. 50, p. 505603, 2017. DOI
3 10.1088/1361-6528/aa9699
- 4 ⁶⁴SUI, Xu-Lei *et al.* Investigation on C–TiO₂ nanotubes composite as Pt catalyst
5 support for methanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 255, p. 43–51,
6 2014. DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.01.001
- 7 ⁶⁵NEIVA, Eduardo G.C.; ZARBIN, Aldo J.G. Flexible and ITO-free asymmetric energy
8 storage devices based on graphene/Ni(OH)₂ nanocomposites. **Applied Surface
9 Science**, v. 528, p. 146944, 2020. DOI 10.1016/j.apsusc.2020.146944
- 10 ⁶⁶MEZALIRA, Daniela Z.; NEIVA, Eduardo G.C.; ZARBIN, Aldo J.G. Transparent
11 Film of Carbon Nanotubes/Ni(OH)₂ Nanocomposite for Application in Alkaline
12 Batteries. **Synthetic Metals**, p. 117886, 2025. DOI 10.1016/j.synthmet.2025.117886
- 13 ⁶⁷MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How To Correctly
14 Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based
15 on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p.
16 6814–6817, 2018. DOI 10.1021/acs.jpcllett.8b02892
- 17 ⁶⁸COSSAR, Emily *et al.* Comparison of electrochemical active surface area methods
18 for various nickel nanostructures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 870,
19 p. 114246, 2020. DOI 10.1016/j.jelechem.2020.114246
- 20 ⁶⁹ALBERS, Peter W. *et al.* The characterisation of commercial 2D carbons:
21 graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. **Materials Advances**, v. 3,
22 n. 6, p. 2810–2826, 2022. DOI 10.1039/D1MA01023A
- 23 ⁷⁰ENDRES, Stefan Christian; CIACCHI, Lucio Colombi; MÄDLER, Lutz. A review of
24 contact force models between nanoparticles in agglomerates, aggregates, and films.
25 **Journal of Aerosol Science**, v. 153, p. 105719, 2021. DOI
26 10.1016/j.jaerosci.2020.105719
- 27 ⁷¹RABA, Angela M.; BAUTISTA-RUÍZ, Jorge; JOYA, Miryam R. Synthesis and
28 Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the
29 Growth Process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 2016. DOI
30 10.1590/1980-5373-mr-2015-0733
- 31 ⁷²STOBINSKI, L. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the
32 XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy
33 and Related Phenomena**, v. 195, p. 145–154, 2014. DOI
34 10.1016/j.elspec.2014.07.003
- 35 ⁷³CARNEIRO, Jussara F. *et al.* Nb₂O₅ nanoparticles supported on reduced
36 graphene oxide sheets as electrocatalyst for the H₂O₂ electrogeneration. **Journal
37 of Catalysis**, v. 332, p. 51–61, 2015. DOI 10.1016/j.jcat.2015.08.027
- 38 ⁷⁴ZHANG, Yang *et al.* T-Nb₂O₅ nanoparticles confined in carbon nanotubes with fast
39 ion diffusion rates for lithium storage. **Dalton Transactions**, v. 50, n. 41, p. 14532–
40 14536, 2021. DOI 10.1039/D1DT02735B

- 1 ⁷⁵ANTONINI, Leonardo Marasca *et al.* Photoactivity of nanostructured porous
2 Nb₂O₅: Effect of Pt, Ta, Cu, and Ti impregnation. **International Journal of Ceramic**
3 **Engineering & Science**, v. 4, n. 6, p. 379–390, 2022. DOI 10.1002/ces2.10159
- 4 ⁷⁶FARIVAR, Farzaneh *et al.* Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight
5 against “Fake graphene” materials. **Carbon**, v. 179, p. 505–513, 2021. DOI
6 10.1016/j.carbon.2021.04.064
- 7 ⁷⁷DEHGHANZAD, Behzad *et al.* Synthesis and characterization of graphene and
8 functionalized graphene via chemical and thermal treatment methods. **RSC**
9 **Advances**, v. 6, n. 5, p. 3578–3585, 2016. DOI 10.1039/C5RA19954A
- 10 ⁷⁸UMESHBABU, Ediga *et al.* Facile Synthesis of Ordered Mesoporous Orthorhombic
11 Niobium Oxide (T-Nb₂O₅) for High-Rate Li-Ion Storage with Long Cycling Stability.
12 **Batteries**, v. 9, n. 7, p. 357, 2023. DOI 10.3390/batteries9070357
- 13 ⁷⁹FARAH HANIS NIK ZAIMAN, Nik; SHAARI, Norazuwana. Review on flower-like
14 structure nickel based catalyst in fuel cell application. **Journal of Industrial and**
15 **Engineering Chemistry**, v. 119, p. 1–76, 2023. DOI 10.1016/j.jiec.2022.11.048
- 16 ⁸⁰RUIYI, Li; XIAOYUE, Liu; ZAIJUN, Li. Nb₂O₅-graphene heterojunction composite
17 with ultrahigh photocatalytic activity for solar light driven photodegradation of
18 ciprofloxacin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 446,
19 p. 115188, 2024. DOI 10.1016/j.jphotochem.2023.115188
- 20 ⁸¹RUIYI, Li; XIAOYUE, Liu; ZAIJUN, Li. Nb₂O₅-graphene heterojunction composite
21 with ultrahigh photocatalytic activity for solar light driven photodegradation of
22 ciprofloxacin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 446,
23 p. 115188, 2024. DOI 10.1016/j.jphotochem.2023.115188
- 24 ⁸²AL-MARRI, Abdulhadi Hamad *et al.* Photocatalytic performance of Nb₂O₅-
25 graphene heterojunction for the degradation of methylene blue. **Polyhedron**, v. 260,
26 p. 117080, 2024. DOI 10.1016/j.poly.2024.117080
- 27 ⁸³POLITANO, Grazia Giuseppina; VERSACE, Carlo. Recent Advances in the Raman
28 Investigation of Structural and Optical Properties of Graphene and Other Two-
29 Dimensional Materials. **Crystals**, v. 13, n. 9, p. 1357, 2023. DOI
30 10.3390/cryst13091357
- 31 ⁸⁴CARVALHO, R. C. *et al.* Optoelectronic and thermodynamic properties, infrared
32 and Raman spectra of NbO₂ and Nb₂O₅ from DFT formalism. **Journal of Physics**
33 **and Chemistry of Solids**, v. 163, p. 110549, 2022. DOI 10.1016/j.jpcs.2021.110549
- 34 ⁸⁵WANG, Lu *et al.* Facile fabrication of Fe-doped Nb₂O₅ nanofibers by an
35 electrospinning process and their application in photocatalysis. **RSC Advances**, v.
36 11, n. 1, p. 462–469, 2020. DOI 10.1039/D0RA10042K
- 37 ⁸⁶RANGEL, Uriel Darhê Oudinot Dias *et al.* Investigating the impact of
38 nanostructured Nb₂O₅-based coating on the corrosion and corrosion-fatigue
39 resistance of 2198-T8 aluminium alloy. **Journal of Materials Research**, 2025. DOI
40 10.1557/s43578-025-01631-6

- 1 ⁸⁷WU, Jiang-Bin *et al.* Raman spectroscopy of graphene-based materials and its
2 applications in related devices. 2018. DOI 10.1039/C6CS00915H
- 3 ⁸⁸NAGARAJU, P. *et al.* Surfactant-Free Synthesis of Nb₂O₅ Nanoparticles Anchored
4 Graphene Nanocomposites with Enhanced Electrochemical Performance for
5 Supercapacitor Electrodes. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, p. 160, 2020. DOI
6 10.3390/nano10010160
- 7 ⁸⁹CALVO-VILLOSLADA, Aarón *et al.* Phase-Dependent Photocatalytic Activity of
8 Nb₂O₅ Nanomaterials for Rhodamine B Degradation: The Role of Surface Chemistry
9 and Crystal Structure. **Nanomaterials**, v. 15, n. 11, p. 846, 2025. DOI
10 10.3390/nano15110846
- 11 ⁹⁰DATT BHATT, Mahesh; KIM, Heeju; KIM, Gunn. Various defects in graphene: a
12 review. **RSC Advances**, v. 12, n. 33, p. 21520–21547, 2022. DOI
13 10.1039/D2RA01436J
- 14 ⁹¹LESIAK, B. *et al.* Chemical and structural properties of reduced graphene oxide—
15 dependence on the reducing agent. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 5, p.
16 3738–3754, 2021. DOI 10.1007/s10853-020-05461-1
- 17 ⁹²HU, Yan-Ze *et al.* Regulating interface interaction in alumina/graphene composites
18 with nano alumina coating transition layers. **RSC Advances**, v. 14, n. 28, p. 20020–
19 20031, 2024. DOI 10.1039/D4RA00356J
- 20 ⁹³RAHMAT, Subagja Toto *et al.* Electrophoretic Deposition of Graphene Oxide and
21 Reduced Graphene Oxide on the Rutile Phase of TiO₂ Nanowires for Rapid
22 Reduction of Cr (VI) under Simulated Sunlight Irradiation. **Catalysts**, v. 12, n. 10, p.
23 1282, 2022. DOI 10.3390/catal12101282
- 24 ⁹⁴ZHENG, Xiaoming *et al.* The Raman redshift of graphene impacted by gold
25 nanoparticles. **AIP Advances**, v. 5, n. 5, p. 057133, 2015. DOI 10.1063/1.4921316
- 26 ⁹⁵WU, Wenjing *et al.* Recent advances on Raman spectroscopy of graphene: towards
27 biosensing applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 318, p. 129281,
28 2024. DOI 10.1016/j.matchemphys.2024.129281
- 29 ⁹⁶RAO, Rahul *et al.* Spectroscopic evaluation of charge-transfer doping and strain in
30 graphene/ MoS_2 heterostructures. **Physical Review B**, v. 99, n. 19,
31 p. 195401, 2019. DOI 10.1103/PhysRevB.99.195401
- 32 ⁹⁷IORDANOVA, Reni *et al.* Structure and Luminescent Properties of Niobium-
33 Modified ZnO-B₂O₃:Eu³⁺ Glass. **Materials**, v. 17, n. 6, p. 1415, 2024. DOI
34 10.3390/ma17061415
- 35 ⁹⁸ZHOU, Nan *et al.* Solvothermal synthesis of three-dimensional, Fe₂O₃ NPs-
36 embedded CNT/N-doped graphene composites with excellent microwave absorption
37 performance. **RSC Advances**, v. 7, n. 71, p. 45156–45169, 2017. DOI
38 10.1039/C7RA06751H

- 1 ⁹⁹ALVES, Thais *et al.* Review of scientific literature and standard guidelines for the
2 characterization of graphene-based materials. **Journal of Materials Science**, v. 59,
3 n. 32, p. 14948–14980, 2024. DOI 10.1007/s10853-024-10061-4
- 4 ¹⁰⁰CALVO-VILLOSLADA, Aarón *et al.* Phase-Dependent Photocatalytic Activity of
5 Nb₂O₅ Nanomaterials for Rhodamine B Degradation: The Role of Surface Chemistry
6 and Crystal Structure. **Nanomaterials**, v. 15, n. 11, p. 846, 2025. DOI
7 10.3390/nano15110846
- 8 ¹⁰¹MORETO, Jéferson Aparecido *et al.* New insights of Nb₂O₅-based coatings on the
9 316L SS surfaces: enhanced biological responses. **Journal of Materials Science:
10 Materials in Medicine**, v. 32, n. 3, p. 25, 2021. DOI 10.1007/s10856-021-06498-7
- 11 ¹⁰²MAO, Yingling; ZHOU, Benhu; PENG, Sen. Simple deposition of mixed α , β -nickel
12 hydroxide thin film onto nickel foam as high-performance supercapacitor electrode
13 material. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 12, p.
14 9457–9467, 2020. DOI 10.1007/s10854-020-03485-6
- 15 ¹⁰³LOKHANDE, P.E.; CHAVAN, U.S. Nanostructured Ni(OH)₂/rGO composite
16 chemically deposited on Ni foam for high performance of supercapacitor applications.
17 **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 1, p. 52–56, 2019. DOI
18 10.1016/j.mset.2018.10.003
- 19 ¹⁰⁴ZHAO, Jiangshan *et al.* Gas-liquid diffusion synthesis of different Ni(OH)₂
20 nanostructures for their supercapacitive performance. **Chemical Physics**, v. 525, p.
21 110395, 2019. DOI 10.1016/j.chemphys.2019.110395
- 22 ¹⁰⁵COSSAR, Emily *et al.* Comparison of electrochemical active surface area methods
23 for various nickel nanostructures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 870,
24 p. 114246, 2020. DOI 10.1016/j.jelechem.2020.114246
- 25 ¹⁰⁶BUTERA, Valeria; CASPARY TOROKER, Maytal. Electronic Properties of Pure
26 and Fe-Doped β -Ni(OH)₂: New Insights Using Density Functional Theory with a
27 Cluster Approach. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 23, p. 12344–
28 12350, 2016. DOI 10.1021/acs.jpcc.6b01501
- 29 ¹⁰⁷YUE, Zongkuan *et al.* A novel heterogeneous hybrid by incorporation of Nb₂O₅
30 microspheres and reduced graphene oxide for photocatalytic H₂ evolution under
31 visible light irradiation. **RSC Advances**, v. 5, n. 58, p. 47117–47124, 2015. DOI
32 10.1039/C5RA05348J
- 33 ¹⁰⁸NAGARAJU, P. *et al.* Surfactant-Free Synthesis of Nb₂O₅ Nanoparticles
34 Anchored Graphene Nanocomposites with Enhanced Electrochemical Performance
35 for Supercapacitor Electrodes. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, p. 160, 2020. DOI
36 10.3390/nano10010160
- 37 ¹⁰⁹CHEN, Wei *et al.* Pulse potential mediated selectivity for the electrocatalytic
38 oxidation of glycerol to glyceric acid. **Nature Communications**, v. 15, n. 1, p. 2420,
39 2024. DOI 10.1038/s41467-024-46752-4

- 1 ¹¹⁰LIU, Yang *et al.* Recent advances in the selective oxidation of glycerol to value-
2 added chemicals via photocatalysis/photoelectrocatalysis. **Green Chemistry**, v. 26,
3 n. 5, p. 2505–2524, 2024. DOI 10.1039/D3GC03554A
- 4 ¹¹¹DENG, Xianyu *et al.* Ultrafast electron transfer at the In₂O₃/Nb₂O₅ S-scheme
5 interface for CO₂ photoreduction. **Nature Communications**, v. 15, n. 1, p. 4807,
6 2024. DOI 10.1038/s41467-024-49004-7
- 7 ¹¹²GUO, Wei *et al.* Enhanced Photocatalytic Activity of Nonuniformly Nitrogen-Doped
8 Nb₂O₅ by Prolonging the Lifetime of Photogenerated Holes. **Nanomaterials**, v. 12,
9 n. 10, p. 1690, 2022. DOI 10.3390/nano12101690
- 10 ¹¹³KULKARNI, Aniruddha K. *et al.* Nanostructured N-doped orthorhombic Nb₂O₅ as
11 an efficient stable photocatalyst for hydrogen generation under visible light. **Dalton**
12 **Transactions**, v. 46, n. 43, p. 14859–14868, 2017. DOI 10.1039/C7DT02611K
- 13 ¹¹⁴LIU, Yang *et al.* Recent advances in the selective oxidation of glycerol to value-
14 added chemicals via photocatalysis/photoelectrocatalysis. **Green Chemistry**, v. 26,
15 n. 5, p. 2505–2524, 2024. DOI 10.1039/D3GC03554A
- 16 ¹¹⁵MATEO, Diego *et al.* Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis.
17 **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 3, p. 2173–2210, 2021. DOI
18 10.1039/D0CS00357C
- 19 ¹¹⁶SÁNCHEZ-TRUJILLO, D. J.; OSORIO-MALDONADO, L. V.; PRÍAS-BARRAGÁN,
20 J. J. Temperature dependence of electrical conductivity and variable hopping range
21 mechanism on graphene oxide films. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 4810, 2023.
22 DOI 10.1038/s41598-023-31778-3