



II CONPESQ

Congresso de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação

Os novos rumos da ciência pós-pandemia

12 a 16 de abril de 2021 Universidade Federal do Cariri - UFCA

PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS À BASE DE CELULOSE E NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL: UMA ALTERNATIVA PROMISSORA PARA A ELETROOXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

Antonio Âmison Gomes de Souza¹

Centro de Ciência e Tecnologia,
Universidade Federal do Cariri
amisogomes@gmail.com

André Oliveira Santos²

Centro de Ciência e Tecnologia,
Universidade Federal do Cariri
andrehosantos@gmail.com

Vanesa Erika Abrantes Coutinho³

Centro de Ciência e Tecnologia,
Universidade Federal do Cariri
vanessaerika.bio@gmail.com

Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira⁴

Centro de Ciência e Tecnologia,
Universidade Federal do Cariri
thiago.mielle@ufca.edu.br

RESUMO: O esgotamento dos recursos combustíveis de origem fóssil, devido ao seu consumo desenfreado, tem demandado alternativas mais sustentáveis aos combustíveis derivados de petróleo para atender a demanda global de energia. Neste trabalho, foi desenvolvida uma membrana polimérica a partir de um nanocompósito formado por nanopartículas de níquel e carboximetilcelulose, com alto desempenho para a eletrooxidação de álcoois. A síntese, composição e morfologia das nanoestruturas foi avaliada por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria exploratória diferencial, espectrofotometria UV-vis e espectroscopia Raman. Os estudos eletroquímicos foram conduzidos por voltametria cíclica. Como resultado, foram identificadas bandas de absorção na espectrofotometria UV-vis distintas para o precursor (cloreto de níquel) e para as nanopartículas de

¹ Graduando em Engenharia de Materiais e Aluno de Iniciação Científica – Bolsista PIBIT/CNPq, no Programa Institucional de Iniciação Científica e Tecnológica da Universidade Federal do Cariri.

² Docente do Centro de Ciência e Tecnologia, Doutorando no Programa de Pós-Graduação Multicêntrico na área de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Cariri e Colaborador do projeto.

³ Doutoranda no Programa de Pós-Graduação Multicêntrico na área de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Cariri e Colaborador do projeto.

⁴ Docente/Pesquisador do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Cariri e Orientador do projeto.

níquel, mostrando indícios de êxito na síntese do material pelo método sol-gel. As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que as nanoestruturas apresentaram tamanho relativamente uniforme e formato esférico. Os dados de calorimetria diferencial de varredura associados às informações de difração de raios-X sugerem que as nanoestruturas apresentavam maior cristalinidade à temperatura de 400 °C. Os padrões de difração de raios-X indicaram também a presença majoritária de óxido de níquel. A análise dos espectros Raman confirmou a existência de modos vibracionais característicos da ligação Ni-O. Os estudos eletroquímicos mostraram que o nanocompósito com 1,0% de nanopartículas de níquel possui propriedades instigantes para a eletrooxidação de álcoois.

PALAVRAS-CHAVE: Celulose; Nanopartículas de níquel; Compósitos; Eletrooxidação de glicerol.

ABSTRACT: The depletion of fossil fuel resources has demanded more sustainable alternatives to fuels derived from petroleum to meet the global energy demand. The objective of this work is to develop a polymeric membrane from a nanocomposite containing nickel nanoparticles and carboxymethylcellulose, with potential application for electrooxidation of alcohols. The synthesis, composition and morphology of the nanostructures were evaluated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, UV-vis spectrophotometry, and Raman spectroscopy. Electrochemical studies were conducted by cyclic voltammetry. Distinct UV-vis absorption bands were identified for the precursor (nickel chloride) and the as-prepared nickel nanoparticles, showing signs of success in the synthesis of the material by the sol-gel method. The scanning electron microscopy images showed that the nanostructures have relatively uniform size and spherical shape. The differential scanning calorimetry data associated with X-ray diffraction information suggests that the nanostructures showed greater crystallinity at 400 °C. The X-ray diffraction patterns also indicated the majority presence of nickel oxide. The analysis of Raman spectra confirmed the existence of vibrational modes characteristic of Ni-O bond. Electrochemical studies indicated that the nanocomposite with 1.0% nickel nanoparticles has instigating properties for alcohol electrooxidation.

KEYWORDS: Cellulose; Nickel nanoparticles; Composites; Electrooxidation of glycerol.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente demanda global por energia tem aumentado a exploração e o consumo de combustíveis de origem fóssil (MOHAMED, 2018). Como consequência, também estão sendo registrados danos ambientais irreparáveis devido ao uso contínuo desses combustíveis (BADWAL, 2015). A poluição da água, do ar e do solo aumentou exponencialmente em todo o mundo devido ao acúmulo de produtos químicos e materiais derivados de petróleo e gás, como combustíveis, plásticos, pesticidas e fertilizantes (CASTAGNA, 2019). Mesmo diante destes problemas, o petróleo é uma das principais fontes energéticas em todo o mundo, sendo responsável, sozinho, por cerca de 37% do consumo total de energia (BEPARI, 2020), com previsão do pico de consumo acontecer por volta de 2035 (Agência Internacional de Energia, 2010; ALEKLETT *et al.*, 2010).

Existe uma procura crescente por alternativas mais sustentáveis para atender os requisitos globais de energia e sustentabilidade (SARANYA, 2018). Mesmo assim, durante a

fabricação de muitos combustíveis alternativos ocorre a geração de subprodutos, como no caso do biodiesel e do bioetanol, que gera quantidades expressivas de glicerol – cerca de 10% em massa do biodiesel e 7 a 8% em massa do bioetanol (LUO, 2016).

A produção de glicerol, por sua vez, atingiu um crescimento de 9,3% ao ano, entre 2008 e 2012 (MONTEIRO *et al.*, 2018) e, recentemente, a Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) estimou em seu último relatório que a geração do glicerol atingiria 4,2 bilhões de litros em 2020, devido à produção de 42 bilhões de litros de biodiesel no mesmo ano (OCDE, 2011).

Embora o glicerol seja usado como matéria-prima nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica, sua produção é muito superior à demanda global (CIRIMINNA, 2014). Esse fato impacta negativamente no valor comercial do glicerol, seja ele bruto ou purificado; muitas vezes as indústrias produtoras desse resíduo são forçadas pelas legislações ambientais a pagar pela incineração do volume excedente, desvalorizando substancialmente o produto (GHOLAMI, 2014). Normalmente, o aterro e a queima são os processos convencionais usados para gerenciar os resíduos de glicerol, mas essas técnicas não são ecologicamente amigáveis devido à liberação descontrolada de metano na atmosfera, contaminação de água e solo pelo lixiviado, além da emissão de gases que facilitam a disseminação de microrganismos patogênicos (KONG, 2016).

Nesse cenário, as células a combustível (dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de um combustível em energia elétrica) estão entre as alternativas que vêm apresentando melhor desempenho e vantagens como a utilização de combustíveis renováveis, baixos impactos ambientais e a produção de energia limpa (CASTAGNA, 2019; SILVA *et al.*, 2017). Para o seu funcionamento são necessários eletrodos contendo agentes redutores e oxidantes apropriados, que fazem com que a reação redox ocorrida entre eles produza eletricidade (FADZILLAH, 2019). O hidrogênio é o melhor candidato para ser utilizado como combustível, principalmente devido à sua cinética de oxidação rápida e alta eficiência em célula de combustível de hidrogênio/oxigênio. No entanto, o hidrogênio não está disponível gratuitamente e precisa ser produzido a partir da eletrólise da água, óleo e carvão e reforma do gás natural (MADSEN *et al.*, 2020). Além disso, o hidrogênio na forma gasosa é altamente reativo e, conseqüentemente, o armazenamento dele é crítico e perigoso. Há, também, questões críticas envolvendo o manuseio e transporte deste combustível, dificultando o uso em dispositivos portáteis (LI, 2013). Alternativas mais seguras são as células a combustível de álcool direto (CCAD), que apresentam facilidade de armazenamento, manuseio e transporte,

pois são abastecidas com combustíveis menos reativos, como é o caso do glicerol, etanol e metanol (VYAS, 2020).

Dessa forma, para um bom e eficiente funcionamento das CCAD são necessários eletrocatalisadores anódicos eficazes, que apesar dos avanços significativos feitos nos últimos anos, ainda apresentam desempenho insuficiente para transformá-los em dispositivos comerciais (DOE, 2016). As pesquisas científicas realizadas sobre esse aspecto são constantes, crescentes e buscam produzir novos materiais que possam ser empregados para a confecção desses eletrocatalisadores.

Atualmente, os eletrocatalisadores à base de platina – Pt (ABDULLAH, 2020) e de outros metais nobres como ouro – Au (MILIKIC, 2019), rutênio – Ru (SHEN, 2014) e paládio – Pd (PINHEIRO *et al.*, 2020) são os mais conhecidos e utilizados, mas são passíveis de envenenamento por monóxido de carbono (CO) e por serem materiais de alto custo, elevam o valor total das células de combustível (HE, 2017; SANTHANA *et al.*, 2016). Sabendo-se que a implementação bem-sucedida das células de combustível depende principalmente da economia, atividade e durabilidade desses dispositivos, se faz altamente desejável desenvolver eletrocatalisadores eficientes, baseados em metais não preciosos.

A síntese de óxidos de metais de transição com forma, dimensão, tamanho e morfologia atraentes para este fim são de grande interesse (RAMIN, 2012). O níquel (Ni) é um elemento que se destaca entre os metais não-nobres para várias aplicações relacionadas à energia, especialmente em sistemas voltados para a eletrooxidação de álcoois e polihidroxiálcoois, como o glicerol (MOHAMED *et al.*, 2018; 2020; BEPARI, 2020). O Ni e seus óxidos também atraem um interesse significativo devido à sua alta estabilidade, seletividade, baixo custo e abundância natural (ALNARABIJI, 2019).

Apesar das excelentes propriedades dos nanomateriais, uma das maiores dificuldades na construção de eletrocatalisadores eficientes é mantê-los aderidos nas superfícies dos substratos utilizados, evitando perdas ou desperdícios do nanomaterial utilizado. Nesse estudo, a matriz de imobilização utilizada foi a carboximetilcelulose (CMC), que é um biomaterial polimérico derivado do éter de celulose, no qual os átomos de H dos grupos hidroxil são substituídos por grupos carboximetil ($-\text{CH}_2\text{COOH}$). Esse polímero vem sendo bastante explorado por suas ótimas propriedades, como fácil disponibilidade, alta viscosidade, boa solubilidade em água, baixo custo, biocompatibilidade e boa capacidade de formação de filmes/membranas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Entre os trabalhos disponíveis na literatura que envolvem eletrocatalisadores de níquel para a oxidação de álcoois, temos a proposta de Cuna et al. (2017), que desenvolveram um eletrocatalisador de níquel ativado por carvão hidrotérmico (Ni/CH) para reação de oxidação de etanol (ROE) em meio alcalino. Os seus resultados mostraram que o par redox NiO-NiOOH possui forte influência na ROE. Babar (2018) utilizou um método de oxidação térmica simples para promover o crescimento do óxido de níquel poroso (NiO) em uma espuma de níquel. O filme fino de NiO poroso apresentou ótima performance como eletrocatalisador para a reação de evolução de oxigênio. A oxidação eletrocatalítica de glicerol em meio alcalino, fazendo o uso de eletrodos de grafite modificados por Ni (Ni/EG), foi relatada por Mouna *et al.* (2020). Os resultados mostram que o Ni/EG desenvolvido apresentou melhor desempenho para reação de eletrooxidação do glicerol em meio alcalino. Também tratando da reação de eletrooxidação do glicerol (REOG), Mohamed (2018) fez uso de um eletrodo de níquel em meio alcalino, que promoveu aumento significativo da densidade de corrente gerada e atividade catalítica para a REOG. Oliveira *et al.* (2013) sintetizou nanopartículas de níquel suportadas em carbono, através do método de impregnação, as quais foram utilizadas como eletrocatalisadores anódicos para a oxidação de glicerol. Nesse caso, as nanopartículas de níquel foram dispersas em Nafion, produzindo tintas catalíticas que foram então depositadas na superfície do carbono, usado como substrato condutor. As eletrólises de glicerol realizadas em meio alcalino, mostraram que o ânodo contribuiu de forma satisfatória para a clivagem da ligação C-C da molécula inicial de glicerol. Os trabalhos mencionados comprovam a eficiência dos derivados de níquel para a eletrooxidação de álcoois, mas está ainda é considerada uma área em expansão, demandando mais pesquisas.

3 OBJETIVOS

Desenvolver membranas poliméricas decoradas com nanopartículas de níquel (NiNPs), partindo de nanocompósitos produzidos em matriz de carboximetilcelulose, visando a aplicação destes materiais como interface da eletrooxidação de álcoois.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

Cloreto de níquel (NiCl_2), etanol, etilenoglicol, ácido cítrico, hidróxido de sódio (NaOH), sulfato de sódio, ferrocianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e carboximetilcelulose (CMC), todos de pureza analítica, foram adquiridos da Synth®. Todos os reagentes foram usados sem purificação anterior e as soluções preparadas com água destilada.

4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS PELO MÉTODO SOL-GEL

Para a síntese de NiNPs, fez-se o uso de uma solução etanólica de NiCl_2 0,15 M, etilenoglicol 0,02 M e ácido cítrico 0,1 M, deixando a mistura sob agitação por 1 h. Em seguida, a mistura foi seca em forno mufla a 80 °C por 12 h. O material seco foi dividido em quatro amostras e submetido a um segundo tratamento térmico em diferentes temperaturas (100, 200, 300 e 400 °C), por um período de 3 h.

4.3 PREPARAÇÃO DO MATERIAL NANOCOMPÓSITO

Após a síntese das NiNPs, preparou-se um hidrogel pela dispersão de CMC 1,5% (m/m) em água sob agitação constante e na temperatura de 25 °C. Em seguida, foram preparados nanocompósitos, utilizando o gel de CMC como matriz, e diferentes proporções de NiNPs como agente ativo (CMC-NiNPs; 0,5, 1,0%), a fim de avaliar qual a melhor proporção das NiNPs a ser utilizada.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A síntese das nanopartículas foi monitorada por espectrofotometria UV-vis (UV-1800, SHIMADZU). A caracterização morfológica de NiNPs foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV; SHIMADZU superscan), a composição e possíveis fases do material foi estudada por Difração de Raios-X (DRX; Bruker D8 Advance DRX diffractometer) e Espectroscopia Raman (micro-Raman Senterra Bruker spectrometer) onde neste caso, a análise foi realizada em uma faixa espectral de 0 a 1200 cm^{-1} , com a incidência de um feixe laser de 785 nm (infravermelho), enquanto que os eventos térmicos foram analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC; Mettler Toledo DSC 3), em uma faixa de temperatura de 0 a 600 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob a atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 50 mL/min.

4.5 CONSTRUÇÃO DO ELETROCATALISADOR

A construção do dispositivo utilizado como ânodo, foi realizada por deposição direta de aproximadamente 10 μL de CMC-NiNPs na superfície de um eletrodo de carbono vítreo (ECV), utilizando o processo de *drop-coating*. Após a evaporação do solvente, obteve-se uma fina membrana polimérica contendo o nanomaterial sobre o eletrodo (ECV/CMC-NiNPs), que foi usado como ânodo de trabalho.

4.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

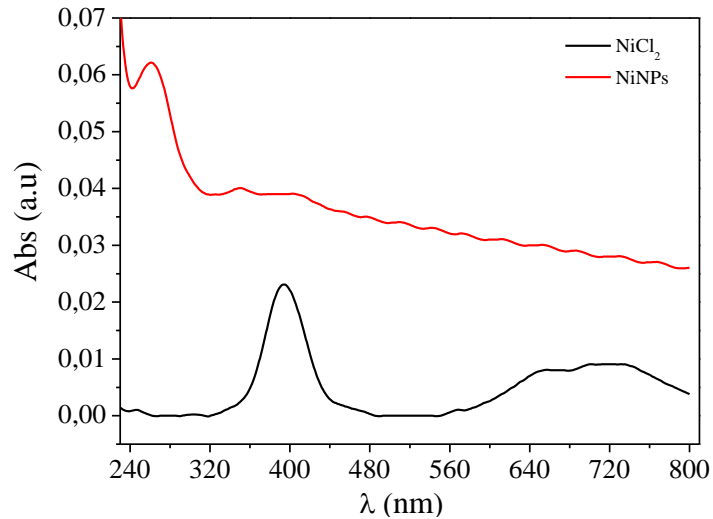
Os ensaios eletroquímicos por voltametria cíclica (VC) foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato (Autolab 101N; Metrohm), conectado a uma célula de compartimento único e configurada com três eletrodos: ECV/CMC-NiNPs como eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina e Ag/AgCl/ Cl^- saturado como eletrodo de referência. Além disso, as análises voltamétricas foram conduzidas em meio de Na_2SO_4 0,1 mol/L, NaOH 0,001 mol/L e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ 0,1 mol/L, empregando uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

A síntese das NiNPs foi monitorada, inicialmente, por espectrofotometria UV-Vis. Observando a Figura 1, percebe-se diferenças claras no espectro de absorção do composto precursor e das NiNPs, com picos de absorção máxima distintos e registrados em 400 nm e 260 nm, respectivamente. Essa mudança nas bandas principais de absorção reforça a ideia de que o método utilizado para a síntese se mostrou eficiente. Além disso, o pico de absorção em torno de 260 nm é bem semelhante ao relatado por SALAVATI (2017), ao qual foi atribuído a processos de excitação direta de nanopartículas de óxido de níquel (NiO) na região UV.

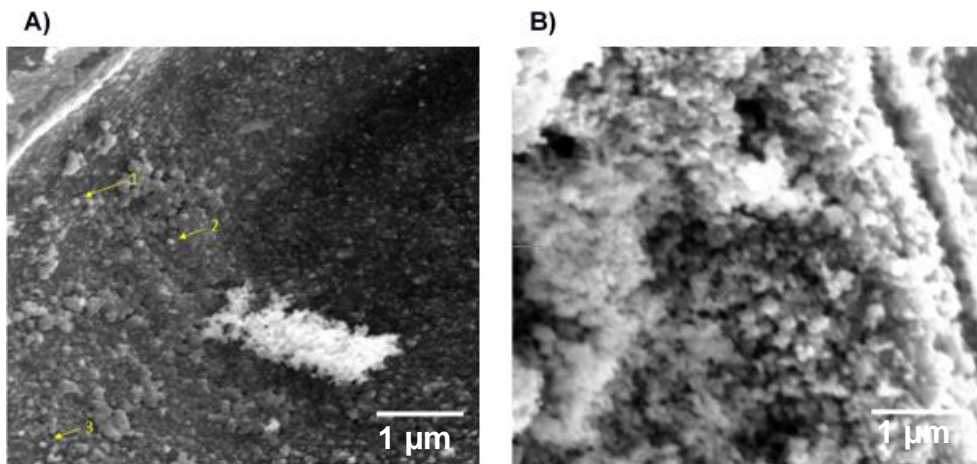
Figura 1 – Perfil Espectrofotométrico do precursor e de NiNPs obtidas pelo método sol-gel



5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os resultados da caracterização do material por MEV mostraram que, no geral, as nanopartículas sintetizadas apresentam boa dispersão e distribuição de tamanho, com geometria aparentemente esférica, (pontos 1, 2 e 3 na Figura 2A). As estruturas apresentaram tendência de aglomeração em alguns pontos (Figura 2B). Esse comportamento é possivelmente associado à elevada carga superficial dos nanomateriais que favorece a nucleação dos grãos por atração eletrostática durante a síntese *bottom-up*, levando a formação de clusters de nanopartículas (DHAS, 2020).

Figura 2 – Micrografias de MEV das NiNPs como preparadas, observadas com nível de magnificação de (A) 10.000 vezes e (B) 20.000 vezes

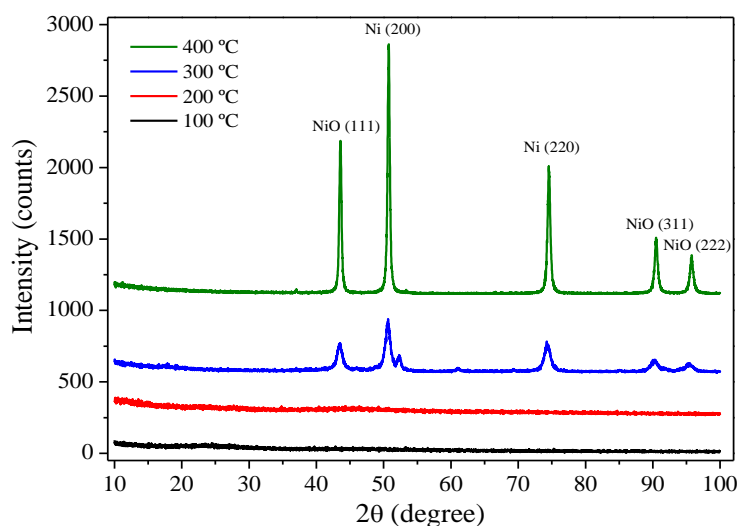


Fonte: Autoria própria.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X E RAMAN

As análises dos materiais sintetizados sob diferentes temperaturas revelaram que o aumento neste parâmetro induziu uma maior cristalinidade das nanopartículas e melhor definição da fase majoritária (Figura 3). Na verdade, somente a partir de 300 °C é que se obtém um padrão característico das nanoestruturas de níquel. Os picos de difração em 43,6°, 50,7°, 74,6°, 90,5° e 95,8° relacionam-se aos planos de Bragg (111), (200), (220), (311) e (222) de nanoestruturas de Ni e NiO (JCPDS n° 04-0835). O aumento da intensidade dos picos no difratograma do material sintetizado a 400 °C é característico do aumento na cristalinidade do material, indicando que a calcinação a esta temperatura é mais adequada para a formação de NiNPs.

Figura 3 – Difratogramas de raios-x obtidos após a calcinação do sistema sol-gel em diferentes temperaturas

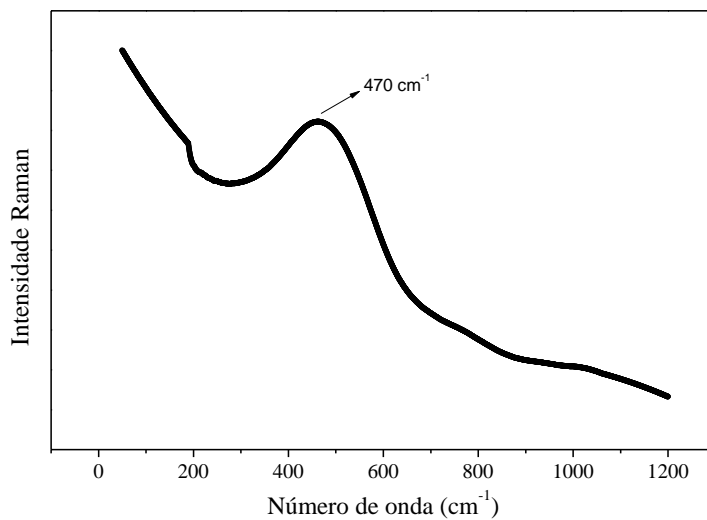


Fonte: Autora própria.

A formação da fase NiO, quando sintetizado a 400 °C, foi confirmada por espectroscopia Raman (Figura 4). O pico em 470 cm⁻¹ corresponde ao fóton óptico transversal (1P) do modo vibracional do NiO (FAID, 2020; ALAGIRI, 2012). O precursor das nanopartículas não apresenta nenhum pico bem definido no espectro Raman, pois sua célula unitária primitiva (cúbica de face centrada) não mostra nenhuma mudança de polarizabilidade decorrente da interação entre o campo elétrico incidente e o momento de dipolo do material (FAID, 2020). Este resultado também reforça o fato de que a composição principal de NiNPs é majoritariamente NiO e que a temperatura, de fato, é um fator crítico para a obtenção de nanoestruturas cristalinas, uma vez que os modos vibracionais foram evidentes somente em

temperaturas maiores ou iguais a 300 °C.

Figura 4 – Espectro Raman representativo das NiNPs obtidas após calcinação a 400°C

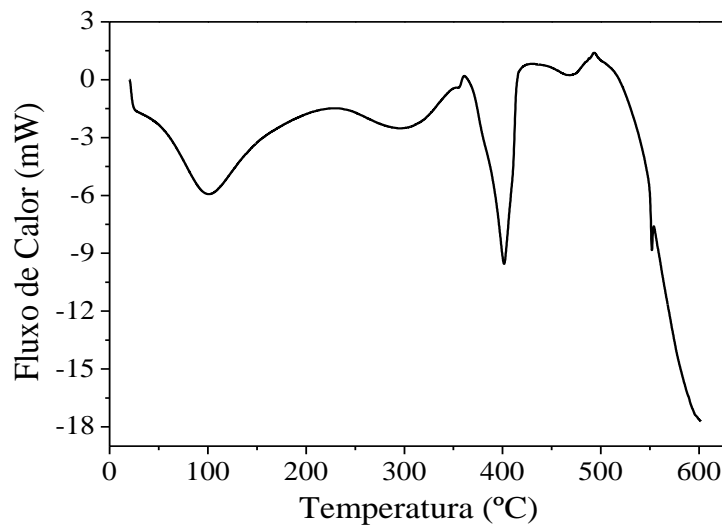


Fonte: Autoria própria.

5.4 ANÁLISE TÉRMICA

Para entender mais sobre o efeito da temperatura de calcinação na formação da fase NiO, foram realizadas análises térmicas por DSC. O primeiro evento térmico, mostrado na Figura 5, pode estar relacionado a uma transição de primeira ordem relativa à evaporação da água presente no gel precursor. Além disso, pôde-se notar que houve uma banda endotérmica entre 250 °C e 350 °C, relacionada à decomposição da matéria orgânica proveniente dos reagentes de partida, como etilenoglicol e ácido cítrico. Na região entre 350 °C e 450 °C, observa-se um pico agudo e de grande amplitude, característico de um evento térmico de cristalização. Esse evento está relacionado à formação gradual da fase cristalina de óxido de níquel e corrobora que a temperatura de 400 °C oferece uma maior cristalinidade de NiNPs.

Figura 5 – Análise térmica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) do material precursor utilizado na síntese de NiNPs



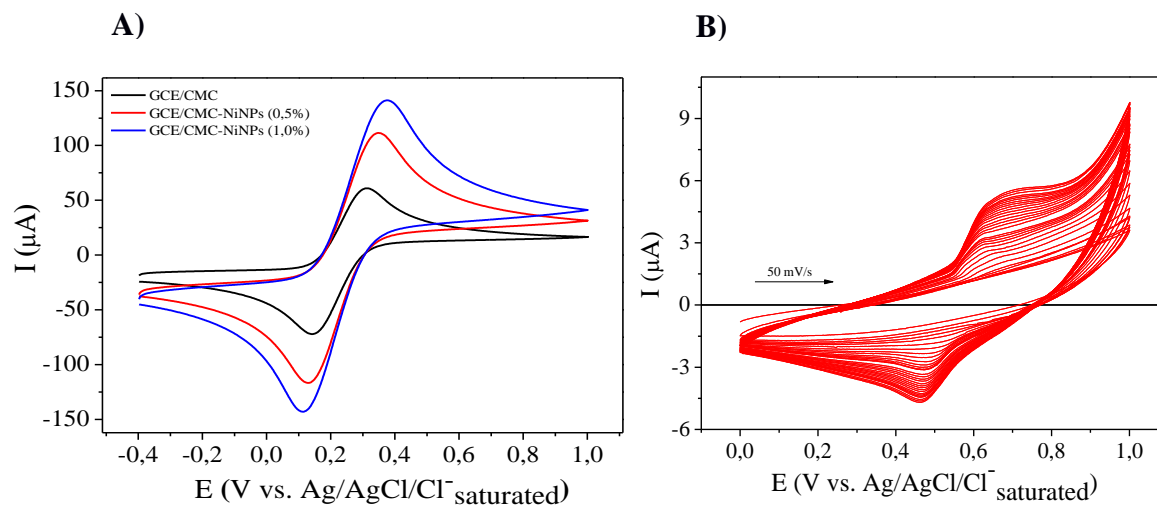
5.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETROCATALISADOR

Os resultados dos ensaios por VC obtidos com ECV/CMC-NiNPs mostram que ao modificar a superfície do ECV com CMC tem-se uma diminuição dos picos característicos da reação de oxirredução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$, indicando uma diminuição na condutividade elétrica e uma maior resistência à transferência de carga na superfície do dispositivo (Figura 6, linha preta). Porém a adição de NiNPs promoveu a diminuição da resistência a transferência de carga e consequente aumento da condutividade do material desenvolvido (Figura 6, linha vermelha), quando comparado ao material eletródico não-modificado com as NiNPs. Ainda, o ganho de sinal analítico foi proporcional à quantidade em massa de NiNPs adicionada à superfície eletródica. Uma vez que não houve mudança no perfil eletroquímico mesmo com a adição de 1,0% de NiNPs, aliado ao aumento significativo do sinal, as propriedades do material estudado podem ser mais bem aproveitadas nesta última proporção. Observou-se ainda que ECV/CMC-NiNPs (1,0%) tem um efeito eletrocatalítico importante em relação à reação de evolução de oxigênio, como pode ser confirmado pelo perfil eletroquímico do NiO registrado por voltametria cíclica, o qual é representado por um processo redox bem definido (Figura 6B), que está associado a variações entre NiO(OH) (processo em 0,65 V) e Ni(OH)₂ (processo em 0,48 V), conforme descrito na seguinte equação:



sendo esta condição promissora para a oxidação de álcoois. Novos experimentos estão sendo feitos com o glicerol para obter mais dados sobre a aplicação do material desenvolvido em amostras reais.

Figura 6 – A) Voltamogramas cíclicos relativos a $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,1 M obtidos em ECV/CMC, ECV/CMC-NiNPs (0,5%) e ECV/CMC-NiNPs (1,0%), e B) Voltamogramas cíclicos consecutivos registrados com ECV/CMC-NiNPs (1,0%) em 0,001 mol/L de NaOH



Fonte: Elaborado pelos autores.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pôde-se observar a eficiência do método sol-gel na síntese de nanopartículas das NiNPs. A análise do nanomaterial por diferentes técnicas de caracterização físico-químicas comprovam que as nanopartículas apresentaram morfologia aparentemente esférica e predomínio da fase NiO. O aumento da temperatura de síntese contribui para uma maior cristalinidade do material resultante, especialmente quando a calcinação ocorre a 400°C. Os estudos das propriedades eletroquímicas, mostram que a carboximetilcelulose se destacou como um veículo adequado para a imobilização e estabilização de NiNPs sobre o suporte eletrodico. Os nanomateriais facilitam o transporte de carga e oferecem um efeito eletrocatalítico para a reação de evolução de oxigênio. Esses dados mostram que ECV/CMC/NiNPs pode ser promissor para a oxidação de compostos orgânicos, incluindo álcoois usados em sistemas eletroquímicos como as células a combustível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsas de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

ADITIYA Harjon *et al.*, Second generation bioethanol production: A critical review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66 (2016), pp. 631-653, DOI: 10.1016/j.rser.2016.07.015, Acesso em 27 Nov. 2020.

ABDULLAH Norulsamani, Optimization of electrocatalyst performance of platinum-ruthenium induced with MXene by response surface methodology for clean energy application, **Journal of Cleaner Production**, v. 277 (2020), pp. 123395, DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123395, Acesso em 14 05 Jan. 2021.

ALEKLETT Kjell *et al.*, The Peak of the Oil Age – Analyzing the world oil production Reference Scenario in World Energy Outlook 2008, **Energy Policy**, v. 38 (2010), pp. 1398–1414, DOI: 10.1016/j.enpol.2009.11.021, Acesso em 12 Dez. 2020.

ALNARABIJI Mohamad Sahban, Comprehensive review of structured binary Ni-NiO catalyst: Synthesis, characterization and applications, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114 (2019), pp. 109326, DOI: 10.1016/j.rser.2019.109326, Acesso em 10 Dez. 2020.

BABAR Pravin, Thermally oxidized porous NiO as an efficient oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst for electrochemical water splitting, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 60 (2018), pp. 493-497, DOI: 10.1016/j.jiec.2017.11.037, Acesso em 14 Dez. 2020.

BADWAL Sukhvinder, Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review, **Applied Energy**, v. 145 (2015), pp. 80-103, DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.02.002, Acesso em 03 Nov. 2020.

BEPARI Sujoy, Steam reforming of methanol, ethanol and glycerol over nickel-based catalysts- A review, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45 (2020), pp. 18090-18113, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.003, Acesso em 14 Dez. 2020.

CIRIMINNA Rosaria, Understanding the glycerol market, **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 116 (2014), pp. 1432–1439, DOI: 10.1002/ejlt.201400229, Acesso em 14 Dez. 2020.

CASTAGNA Rodrigo, Electrooxidation of ethanol and glycerol on carbon supported PtCu nanoparticles, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44 (2019), pp. 5970-5982, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.090, Acesso em 03 Nov. 2020.

CUNA Andrés *et al.*, Electrochemical and spectroelectrochemical analyses of hydrothermal carbon supported nickel electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202 (2017), pp. 95-103, DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.08.063, Acesso em 16 Jan. 2021.

DHAS Suprimkumar, Synthesis of NiO nanoparticles for supercapacitor application as an efficient electrode material, **Vacuum**, v. 181 (2020), pp. 109646, DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109646, Acesso em 09 Out. 2020.

DOE, State of the States: Fuel Cells in America 2016. Fuel Cell Technologies Office, **U.S. Department of Energy (DOE)**, 7^a ed. (2016), Disponível em: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/11/f34/fcto_state_of_states_2016_0.pdf, Acesso em 11 Set. 2020.

FAID Alaa, Ni/NiO nanosheets for alkaline hydrogen evolution reaction: In situ electrochemical-Raman study, **Electrochimica Acta**, v. 361 (2020), pp. 137040, DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137040, Acesso em 14 Dez. 2020.

FADZILLAH Dahiayah Mohd, Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44 (2019), pp. 3031-3054, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.089, Acesso em 14

Dez. 2020.

GHOLAMI Zahra, Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39 (2014), pp. 327-341, DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.092, Acesso em 14 Dez. 2020.

HE Xuyan., Hollow nanoporous NiPd catalysts with enhanced performance for ethanol electro-oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42 (2017), pp. 24989-25000, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.104, Acesso em 21 Dez. 2020.

KONG Pei San, Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63 (2016), pp. 533-555, DOI: 10.1016/j.rser.2016.05.054, Acesso em 27 Jan. 2021.

LUO Xiaolan, Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers, **Bioresource Technology**, v. 215 (2016), pp. 144-154, DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.042, Acesso em 22 Out. 2020.

MADSEN *et al.*, Feasibility of the Zero-V: A zero-emissions hydrogen fuel-cell coastal research vessel, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. xx (2020), pp. xxxx-xxxx, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.019, Acesso em 26 Jan. 2021.

MOHAMED Houache *et al.*, Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation, **Journal of Power Sources**, v. 375 (2018), pp. 310-319, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.089, Acesso em 14 Nov. 2020.

MOHAMED Ghait *et al.*, Electrocatalysis by design: Enhanced electrooxidation of glycerol at NiOx nanoparticle modified 3D porous carbon felts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45 (2020), pp. 9658-9668, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.213, Acesso em 18 Dez. 2020.

MONTEIRO Marcos Roberto *et al.*, Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88 (2018), pp. 109-122, DOI: 10.1016/j.rser.2018.02.019, Acesso em 08 Fev. 2021.

MOUNA Nacef *et al.*, Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electrooxidation in alkaline media, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. xx (2020), pp. xxxx-xxxx, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.104, Acesso em 22 Fev. 2021.

MILIKIC Jandranka, Gold nanorod-polyaniline composites: Synthesis and evaluation as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells, **Electrochimica Acta**, v. 328 (2019), pp. 135115, DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135115, Acesso em 27 Dez. 2020.

OECD, Agricultural Outlook 2011-2020 - Biofuels, **OECD-FAO**, 17 ed. (2011), DOI: 10.1787/agr_outlook-2011-en, Acesso em 14 Nov. 2020.

PINHEIRO Victor Souza *et al.*, Sn-containing electrocatalysts with a reduced amount of palladium for alkaline direct ethanol fuel cell applications, **Renewable Energy**, v. 158 (2020), pp. 49-63, DOI: 10.1016/j.renene.2020.05.050, Acesso em 13 Dez. 2020.

RAMIN Mohammad Ali Tehrani, Electrocatalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel, **Electrochimica Acta**, v. 70 (2012), pp. 153-157, DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.044, Acesso em 14 Dez. 2020.

RAHIM Siti Aqilah Nadhirah, A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion – A by-product of biodiesel, **Science of the Total Environment**, v. 705 (2020), pp. 135137, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135137, Acesso em

21 Dez. 2020.

SARANYA Durairaj, Double metal oxide based nickel hybrid nanocatalyst for electrooxidation and alkaline fuel cell device fabrication, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43 (2018), pp. 13450-13461, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.079, Acesso em 29 Nov. 2020.

SALAVATI Niasari Masoud, Step synthesis and photocatalytic activity of NiO/graphene nanocomposite under UV and visible light as an effective photocatalyst, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 337 (2017), pp. 44-53, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.01.003, Acesso em 04 Dez. 2020.

SILVA Rodrigo Garcia *et al.*, Electroconversion of glycerol in alkaline medium: From generation of energy to formation of value-added products, **Journal of Power Sources**, v. 351 (2017), pp. 174-182, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.101, Acesso em 25 Jan. 2021.

SHEN Yi, Synthesis of Pt, PtRh, and PtRhNi alloys supported by pristine graphene nanosheets for ethanol electrooxidation, **ChemCatChem**, v. 6 (2014), pp. 3254-3261, DOI: 10.1002/cctc.201402629, Acesso em 14 Dez. 2020.

SANTHANA Sivabalan Jayaseelan *et al.*, Novel MWCNT interconnected NiCo₂O₄ aerogels prepared by a supercritical CO₂ drying method for ethanol electrooxidation in alkaline media, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41 (2016), pp. 13504-13512, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.175, Acesso em 01 Fev. 2021.

VYAS Akshay, Recent developments in nickel based electrocatalysts for ethanol electrooxidation, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45 (2020), pp. 5928-5947, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.218, Acesso em 05 Dez. 2020.