



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Thomas Silva Pereira

**Complexos de Ni(II)-salophen como pré-catalisadores da eletro-oxidação de
glicerol: influência da estrutura do ligante**

Florianópolis

2026

Thomas Silva Pereira

Complexos de Ni(II)-salophen como pré-catalisadores da eletro-oxidação de glicerol: influência da estrutura do ligante

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Profa. Daniela Zambelli Mezalira, Dra.

Florianópolis

2026

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Pereira, Thomas Silva

Complexos de Ni(II)-salophen como pré-catalisadores da eletro-oxidação de glicerol: :influência da estrutura do ligante / Thomas Silva Pereira ; orientadora, Daniela Zambelli Mezalira, 2026.

116 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Química. 2. Eletrocatalise. 3. Complexos de Níquel (II). 4. Eletrocatalisadores de níquel. 5. Eletro-oxidação do glicerol. I. Mezalira, Daniela Zambelli. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Thomas Silva Pereira

**Complexos de Ni(II)-salophen como pré-catalisadores da eletro-oxidação de glicerol:
influência da estrutura do ligante**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 17 de julho de 2026,
pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. André Luiz Bogado, Dr.
Universidade Federal de Uberlândia

Profa. Maria Luisa Sartorelli, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para obtenção do título de Mestre em Química

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Profa. Daniela Zambelli Mezalira, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2026

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pelo apoio financeiro, por meio da concessão de bolsa de mestrado (Edital de Chamada Pública nº 18/2024), que possibilitou a dedicação integral a este projeto

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte à pesquisa. À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade e pela estrutura.

À minha orientadora, Professora Daniela Mezalira, pela orientação cuidadosa, pelos aprendizados científicos e de vida, por sempre me incentivar a ir além, e por ser uma inspiração.

Aos LaSiNquers (Lízia Alana, Edu, Tiago, Bruno, Gabe, Betina e Maria Cláudia), pela companhia nas conquistas e derrotas, pelos cafés (às vezes aguados) e por tornarem o laboratório um lugar divertido de se fazer ciência.

Ao GPM₃, ao Professor Eduard Westphal, ao André e ao Léo, pela colaboração, pelas sínteses e por toda a ajuda ao longo do projeto.

Aos meus pais, Laila e Guto, pelo apoio em cada etapa.

À Lui, pois dividir a vida com você tornou essa jornada muito mais leve.

RESUMO

A substituição da reação de desprendimento de oxigênio (OER) pela oxidação de compostos orgânicos de menor exigência energética tem surgido como uma estratégia promissora para aumentar a eficiência da eletrólise da água. Nesse contexto, a eletro-oxidação do glicerol (GOR), subproduto abundante da indústria do biodiesel, destaca-se como uma alternativa atrativa, pois ocorre em potenciais significativamente menores além de agregar valor a uma matéria-prima de baixo custo. O níquel tem sido amplamente investigado como alternativa aos metais nobres utilizados na oxidação de álcoois em meio alcalino devido à sua abundância, baixo custo e atividade catalítica mediada pelo par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$. Nesse contexto, complexos de coordenação de Ni(II) com ligantes do tipo base de Schiff podem ser utilizados como pré-catalisadores de interesse, uma vez que, após ativação eletroquímica em meio alcalino, sofrem hidrólise das ligações metal-ligante, promovendo a formação *in situ* de espécies eletroativas de Ni(OH)_2 . Este trabalho investigou três complexos de Ni(II) com ligantes do tipo salophen (**Ni04**, **Ni30** e **Ni34**), que diferem na posição de cadeias alcóxila longas ($-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), com o objetivo de avaliar a influência dessas modificações estruturais sobre a formação dos filmes eletroativos e o desempenho catalítico frente à GOR em meio alcalino. Os complexos foram depositados sobre eletrodos de FTO por *drop-casting* e caracterizados por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria. A ativação em meio alcalino levou à formação de espécies $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ eletroativas para todos os materiais, porém sob condições específicas. O complexo **Ni34** foi o único a apresentar pares redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ bem definidos na janela de potencial entre 0,1 a 0,6 V em KOH 1 mol L⁻¹, indicando que a presença de cadeias alcóxila em ambos os fragmentos do ligante favorece a formação da camada eletroativa. Em contraste, os complexos **Ni04** e **Ni30** exigiram varreduras até 1,1 V em eletrólito menos concentrado (KOH 0,1 mol L⁻¹) para sua ativação, evidenciando o papel das cadeias alcóxila nos processos de hidrólise e nucleação do Ni(OH)_2 . O **Ni34** também apresentou a maior cobertura superficial eletroativa ($\Gamma_m = 3,7 \times 10^{-9}$ mol cm⁻²) e as maiores densidades de corrente em baixas concentrações de glicerol, atribuídas ao efeito doador das quatro cadeias alcóxila presentes em sua estrutura. Em concentrações mais elevadas de glicerol, o **Ni04** demonstrou maior tolerância ao bloqueio superficial, consistente com sua maior constante de transferência de elétrons ($k_s = 3,86$ s⁻¹). Os três complexos exibiram um mecanismo catalítico dependente da concentração de glicerol, com transição de um regime misto Langmuir-Hinshelwood/Eley-Rideal em baixas concentrações para um regime predominantemente Eley-Rideal em altas concentrações. Os resultados demonstram que modificações estruturais no ligante é uma estratégia eficaz para controlar a formação da camada eletroativa e modular o desempenho catalítico de materiais à base de níquel, contribuindo para o desenvolvimento de eletrocatalisadores sem o uso de metais nobres.

Palavras-chave: complexos de níquel(II); base de Schiff; eletrocatalise; oxidação do glicerol.

ABSTRACT

The replacement of the oxygen evolution reaction (OER) by the oxidation of organic compounds with lower energy requirements has emerged as a promising strategy to increase the efficiency of water electrolysis. In this context, glycerol electro-oxidation (GOR), an abundant byproduct of the biodiesel industry, stands out as an attractive alternative, since it occurs at significantly lower potentials and adds value to a low-cost raw material. Nickel has been widely investigated as an alternative to noble metals used in alcohol oxidation in alkaline media due to its abundance, low cost, and catalytic activity mediated by the $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ redox couple. In this context, Ni(II) coordination complexes with Schiff base-type ligands can be employed as pre-catalysts of interest, since, after electrochemical activation in alkaline media, they undergo hydrolysis of the metal-ligand bonds, promoting the in situ formation of electroactive Ni(OH)_2 species. This work investigated three Ni(II) complexes with salophen-type ligands (**Ni04**, **Ni30**, and **Ni34**), which differ in the position of long alkoxy chains ($-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$), with the aim of evaluating the influence of these structural modifications on the formation of electroactive films and on the catalytic performance toward GOR in alkaline media. The complexes were deposited onto FTO electrodes by drop-casting and characterized by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and chronoamperometry. Activation in alkaline media led to the formation of electroactive $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ species for all materials, although under specific conditions. The **Ni34** complex was the only one to exhibit well-defined $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ redox pairs in the potential window between 0.1 and 0.6 V in 1 mol L^{-1} KOH, indicating that the presence of alkoxy chains on both ligand fragments favors the formation of the electroactive layer. In contrast, the **Ni04** and **Ni30** complexes required scans up to 1.1 V in a less concentrated electrolyte (0.1 mol L^{-1} KOH) for their activation, evidencing the role of the alkoxy chains in the hydrolysis and nucleation processes of Ni(OH)_2 . **Ni34** also presented the highest electroactive surface coverage ($\Gamma_m = 3.7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$) and the highest current densities at low glycerol concentrations, attributed to the donor effect of the four alkoxy chains present in its structure. At higher glycerol concentrations, **Ni04** demonstrated greater tolerance to surface blocking, consistent with its higher electron transfer rate constant ($k_s = 3.86 \text{ s}^{-1}$). The three complexes exhibited a glycerol concentration-dependent catalytic mechanism, with a transition from a mixed Langmuir-Hinshelwood/Eley-Rideal regime at low concentrations to a predominantly Eley-Rideal regime at high concentrations. The results demonstrate that structural modifications of the ligand are an effective strategy to control the formation of the electroactive layer and to modulate the catalytic performance of nickel-based materials, contributing to the development of noble metal-free electrocatalysts.

Keywords: Ni(II) complexes, Schiff bases, electrocatalysis, oxidation of glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível..	20
Figura 2 - Esquema geral de funcionamento de um eletrolisador convencional.	
.....	21
Figura 3 - Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel e geração do glicerol como subproduto.	24
Figura 4 - Principais produtos gerados na oxidação do GLY.....	25
Figura 5 - Voltamogramas de varredura linear do eletrocatalisador NiOx/MWCNTs-Ox. As curvas representam a OER (linha contínua) e a GOR (linha tracejada), em duplicata.	28
Figura 6 - Representação esquemática do eletrodo de Ni em meio alcalino e seu respectivo comportamento voltamétrico na ausência (linha pontilhada) e na presença de GLY (linha contínua), ilustrando os mecanismos de eletro-oxidação direto (A) e indireto (B).	30
Figura 7 - (A) Representação esquemática do mecanismo de Eley-Rideal para a oxidação de GLY em sítios ativos de níquel; e (B) simulação dos voltamogramas cíclicos do mecanismo de Eley-Rideal em diferentes concentrações de glicose utilizando eletrodos de níquel.....	31
Figura 8 - (A) Representação esquemática do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para a oxidação de GLY em sítios ativos de níquel; e (B) simulação dos voltamogramas cíclicos do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood em diferentes concentrações de glicose utilizando eletrodos de níquel.	32
Figura 9 - Estruturas dos principais tipos de ligantes utilizados em complexos de Ni(II) para eletrocatalise: porfirina, ftalocianina, tetramina cíclica, salen e salophen.	35
Figura 10 - Representação estrutural dos complexos de níquel estudados por (A) Wang <i>et al.</i> (2015) ¹³¹ , (B) Głębowska <i>et al.</i> (2008) ¹³⁹ e (C) Kuznetsov <i>et al</i> (2018) ¹³³	38
Figura 11 – Representação estrutural dos complexos Ni04 , Ni30 e Ni34	42
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos dos complexos Ni04 , Ni30 e Ni34 , 1×10^{-3} mol L ⁻¹ em DCM. Condições experimentais: TBAPF ₆ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 0,050 V s ⁻¹ , potenciais referenciados ao par Fc/Fc ⁺	48

Figura 13 - Fotografias dos FTO modificados com Ni04 (A), Ni30 (B) e Ni34 (C).	50
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos durante a ativação eletroquímica dos eletrodos modificados com os complexos Ni04 (A), Ni30 (B), Ni34 (C), e FTO sem modificação (D). Condições experimentais: solução de KOH 1 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura de 0,100 V s ⁻¹ . A curva em preto corresponde ao 1º ciclo.	51
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com Ni34 em solução de KOH 1 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varreduras (0,010-1,000 V s ⁻¹).	53
Figura 16 - Dependência da corrente de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo Ni34 em KOH 1 mol L ⁻¹ . (A) I_p vs. v . (B) I_p vs. $v^{1/2}$. Os dados de oxidação (ciano) e redução (azul escuro) são apresentados com seus respectivos ajustes lineares.	54
Figura 17 – Gráfico de Laviron para o eletrodo Ni34 mostrando a variação de $E_p - E^0$ versus $\log v$, para processos de oxidação (ciano) e redução (azul escuro), com respectivos ajustes lineares.	55
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos do Ni30 em FTO registrados a 0,100 V s ⁻¹ em soluções de KOH 1 mol L ⁻¹ (linha cinza) e KOH 0,1 mol L ⁻¹ (linha rosa).	56
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos durante a etapa de ativação eletroquímica em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ , na faixa de potencial de 0,1 a 1,1 V, a 0,100 V s ⁻¹ , para os eletrodos de FTO modificados com Ni04 (A, B), Ni30 (C, D) e Ni34 (E, F). Onde B, D e F correspondem às ampliações da região de 0,1 a 0,7 V.....	57
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos (50º ciclo) da ativação dos eletrodos de FTO modificados com Ni04 (linha laranja), Ni30 (linha rosa) e Ni34 (linha verde) em KOH 0,1 mol L ⁻¹ (0,100 V s ⁻¹). (A) Ampliação destacando os picos catódicos utilizadas no cálculo da ECSA. (B) Voltamogramas em toda faixa de potencial normalizados pela ECSA. A linha cinza corresponde ao FTO sem modificação.	59
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com Ni04 (A), Ni30 (B) e Ni34 (C) em FTO em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varreduras (0,010-1,000 V s ⁻¹).	59
Figura 22 - Dependência da corrente de pico em função da velocidade de varredura para os eletrodos Ni04 (linhas laranja), Ni30 (linhas rosa)e Ni34 (linhas verde) em FTO, em solução de KOH 0,1 mol L ⁻¹ . (A, C e E) I_p vs. v . (B, D e F) I_p vs.	

$v^{1/2}$. Os dados de oxidação (tons claros) e redução (tons escuros) são apresentados com seus respectivos ajustes lineares.60

Figura 23 - Gráfico de Laviron para **Ni04 (A)**, **Ni30 (B)** e **Ni34 (C)** mostrando a variação de $E_p - E^0$ versus $\log v$, para processos de oxidação (tons claros) e redução (tons escuros), com respectivos ajustes lineares.61

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo **Ni34** obtidos a $0,100 \text{ V s}^{-1}$. A curva cinza corresponde ao 30º ciclo de ativação em $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, a linha em ciano corresponde o 10º ciclo na presença de $\text{GLY } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$. As setas indicam o sentido da varredura.63

Figura 25 - Influência da concentração de GLY na resposta eletrocatalítica do **Ni34** em solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$. (A) Voltamogramas cíclicos (10º ciclo) em diferentes concentrações de GLY ($0,100 \text{ V s}^{-1}$). (B) Densidade de corrente a $0,55 \text{ V}$ em função da concentração de GLY.65

Figura 26 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes potenciais para o **Ni34** em FTO em solução $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de GLY ($0,2$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$).68

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos do **Ni34** em FTO, correspondente ao 10º ciclo registrado na presença de GLY nas concentrações de: (A) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (linha ciano) e (B) $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (linha azul escuro) em $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Os diagramas de Nyquist inseridos mostram como o comportamento muda ao longo da faixa de varredura, destacando o comportamento nos diferentes quadrantes.71

Figura 28 - Cronoamperogramas obtidos para o **Ni34** em FTO sob um potencial aplicado de $0,55 \text{ V}$ durante 18 horas. Em meio alcalino ($\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$) e GLY $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (linha ciano) e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (linha azul escuro).71

Figura 29 - Voltamogramas cíclicos do **Ni34** em FTO obtidos a $0,100 \text{ V s}^{-1}$ em solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, contendo diferentes concentrações de GLY: $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (A) e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (B). As linhas correspondem aos ciclos ao longo das 2000 ciclagens.74

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos em $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo **Ni34** antes (linha azul escuro) e após (linha ciano) 2000 ciclos de VC em solução de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY.74

Figura 31 - Influência da concentração de GLY na resposta eletrocatalítica dos complexos **Ni04 (A)**, **Ni30 (B)** e **Ni34 (C)** em solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$. (A) Voltamogramas cíclicos (10º ciclo) em diferentes concentrações de GLY ($0,100 \text{ V s}^{-1}$),

sendo a linha cinza referente ao substrato de FTO sem catalisador. (D) Densidade de corrente em 0,55 V em função da concentração de GLY.....76

Figura 32 - Voltamogramas cíclicos (10^o ciclo) dos complexos **Ni04** (linha laranja), **Ni30** (linha rosa) e **Ni34** (linha verde) sobre FTO, obtidos a 0,100 V s⁻¹ em KOH 1 mol L⁻¹ na presença de (A) 0,2 mol L⁻¹ e (B) 0,6 mol L⁻¹ de GLY.....78

Figura 33 – Avaliação cinética da GOR para os complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** suportados em FTO: (A) Voltamogramas lineares obtidos a 0,005 V s⁻¹ em KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo 0,2 mol L⁻¹ de GLY e (B) Correspondentes curvas de Tafel. Ajuste linear na região de controle cinético entre 0,38 e 0,49 V.80

Figura 34 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes potenciais para os complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** sobre FTO em solução de KOH 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de GLY (0,2 e 0,6 mol L⁻¹).81

Figura 35 - Correlação entre o grau de ativação e a resposta de impedância dos eletrodos modificados com os complexos **Ni04** (linha laranja), **Ni30** (linha rosa) e **Ni34** (linha verde) sobre FTO. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos na etapa de ativação a 0,100 V s⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹. (B) Diagramas de Nyquist em KOH 1 mol L⁻¹, sob potencial aplicado de 0,5 V.83

Figura 36 - Cronoamperogramas obtidos para o **Ni04** (A), **Ni30** (B) e **Ni34** (C) em FTO sob um potencial aplicado de 0,55 V durante 18 horas. Em meio alcalino (KOH 1 mol L⁻¹) e GLY 0,2 mol L⁻¹ e 0,6 mol L⁻¹.....83

Figura 37 - Voltamogramas cíclicos do **Ni04** (A, B), **Ni30** (C, D) e **Ni34** (E, F) em FTO obtidos a 0,100 V s⁻¹ em solução de KOH 1 mol L⁻¹ e GLY 0,2 mol L⁻¹ (A, C e E) e 0,6 mol L⁻¹ (B, D e F) . As linhas correspondem aos ciclos ao longo das 2000 ciclagens.85

Figura 38 - Voltamogramas cíclicos (10^o ciclo) do **Ni34** em FTO obtidos a 0,100 V s⁻¹ em KOH 1 mol L⁻¹, comparando a eletro-oxidação de MeOH (linha cinza), EtOH (linha rosa) e GLY (linha roxa) nas concentrações de 0,2 mol L⁻¹ (A) e 0,6 mol L⁻¹ (B). Em (C) e (D) são apresentadas as ampliações da região de 0,2 a 0,5 V dos respectivos voltamogramas.....87

Figura 39 - Voltamogramas cíclicos do **Ni04** (A, B), **Ni30** (C,D) e **Ni34** (E,F) em FTO obtidos a 0,100 V s⁻¹ em solução de KOH 1 mol L⁻¹ com MeOH (linha cinza) ou EtOH (linha rosa) ou GLY (linha roxa) a 0,2 mol L⁻¹(A,C, E) e 0,6 mol L⁻¹ (B, D, F)89

Figura 40 - Espectro vibracional na região do infravermelho, em cm^{-1} , dos complexos Ni04 , Ni30 e Ni34 , em modo ATR.....	111
Figura 41 - Espectro de ^1H NMR, 200 MHz, em CDCl_3 para o Ni04 . O <i>inset</i> mostra o zoom na região dos aromáticos.	111
Figura 42 - Espectro de ^1H NMR, 200 MHz, em CDCl_3 para o Ni30 . O <i>inset</i> mostra o zoom na região dos aromáticos.	112
Figura 43 - Espectro de ^1H NMR, 200 MHz, em CDCl_3 para o Ni34 . O <i>inset</i> mostra o zoom na região dos aromáticos.	112
Figura 44 - Espectro de absorção na região de UV-Vis dos complexos Ni04 , Ni30 e Ni34 em DCM. As absorvidades molares foram calculadas utilizando concentrações na ordem de 10^{-5} a 10^{-6} mol L^{-1} para todos os complexos.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade de biodiesel (B100) gerado no Brasil, Região Sul e Santa Catarina em m³ nos anos de 2015 e 2024.....23

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos e de cobertura superficial obtidos para o par redox Ni²⁺/Ni³⁺ dos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** em FTO, determinados a partir dos voltamogramas cíclicos em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹.62

Tabela 3 - Retenção de corrente dos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34**, determinada no potencial de 0,55 V entre o 10º e o 100º ciclo e entre o 10º e o 2000º ciclo, em solução de KOH 1 mol L⁻¹ contendo GLY 0,2 e 0,6 mol L⁻¹.86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATR	Reflectância Total Atenuada (do inglês, <i>Attenuated Total Reflectance</i>)
AWE	Eletrólise Alcalina (do inglês, <i>Alkaline Water Electrolysis</i>)
CA	Cronoamperometria (do inglês, <i>chronoamperometry</i>)
CE	Eletroforese Capilar (do inglês, <i>Capillary Electrophoresis</i>)
CO ₂ RR	Reação de Redução de CO ₂ (do inglês, <i>CO₂ Reduction Reaction</i>)
CV	Voltametria Cíclica (do inglês, <i>Cyclic Voltammetry</i>)
DCM	Diclorometano (do inglês, <i>dichloromethane</i>)
ECSA	Área Superficial Eletroquimicamente Ativa (do inglês, <i>Electrochemically Active Surface Area</i>)
EDL	Dupla Camada Elétrica (do inglês, <i>Electrical Double Layer</i>)
EDX	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (do inglês, <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês, <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E_{onset}	Potencial de início
ER	Eley-Rideal
EtOH	Etanol
FAPESC	Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor (do inglês, <i>Fluorine-doped Tin Oxide</i>)
GLY	Glicerol (do inglês, <i>Glycerol</i>)
GOR	Reação de Oxidação do Glicerol (do inglês, <i>Glycerol Oxidation Reaction</i>)
GPM ₃	Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos
HER	Reação de Desprendimento de Hidrogênio (do inglês, <i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, <i>High-Performance Liquid Chromatography</i>)
LaSiNC	Laboratório de Sistemas Nanoestruturados e Catalíticos
LH	Langmuir-Hinshelwood
LSV	Voltametria de Varredura Linear (do inglês, <i>Linear Scanning Voltammetry</i>)
MeOH	Metanol

MOF	Estrutura Metal-Orgânica (do inglês, <i>Metal-Organic Framework</i>)
MWCNTs	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (do inglês, <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>)
NMR	Ressonância Magnética Nuclear (do inglês, <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NOAA	Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (do inglês, <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>)
OER	Reação de Desprendimento de Oxigênio (do inglês, <i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
ORR	Reação de Redução do O ₂ (do inglês, <i>Oxygen Reduction Reaction</i>)
PEME	Eletrólise com Membrana de Troca de Prótons (do inglês, <i>Proton Exchange Membrane Electrolysis</i>)
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana de Troca de Próton (do inglês, <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
R_{ct}	Resistência à transferência de carga (do inglês, <i>charge transfer resistance</i>)
RHE	Eletrodo de Hidrogênio Reversível (do inglês, <i>Reference Hydrogen Electrode</i>)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês, <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SOE	Eletrólise de Óxido Sólido (do inglês, <i>Solid-Oxide Electrolysis</i>)
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de Tetrabutilamônio (do inglês, <i>Tetrabutylammonium hexafluorophosphate</i>)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TMS	Tetrametilsilano (do inglês, <i>tetramethylsilane</i>)
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV-Vis	Ultravioleta-Visível (do inglês, <i>Ultraviolet-Visible</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Coeficiente de transferência de carga anódico
β	Coeficiente de transferência de carga catódico
m	Coeficiente angular
m_a	Coeficiente angular anódico
m_c	Coeficiente angular catódico
I_p	Corrente de pico
J	Densidade de corrente
k_s	Constante de velocidade padrão de transferência de elétrons
v	Velocidade de varredura
v_c	Velocidade de varredura característica
Z'	Parte real da impedância
$-Z''$	Negativo da parte imaginária da impedância
Γ	Cobertura superficial de superfície eletroativa
Γ_a	Cobertura superficial anódica
Γ_c	Cobertura superficial catódica
Γ_m	Cobertura superficial média

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	ENERGIAS RENOVÁVEIS	18
2.1.1	Células a combustível	19
2.1.2	Eletrolisadores	21
2.2	O GLICEROL E SUA OXIDAÇÃO.....	23
2.2.1	Eletrocatalisadores	27
2.2.2	Catalisadores de níquel e mecanismos	27
2.3	ELETROCATÁLISE COM COMPLEXOS DE NÍQUEL	35
3	OBJETIVOS.....	40
3.1	OBJETIVOS GERAIS	40
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	41
4.1	REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	41
4.2	OBTENÇÃO DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL	41
4.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPLEXOS	42
4.3.1	Complexos em solução	43
4.3.2	Complexos sobre FTO.....	43
4.4	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS COM GLICEROL	46
4.5	ELABORAÇÃO DO TEXTO	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1	ELETROQUÍMICA DOS COMPLEXOS EM SOLUÇÃO	48
5.2	ELETROQUÍMICA DOS COMPLEXOS SOBRE FTO	49
5.2.1	Ativação eletroquímica até 0,6 V em KOH 1 mol L ⁻¹	50
5.2.1.1	<i>Cinética eletroquímica e mecanismo de transferência de carga</i>	<i>52</i>
5.2.2	Ativação eletroquímica até 1,1 V em KOH 0,1 mol L ⁻¹	56
5.2.2.1	<i>Cinética eletroquímica e mecanismo de transferência de carga</i>	<i>59</i>
5.3	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS COM GLICEROL	62
5.3.1	Estudos conduzidos após ativação até 0,6 V	63
5.3.1.1	<i>Influência da concentração do glicerol</i>	<i>63</i>
5.3.1.2	<i>Impedância eletroquímica</i>	<i>67</i>
5.3.1.3	<i>Estudos de estabilidade (CA e 2000 ciclos)</i>	<i>71</i>

5.3.2	Estudos conduzidos após ativação até 1,1 V	75
5.3.2.1	<i>Influência da concentração do glicerol</i>	75
5.3.2.2	<i>Impedância eletroquímica</i>	80
5.3.2.3	<i>Estudos de estabilidade (CA e 2000 ciclos)</i>	83
5.4	ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL	86
5.4.1	Estudos conduzidos após ativação até 0,6 V	87
5.4.2	Estudos conduzidos após ativação até 1,1 V	88
6	CONCLUSÃO	91
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DOS COMPLEXOS	109

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas e a crescente demanda por energia impulsionam a busca por alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis. Nesse contexto, o hidrogênio produzido a partir de fontes renováveis tem se consolidado como um vetor energético de destaque e sua produção, por meio da eletrólise da água, representa uma das rotas mais promissoras. Entretanto, um dos principais obstáculos dessa tecnologia é a cinética lenta da reação anódica de desprendimento de oxigênio, que exige elevados sobrepotenciais, aumentando o consumo energético do processo.

Uma estratégia para contornar essa limitação é substituir a reação anódica pela oxidação eletroquímica de moléculas orgânicas. Diversos compostos, como ureia, aminas, aldeídos e álcoois, têm sido investigados como substratos alternativos, por serem oxidados em potenciais termodinâmicos significativamente menores, tornando o processo energeticamente mais favorável. Entre essas moléculas, o glicerol apresenta-se como uma alternativa particularmente promissora. Enquanto a reação de desprendimento de oxigênio apresenta potencial termodinâmico de 1,230 V_{RHE} , a oxidação do glicerol ocorre em apenas 0,003 V_{RHE} . Além da vantagem termodinâmica, o glicerol é um subproduto abundante e de baixo valor agregado da indústria do biodiesel. No Brasil, a produção de glicerol bruto superou 900.000 m³ em 2024, e a tendência de crescimento do setor, impulsionada pela Lei do Combustível do Futuro (Lei nº 14.993/2024), reforça o interesse em sua valorização eletroquímica.

Para viabilizar essa estratégia, é necessário utilizar eletrocatalisadores eficientes, estáveis e economicamente acessíveis. Embora a platina seja o catalisador de referência para reações de oxidação de álcoois, seu alto custo e suscetibilidade ao envenenamento por intermediários adsorvidos limitam sua aplicação em larga escala. Diante desse cenário, metais de transição não nobres têm sido explorados como alternativas viáveis. O níquel, em particular, é abundante, de baixo custo e apresenta atividade catalítica relevante para a oxidação de álcoois em meio alcalino, mediada pelo par redox $Ni(OH)_2/NiOOH$ que atua como sítio ativo para a oxidação de moléculas orgânicas.

Complexos de coordenação de $Ni(II)$ com ligantes do tipo base de Schiff têm ganhado atenção particular nesse contexto, pois atuam como pré-catalisadores. Após ativação eletroquímica em meio alcalino, sofrem hidrólise das ligações metal-ligante com formação in situ de espécies de $Ni(OH)_2$ eletroativas sobre o eletrodo. Essa

abordagem oferece vantagens em relação a métodos convencionais de deposição de hidróxidos de níquel, uma vez que a estrutura do ligante pode ser racionalmente modulada para influenciar a morfologia, a cobertura superficial e o potencial redox do material catalítico resultante.

Embora complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo base de Schiff tenham sido relativamente estudados como pré-catalisadores eletroquímicos, sistemas contendo ligantes do tipo salophen permanecem pouco explorados. Mais escassos ainda são os estudos que avaliam sistematicamente como modificações estruturais no ligante afetam a formação das espécies catalíticas ativas e o desempenho eletrocatalítico subsequente. Em particular, a inserção de cadeias alifáticas longas na estrutura do ligante permanece praticamente inexplorada. Sabe-se que cadeias longas favorecem interações hidrofóbicas intermoleculares, capazes de induzir empacotamento molecular e fenômenos de auto-organização supramolecular, alterando a morfologia e a organização dos filmes formados sobre a superfície do eletrodo.

Diante da escassez de estudos que explorem o efeito de cadeias alifáticas longas nos ligantes sobre a atividade eletrocatalítica, este trabalho investiga três complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo salophen (**Ni04**, **Ni30** e **Ni34**), inéditos na literatura, que diferem entre si pela presença e posição de cadeias alcóxila longas ($-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) na estrutura do ligante. A hipótese central deste trabalho é que a posição dessas cadeias influencia a estrutura e a distribuição dos centros metálicos no filme catalítico depositado sobre o eletrodo, afetando a nucleação das espécies $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ e, conseqüentemente, parâmetros eletrocatalíticos como área eletroativa, cinética de transferência de carga e estabilidade frente à reação de oxidação do glicerol em meio alcalino. Dessa forma, busca-se estabelecer correlações entre a estrutura molecular dos complexos precursores, a formação das espécies eletroativas de níquel e o desempenho catalítico frente à eletro-oxidação do glicerol, contribuindo para o desenvolvimento de eletrocatalisadores anódicos mais economicamente viáveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento de catalisadores eficientes é um pilar da química moderna, permitindo a aceleração de reações através da redução da energia de ativação e da criação de rotas reacionais alternativas^{1,2}. Nesse contexto, a eletrocatalise surge como uma área de fundamental importância para o avanço de tecnologias de energia limpa³. Ela é a base de tecnologias como conversão de dióxido de carbono (CO₂) em combustíveis, células a combustível e produção de hidrogênio verde. A otimização de eletrocatalisadores representa uma das principais estratégias para tornar as tecnologias de energia limpa mais eficientes e competitivas, contribuindo para a transição energética global⁴.

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

A crise climática, caracterizada pela elevação da temperatura média do planeta, configura-se como um dos maiores desafios à humanidade. Registros da National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) indicam que as anomalias térmicas de 2025 causaram um aumento de 1,17 °C na temperatura global em relação à média do século⁵. O impacto dessa mudança já é sentido em escala mundial, evidenciado pela maior frequência de eventos extremos, como secas severas, ondas de calor e o aumento do nível dos oceanos^{6,7}.

Esse aumento está diretamente relacionado ao acúmulo de gases de efeito estufa na atmosfera, resultado da queima de combustíveis fósseis como petróleo e gás natural para geração de energia e transporte⁸. Além de causar o aquecimento global, essa concentração de gases no ar contribui para diversos problemas de saúde e mudanças no ecossistema, tornando-se uma ameaça à sobrevivência humana.⁶ Diante desse cenário, acordos internacionais voltados à mitigação das mudanças climáticas, como o protocolo de Kyoto, estabeleceram metas de redução de emissões de gases de efeito estufa, especialmente entre países industrializados. Entre os mecanismos propostos, destaca-se a criação do mercado de carbono, no qual se atribui um valor monetário às emissões de CO₂. Esse incentivo econômico impulsiona a transição das empresas para tecnologias menos poluentes, ganhando relevância as energias renováveis como alternativa⁷.

As fontes renováveis de energia, incluindo solar, eólica, hidrelétrica, geotérmica e a bioenergia, apresentam emissões significativamente menores de poluentes gasosos e líquidos em comparação com os combustíveis fósseis. Nesse cenário, o Brasil destaca-se pela elevada participação de fontes renováveis em sua matriz energética, que corresponde a cerca de 49,5% do total. Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN 2026, ano-base 2025), a hidrelétrica representa 51,2% da matriz elétrica brasileira, enquanto, na matriz energética total, a biomassa lidera com 15,8%, seguida pela hidrelétrica, com 10,7%⁹. Apesar dessa expressiva participação de fontes renováveis, a expansão recente da geração elétrica brasileira tem sido impulsionada principalmente pelas fontes eólica e solar. A variabilidade intrínseca dessas fontes, associada a um crescimento mais rápido que a infraestrutura de transmissão e distribuição, tem contribuído para a intensificação do fenômeno conhecido como *curtailment*, caracterizado pelo corte forçado ou pela redução da geração de energia renovável que poderia ser produzida¹⁰. Apenas no primeiro semestre de 2025, cerca de 20,1% da geração solar e 12,7% da geração eólica foram descartadas devido à incapacidade do sistema de absorver toda a energia produzida¹¹.

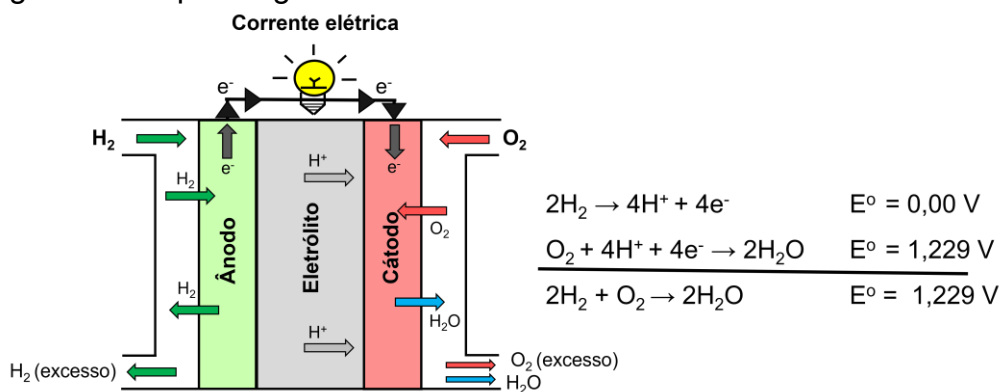
Nesse contexto, o armazenamento do excedente energético torna-se indispensável para ampliar a integração das fontes renováveis e garantir maior flexibilidade e estabilidade ao sistema elétrico. O hidrogênio (H₂) destaca-se como um importante vetor energético para a transição energética¹², pois a eletricidade excedente pode ser empregada na eletrólise da água, convertendo a energia elétrica em energia química armazenada nas ligações do H₂¹³. Posteriormente, o hidrogênio pode ser convertido novamente em eletricidade por meio de células a combustível, de forma limpa e sob demanda, contribuindo para a estabilidade de sistemas baseados em fontes renováveis¹⁴.

2.1.1 Células a combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos capazes de converter diretamente a energia química de um combustível em elétrica de forma limpa e com eficiência significativamente superior à dos motores de combustão tradicionais.^{3,15} Seu funcionamento envolve a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um agente oxidante, como o oxigênio (O₂), no cátodo.

Entre os diferentes tipos de células a combustível, as células de membrana de troca de próton (PEMFC) destacam-se pelo rápido acionamento, alta densidade de potência e operação em temperaturas relativamente baixas. Nesses sistemas o H_2 é o combustível oxidado no ânodo ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$), gerando prótons e elétrons. Os prótons atravessam a membrana polimérica condutora, enquanto os elétrons percorrem um circuito externo, produzindo corrente elétrica. No cátodo, os prótons e elétrons reagem com o O_2 , formando água como único produto, conforme mostrado na Figura 1^{14,16}. Devido à alta densidade energética e ao fato de não emitir poluentes, as PEMFCs foram usadas nas primeiras missões espaciais, como na Gemini V, em 1965¹⁷. Atualmente, essa tecnologia tem sido amplamente aplicada em setores como o transporte de automóveis e geração de energia em ambientes comerciais e industriais^{18,19}.

Figura 1 - Esquema geral de funcionamento de uma célula a combustível.



Fonte: Adaptado de Aminudin *et al.* (2023)²⁰.

O H_2 é considerado um dos vetores energéticos mais promissores devido à sua alta densidade energética por unidade de massa de ^{21,22}. Em comparação com os combustíveis de hidrocarbonetos convencionais, o H_2 apresenta maior capacidade de armazenar energia por massa, o que o torna mais atrativo para aplicações de armazenamento energético de longa duração e em escala sazonal²³. No entanto, para que o uso das células a combustível seja uma solução verdadeiramente sustentável, a fonte do H_2 consumido é determinante, exigindo uma produção limpa. Atualmente o método mais comum para a produção de H_2 é a reforma a vapor do metano, um processo que depende de combustíveis fósseis e emissões significativas de CO_2 ^{24,25}. Nesse contexto, a eletrólise da água destaca-se como uma alternativa promissora para produção de H_2 de forma limpa. Por meio de eletrolisadores, a eletricidade

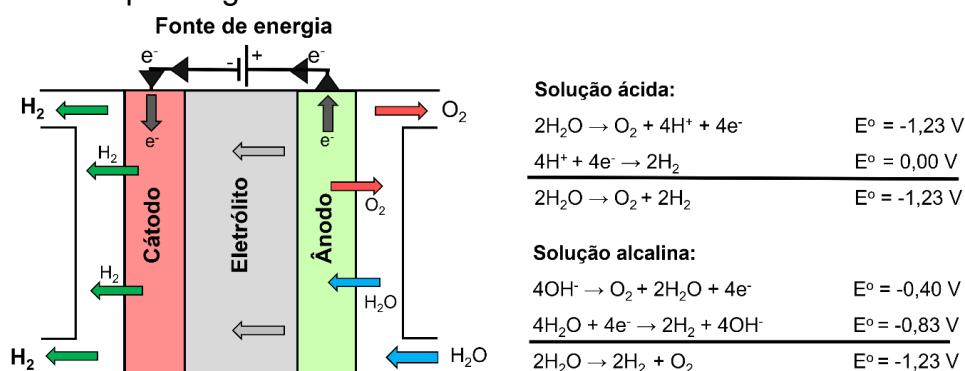
gerada a partir de fontes renováveis é convertida em energia química armazenada no H_2 , que posteriormente pode ser reconvertida em eletricidade por células a combustíveis, estabelecendo o fechamento do ciclo energético limpo e sustentável^{3,21}.

2.1.2 Eletrolisadores

Os eletrolisadores são dispositivos eletroquímicos destinados à produção de H_2 e seu princípio de funcionamento é o inverso das células a combustível. Neles, uma corrente elétrica contínua é aplicada para promover a decomposição da água (H_2O), resultando na produção de H_2 no cátodo e O_2 no ânodo. Quando alimentada por eletricidade proveniente de fontes renováveis, a eletrólise da água possibilita a produção de H_2 com baixa emissão de carbono, destacando-se pela elevada pureza do produto obtido^{3,25,26}.

As duas semirreções principais que compreendem a eletrólise da água são: a reação de desprendimento de hidrogênio (HER), que ocorre no cátodo e envolve a redução da água ou de prótons para formação de H_2 ; e a reação de desprendimento do oxigênio (OER), que ocorre no ânodo e corresponde à oxidação da água ou de íons hidróxido para formação de O_2 ²⁷. Um esquema simplificado do funcionamento do dispositivo e das reações que ocorrem em meios ácido e alcalino, é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema geral de funcionamento de um eletrolisador convencional.



Fonte: Adaptado de Perumal *et al.* (2024)²⁷.

Os eletrolisadores são categorizados principalmente em três tipos, de acordo com o eletrólito utilizado e as condições operacionais: eletrólise alcalina (AWE),

eletrólise com membrana de troca de prótons (PEME) e eletrólise de óxido sólido (SOE)^{28,29}.

A tecnologia AWE é a mais consolidada comercialmente, operando em temperaturas de 40 a 90 °C com eletrólitos como KOH ou NaOH. Entre suas principais vantagens destacam-se o baixo custo e a possibilidade de utilização de eletrodos a base de metais não nobres, como o níquel (Ni)^{30,31}. Em contrapartida, a PEME opera em temperaturas mais baixas (20–100 °C) utilizando uma membrana polimérica condutora de prótons como eletrólito. Essa tecnologia apresenta elevadas densidades de corrente e rápida resposta operacional, porém requer o emprego de catalisadores a base de metais nobres. Tipicamente, utilizam-se platina (Pt) ou o paládio (Pd) no cátodo e óxidos de irídio (IrO₂) ou rutênio (Ru) no ânodo, o que eleva significativamente seus custos em comparação com a tecnologia AWE²⁹. Por sua vez, a SOE emprega eletrólitos cerâmicos condutores de íons óxido e funciona em altas temperaturas (700–1000 °C), sendo os compósitos de níquel-zircônia os materiais mais utilizados para fabricação dos eletrodos²⁸.

Um desafio comum a todas essas tecnologias é a seleção dos materiais catalíticos. O avanço da eletrólise da água para produção de hidrogênio em larga escala enfrenta barreiras principalmente relacionadas ao custo dos materiais. Globalmente, apenas 4% do H₂ é produzido por este método, em grande parte devido ao alto preço dos eletrocatalisadores de metais nobres^{29,32}. A escolha dos catalisadores é um fator determinante para a eficiência e estabilidade dos eletrolisadores, uma vez que sua natureza afeta diretamente as propriedades eletroquímicas e a cinética das reações de HER e OER^{26,33}.

Além do desafio associado ao custo dos catalisadores, um segundo obstáculo na eletrólise da água é a cinética inerentemente lenta da OER no ânodo³⁴. Diferentemente da HER, que envolve uma transferência de dois elétrons, a OER é um processo mais complexo que acopla a transferência de quatro elétrons e prótons, sendo reconhecida como uma reação mais lenta e um dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência energética do processo de eletrólise^{22,27}.

A cinética lenta da OER exige a aplicação de elevados sobrepotenciais (diferença entre o potencial aplicado real e o potencial termodinâmico) para que sejam alcançadas densidades de corrente tecnicamente relevantes. Como consequência, os eletrolisadores operam tipicamente em tensões próximas de 2,00 V versus o eletrodo

de hidrogênio reversível (RHE), valor bem acima do potencial termodinâmico de 1,23 V_{RHE} necessário para a eletrólise da água^{3,35,36}.

Nesse contexto, além do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para reduzir o sobrepotencial da OER, tem crescido o interesse pela substituição da reação anódica de desprendimento de O_2 por reações de oxidação de pequenas moléculas orgânicas, como ureia, aminas, aldeídos e álcoois^{22,37}. Essas moléculas podem ser oxidadas em potenciais mais baixos que o da OER, tornando o processo energeticamente mais eficiente e potencialmente mais econômico para produção de H_2 ^{24,25,38}. Entre os álcoois estudados, o glicerol destaca-se por combinar vantagens energéticas e econômicas. Além de apresentar potenciais de oxidação inferiores ao da OER, sua utilização permite agregar valor a um subproduto de alta disponibilidade e baixo valor comercial³⁹. A abundância de glicerol a partir da síntese de biodiesel reforça o interesse em sua transformação eletroquímica como rota alternativa à OER para a produção de H_2 ⁴⁰.

2.2 O GLICEROL E SUA OXIDAÇÃO

Como alternativa aos combustíveis fósseis, o biodiesel se apresenta como um biocombustível renovável, biodegradável e menos tóxico do que os combustíveis tradicionais, contribuindo para redução das emissões associadas ao setor de transportes³⁹. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de biodiesel, setor que tem crescido de forma expressiva nos últimos anos e tem impulsionado a produção do glicerol no país. Dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP) revelam um aumento de 130% na produção de biodiesel entre 2015 e 2024 (Tabela 1)⁴³.

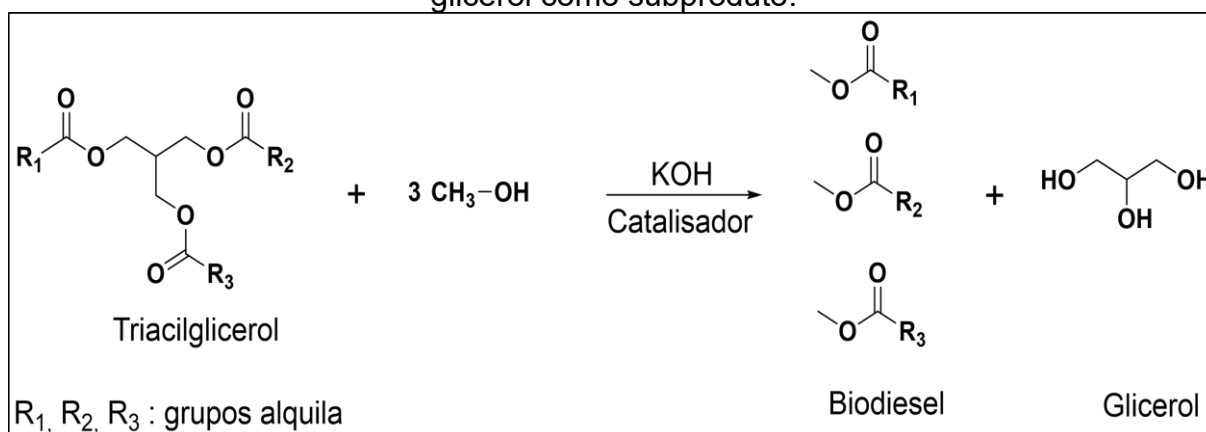
Tabela 1 - Quantidade de biodiesel (B100) gerado no Brasil, Região Sul e Santa Catarina em m^3 nos anos de 2015 e 2024.

	Biodiesel / m^3	
	2015	2024
Brasil	3.937.269	9.067.013
Região Sul	1.512.484	3.726.533
Santa Catarina	34.489	461.304

Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2025⁴³.

Sua principal rota de produção é a transesterificação de triglicerídeos, provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta, como o metanol (MeOH). Conforme a reação esquematizada na Figura 3, o processo gera ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como principal subproduto ^{41,42}.

Figura 3 - Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel e geração do glicerol como subproduto.



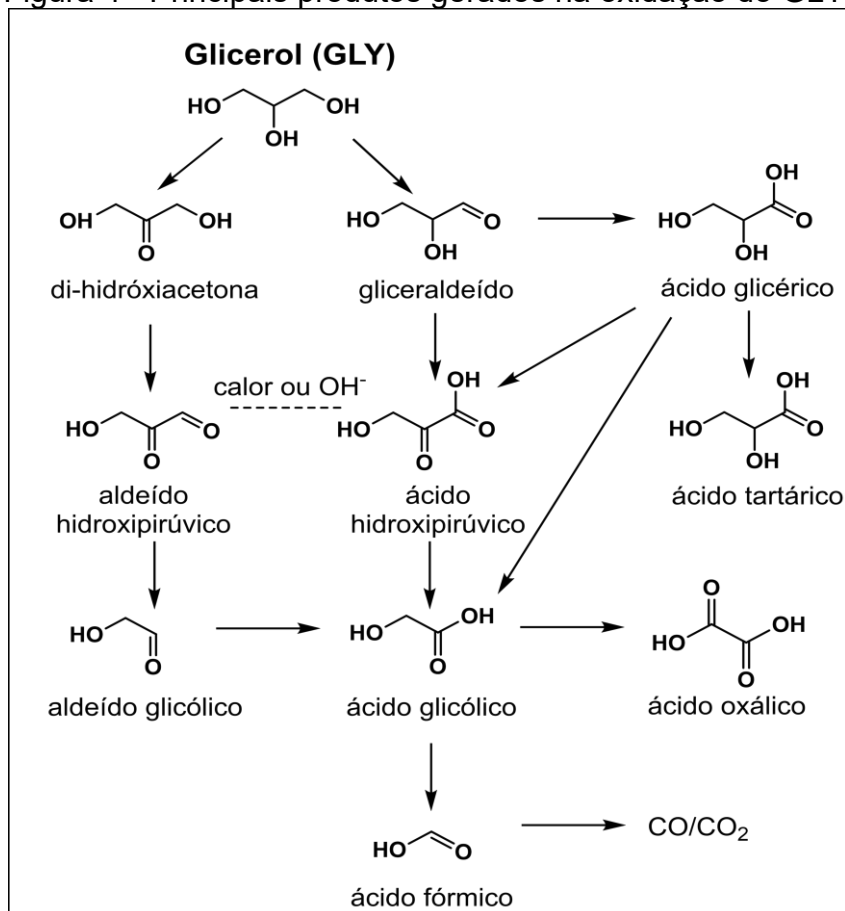
Fonte: Adaptado de Zakari *et al.* (2025)⁴².

Considerando que o glicerol é formado como subproduto numa proporção de 10% em volume, estima-se que a produção de glicerol bruto tenha superado 900.000 m³ em 2024⁴⁴. Esse cenário é ainda mais expressivo em Santa Catarina, que registrou um aumento superior a 1200% nesse mesmo período⁴³. A tendência é que esse cenário se intensifique nos próximos anos em decorrência da Lei do Combustível do Futuro (Lei nº 14.993/2024), que prevê o aumento progressivo de biodiesel ao diesel fóssil e investimentos na ordem de R\$ 260 bilhões até 2037⁴⁵. Consequentemente, a geração massiva de glicerol representa um desafio econômico e ambiental⁴⁴.

O glicerol (GLY), também conhecido como glicerina, é um triol de fórmula molecular C₃H₈O₃ constituído por uma cadeia de três carbonos, em que cada átomo de carbono está ligado a um grupo hidroxila. A presença dessas três funções alcoólicas torna a molécula altamente suscetível à oxidação, permitindo a transferência de até 14 elétrons durante sua completa conversão a CO₂, conforme descrito pela reação global: C₃H₈O₃ + 3 H₂O → 3 CO₂ + 14 H⁺ + 14 e⁻ ^{42,46,47}. A reação de oxidação do glicerol (GOR) apresenta elevada complexidade mecanística e pode seguir diferentes rotas reacionais, conforme ilustrado na Figura 4⁴⁸. As etapas iniciais da oxidação podem ocorrer tanto nos carbonos terminais quanto no carbono central

da molécula, formando gliceraldeído ou di-hidroxiacetona, respectivamente. A partir desses intermediários, sucessivas etapas de oxidação e clivagem das ligações C-C podem levar a formação de moléculas menores até, finalmente, na oxidação completa a CO_2 ou monóxido de carbono (CO)^{48,49}.

Figura 4 - Principais produtos gerados na oxidação do GLY.



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2024)⁴⁸.

A oxidação completa do GLY a CO_2 é termodinamicamente e cineticamente desafiadora, sendo limitada pela alta energia necessária para romper suas ligações C-C⁵⁰. Diante disso, a catálise desempenha um papel central na redução da barreira energética associada a esse processo. Entre as diferentes estratégias catalíticas disponíveis, a termocatálise geralmente exige condições severas de temperatura e pressão, com elevado custo energético e impacto ambiental^{51,52}. A fotocatálise, por sua vez, ainda enfrenta desafios em relação à baixa eficiência de conversão energética e à estabilidade dos materiais fotocatalíticos de baixo custo⁵³. Já a catálise enzimática, embora opere em condições brandas, apresenta baixo rendimento e seletividade instável por ser sensível a fatores externos⁵⁴. Dentre essas abordagens,

a eletrocatalise é consolidada como uma alternativa atrativa para a oxidação do GLY. Essa técnica permite a conversão eficiente de energia química em energia elétrica sob condições moderadas de temperatura e pressão, além de oferecer maior flexibilidade operacional a partir do controle de velocidade e potencial elétrico aplicado. Além disso, sua compatibilidade com fontes renováveis de energia favorece o desenvolvimento de processos sustentáveis e escaláveis para a valorização eletroquímica do GLY e a produção de H_2 ^{47,55,56}. Uma das principais vantagens da eletrocatalise é a possibilidade de acoplar diferentes processos catódicos à oxidação do GLY, como a reação de redução de CO_2 (CO_2RR), a reação de redução do O_2 (ORR) e a HER, em sistemas de produção de H_2 ^{47,57}. Quando utilizada em substituição à OER, o potencial teórico para a oxidação completa de GLY a CO_2 é 0,003 V_{RHE} , enquanto a formação de ácido fórmico ocorre em 0,69 V_{RHE} , significativamente inferior aos 1,230 V_{RHE} requeridos para a OER. Esses resultados evidenciam que mesmo a oxidação parcial do GLY é suficiente para reduzir de forma expressiva a demanda energética da eletrólise da água^{35,36,54}.

Um dos principais desafios para o desenvolvimento da eletro-oxidação do GLY é a busca por eletrocatalisadores sustentáveis, economicamente viáveis e de alto desempenho⁵⁸. A eletro-oxidação é um processo de catálise heterogênea no qual as moléculas do reagente são adsorvidas na superfície do eletrodo, estabelecendo interações com os sítios ativos do catalisador, reduzindo a energia de ativação necessária para a reação^{56,59,60}. A eficiência desse processo na interface sólido-líquido é frequentemente descrita pelo Princípio de Sabatier, segundo o qual a interação entre o catalisador e as espécies adsorvidas deve apresentar intensidade intermediária. Interações muito fracas dificultam a ativação da molécula reagente, enquanto interações excessivamente fortes favorecem o acúmulo de intermediários e produtos na superfície, levando ao bloqueio dos sítios ativos e à redução da atividade catalítica^{56,61,62}.

Nesse contexto, os metais destacam-se entre os materiais mais utilizados em eletrocatalise devido à presença e disponibilidade dos seus orbitais *d* parcialmente ocupados. A estrutura eletrônica desses orbitais determina a força com que as moléculas de GLY se ligam à superfície metálica. Quando essa interação ocorre com intensidade adequada, as barreiras de ativação são reduzidas, facilitando a clivagem das ligações químicas envolvidas no processo catalítico^{61,63}.

2.2.1 Eletrocatalisadores

Entre os metais estudados para a GOR, a Pt é amplamente reconhecida como um dos eletrocatalisadores mais ativos⁶⁴. Eletrodos à base de Pt apresentam um potencial de início (E_{onset}), relativamente baixo ($\sim 0,4 \text{ V}_{\text{RHE}}$), o que significa que a reação é ativada com menor demanda energética.^{46,65} Essa vantagem é evidenciada em estudos comparativos como o de Ashrafi *et al.* (2025), no qual um catalisador de Pt suportado na estrutura metal-orgânica (MOF) UIO-66(Zr), demonstrou que a voltagem requerida para produção de H_2 em uma célula de GOR-HER é inferior à de uma célula OER-HER convencional. Enquanto a eletrólise convencional da água pode exigir cerca de $1,75 \text{ V}_{\text{RHE}}$ para atingir uma determinada densidade de corrente, a substituição da reação anódica pela GOR permitiu reduzir esse valor para cerca de $0,70 \text{ V}_{\text{RHE}}$ ²⁵.

Apesar de sua elevada atividade catalítica, a Pt apresenta limitações relevantes. A forte adsorção de CO e outros intermediários reacionais⁴⁶ pode bloquear os sítios ativos e resultar na desativação progressiva do catalisador^{66,67}. Além disso, seu elevado custo e baixa abundância na crosta terrestre representam barreiras consideráveis para a aplicação em larga escala. Esses fatores justificam a busca por eletrocatalisadores alternativos que sejam eficientes e economicamente viáveis⁶⁸.

Nesse contexto, pesquisas recentes têm direcionado à utilização de metais de transição não-nobres representando uma alternativa que combina custo reduzido e propriedades eletroquímicas favoráveis⁶⁹. Diversos metais, incluindo cobalto (Co), ferro (Fe) e manganês (Mn), têm sido investigados como eletrocatalisadores para a GOR. Entretanto, o Ni destaca-se entre eles pela superior atividade catalítica, estabilidade e seletividade, justificando seu amplo emprego no desenvolvimento de eletrocatalisadores para a GOR⁷⁰.

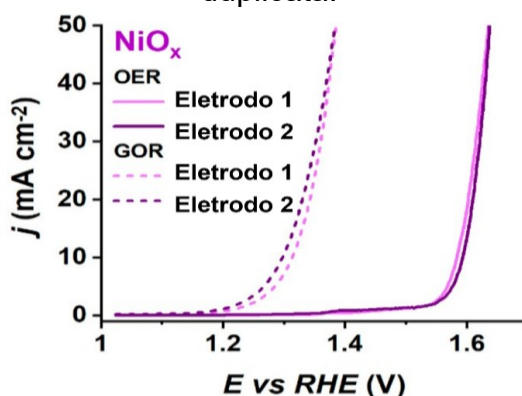
2.2.2 Catalisadores de níquel e mecanismos

Entre os metais de transição não nobres, materiais à base de Ni têm atraído considerável atenção devido à sua abundância, baixo custo e comportamento redox versátil, que favorece a transferência de elétrons, sendo amplamente aplicados em processos eletroquímicos como fotocatalise^{48,71}, baterias⁷³, sensores^{74,75} e eletrocatalise para a oxidação de compostos orgânicos^{58,69,76}. Diferentemente da Pt,

o Ni apresenta maior estabilidade em meio alcalino e melhor tolerância ao envenenamento por intermediários adsorvidos, características que o tornam especialmente adequado para aplicações na GOR⁵⁸. A elevada atividade do Ni frente à oxidação de GLY está relacionada à sua complexa química de superfície. Em meio alcalino, esse metal pode existir em diferentes estados de oxidação, formando hidróxidos e oxi-hidróxidos de níquel, além de adsorver espécies provenientes da água, como H, O e HO^{-76,77}. Sua capacidade de formar espécies oxigenadas superficiais em potenciais adequados favorece a ativação e a oxidação das moléculas de GLY, justificando o crescente interesse no estudo desse sistema^{52,69,78–85}.

Essa vantagem é evidenciada de forma direta em estudos que comparam a substituição da reação de OER pela GOR⁶⁹. Morales *et al.* (2022)⁸⁶, a partir de medidas de voltametria de varredura linear (LSV), demonstraram que a adição de GLY reduz o E_{onset} da reação (Figura 5). Entre os catalisadores testados, o NiOx suportado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) apresentou o menor potencial para a GOR ($E_{\text{GOR}} = 1,31 \text{ V}_{\text{RHE}}$) superando os sistemas análogos de Co, Fe e Mn. Esses resultados confirmam a superior atividade do Ni nessa reação, uma tendência consistentemente observada na literatura recente^{69,87,88}.

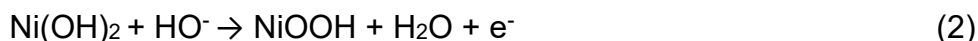
Figura 5 - Voltamogramas de varredura linear do eletrocatalisador NiOx/MWCNTs. As curvas representam a OER (linha contínua) e a GOR (linha tracejada), em duplicata.



Fonte : Adaptado de Morales *et al.* (2022)⁸⁶.

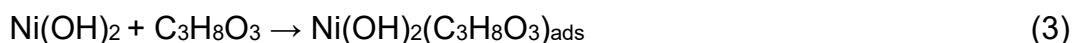
Em meio alcalino, a eletrocatalise da oxidação de álcoois em eletrodos de Ni ocorre por meio de múltiplas etapas reacionais. Inicialmente, a superfície do Ni metálico interage com os íons hidroxila (HO^-) presentes no eletrólito, formando uma camada superficial de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), conforme Equação 1⁷⁸. Subsequentemente, durante a polarização anódica, ocorre a conversão eletroquímica

in situ do par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$), descrito pela Equação 2⁸⁹. A formação do oxi-hidróxido de Ni (NiOOH) é considerada uma etapa fundamental para a oxidação eletrocatalítica de álcoois, uma vez que essa espécie participa diretamente dos mecanismos reacionais propostos para reação.



Dois mecanismos principais têm sido propostos para descrever a oxidação eletrocatalítica de GLY em eletrodos de níquel: um mecanismo de transferência direta e um mecanismo indireto.

No mecanismo de transferência direta, proposto por El-Shafei (1999), as moléculas de GLY adsorvem-se diretamente na superfície do Ni(OH)_2 , onde são posteriormente oxidadas. Durante esse processo, ocorre simultaneamente a conversão de Ni(OH)_2 em NiOOH , com geração de produtos de oxidação do GLY, conforme descrito pelas Equações 3 e 4. Nesse caso, o perfil voltamétrico apresenta características semelhantes ao mostrado na Figura 6A^{78,90}.



Por outro lado, Fleischmann *et al.* (1970)^{91,92}, propuseram um mecanismo indireto de transferência eletrônica no qual o NiOOH atua como a principal espécie eletroativa responsável pela oxidação do GLY. Neste mecanismo, a formação de NiOOH ocorre em velocidade superior à oxidação do substrato orgânico, permitindo o acúmulo dessa espécie na superfície do eletrodo. O NiOOH constitui o sítio ativo para quimissorção do GLY. Uma vez adsorvida, a molécula é desprotonada pelo átomo de oxigênio (O) adjacente ao centro Ni^{3+} , enquanto o próprio Ni^{3+} oxida o GLY, sendo simultaneamente reduzido de volta a Ni(OH)_2 ⁸¹, conforme Equação 5^{79,93}.

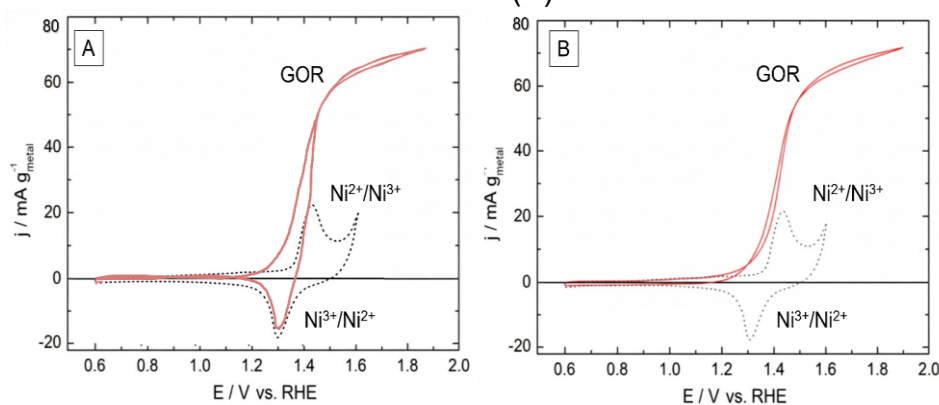


A dependência entre a formação do NiOOH e a oxidação do GLY pode ser verificada diretamente por voltametria cíclica (CV) em meio alcalino. Na ausência de

GLY, observam-se os picos redox característicos da transição $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, correspondentes à oxidação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH durante a varredura anódica e à redução de NiOOH a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na varredura catódica subsequente⁹⁴.

Após a adição de GLY ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), verifica-se um aumento expressivo da corrente anódica acompanhado do desaparecimento do pico catódico (Figura 6B) evidenciando que o NiOOH formado durante a varredura anódica é consumido na oxidação do GLY, reduzindo sua disponibilidade para redução na varredura reversa^{95,96}. Adicionalmente, o início da oxidação de GLY coincide com a região de potencial na qual ocorre a formação de NiOOH , reforçando a estreita relação entre esses processos e evidenciando que a formação da espécie ativa Ni^{3+} eletroativa é uma etapa fundamental para a GOR em eletrocatalisadores de níquel^{89,94}.

Figura 6 - Representação esquemática do eletrodo de Ni em meio alcalino e seu respectivo comportamento voltamétrico na ausência (linha pontilhada) e na presença de GLY (linha contínua), ilustrando os mecanismos de eletro-oxidação direto (A) e indireto (B).

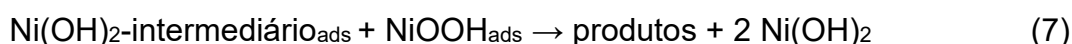


Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2013)⁹⁴.

O mecanismo proposto por Fleischmann, contudo, apresenta algumas limitações, pois não contempla a oxidação de intermediários nem considera a adsorção das espécies na superfície do eletrodo^{97,98}. Uma descrição mais abrangente da GOR é obtida pela comparação desse com o modelo de Eley-Rideal (ER), amplamente utilizado para descrever reações heterogêneas que envolvem a adsorção de intermediários^{99,100}.

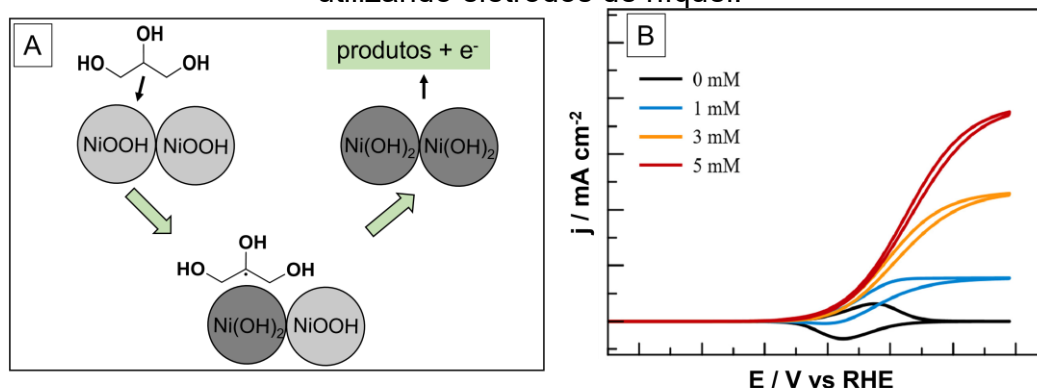
De acordo com esse modelo, exemplificado na Figura 7A, a etapa determinante da velocidade envolve a transferência de um átomo de hidrogênio de um carbono do GLY para o NiOOH por meio de um mecanismo de transferência de hidrogênio. Essa etapa resulta na formação de um radical carbono e na conversão de

NiOOH em $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^{101,102}. Em seguida, o hidrogênio da ligação O–H do intermediário é removido rapidamente por outro sítio de NiOOH vizinho, formando o aldeído ou a cetona correspondente (Equações 6 e 7). Nesse mecanismo indireto, o potencial aplicado apenas regenera o oxidante químico NiOOH a partir de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, não oxidando diretamente o álcool⁸⁰.



Em um processo puramente indireto e controlado pelo potencial, no qual a velocidade da reação é governada apenas pela regeneração eletroquímica de NiOOH, o aumento do potencial promove a formação progressiva dessa espécie na superfície do eletrodo. Dessa forma, à medida que a cobertura de NiOOH se aproxima de seu valor máximo, o comportamento esperado em potenciais elevados seria uma tendência a um platô, refletindo a saturação dos sítios ativos disponíveis¹⁰³. Para demonstrar esse comportamento, Medrano-Banda *et al.* (2024)⁹⁹ propuseram um modelo microcinético. Embora essa simulação tenha sido desenvolvida para a oxidação da glicose, o comportamento previsto para a superfície do níquel é análogo para outros polióis, como o glicerol. De acordo com esse mecanismo, o perfil voltamétrico deveria apresentar uma tendência de estabilização da corrente em potenciais elevados, resultando em uma forma de platô, sem a subsequente queda da corrente (Figura 7B).

Figura 7 - (A) Representação esquemática do mecanismo de Eley-Rideal para a oxidação de GLY em sítios ativos de níquel; e (B) simulação dos voltamogramas cíclicos do mecanismo de Eley-Rideal em diferentes concentrações de glicose utilizando eletrodos de níquel.



Fonte: Adaptado de Medrano-Banda *et al.* (2024)⁹⁹.

No entanto, muitos voltamogramas de oxidação de moléculas orgânicas reportados na literatura apresentam uma diminuição de corrente após o pico de oxidação, comportamento que não pode ser adequadamente explicado nem pelo mecanismo clássico de Fleischmann nem pelo mecanismo de ER. Essa observação sugere que a atividade catalítica não depende apenas da quantidade de NiOOH formada, mas também da disponibilidade de outros sítios superficiais necessários para a adsorção e ativação das moléculas reagentes. Essa discrepância é frequentemente negligenciada na literatura, e os perfis voltamétricos observados são comumente atribuídos ao mecanismo simplificado de Fleischmann, principalmente porque esse modelo explica satisfatoriamente o desaparecimento do pico catódico⁹⁸.

Como alternativa para explicar os diferentes perfis voltamétricos observados, tem sido proposto o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH), exemplificado na Figura 8A. Neste modelo, as moléculas orgânicas são adsorvidas em sítios de Ni(OH)₂, enquanto a oxidação requer a participação simultânea de sítios NiOOH adjacentes. Assim, tanto sítios de Ni(OH)₂ quanto de NiOOH são necessários para que a reação ocorra⁹⁹.

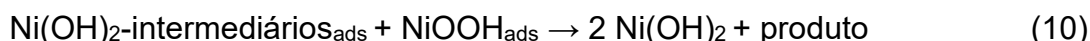
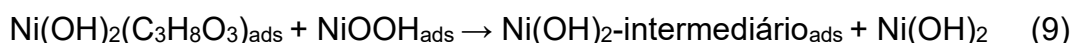
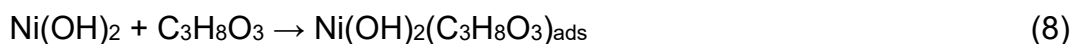
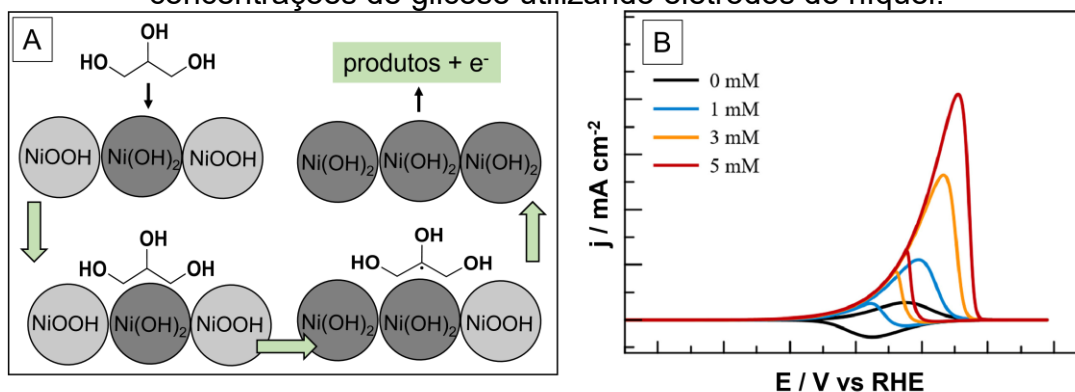


Figura 8 - (A) Representação esquemática do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para a oxidação de GLY em sítios ativos de níquel; e (B) simulação dos voltamogramas cíclicos do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood em diferentes concentrações de glicose utilizando eletrodos de níquel.



Fonte: Adaptado de Medrano *et al.* (2024)⁹⁹.

A diminuição da corrente observada em potenciais elevados, reproduzida pela simulação microcinética de LH para oxidação da glicose (Figura 8B), pode ser explicada pela conversão progressiva dos sítios de Ni(OH)_2 em NiOOH . Aplicando esse mesmo raciocínio à oxidação do GLY, ao ultrapassar o potencial padrão da transição $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$, a superfície do eletrodo torna-se predominantemente coberta por NiOOH , resultando na indisponibilidade de sítios de Ni(OH)_2 necessários para a adsorção de GLY. Consequentemente, mesmo com a presença de sítios NiOOH ativos para oxidação, a ausência de GLY adsorvido leva à diminuição da corrente faradaica, explicando o perfil de pico observado nos voltamogramas ao invés do platô previsto pelo mecanismo clássico⁹⁹.

Embora a análise de voltamogramas forneça informações sobre os mecanismos de oxidação, a identificação completa das rotas reacionais requer a caracterização dos produtos formados. Para este fim, técnicas cromatográficas e espectroscópicas como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)^{80,104}, ressonância magnética nuclear (NMR)¹⁰⁵, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ* (FTIR)^{104,105} e eletroforese capilar (CE)¹⁰⁶ têm sido empregadas. Os principais intermediários e produtos finais identificados na literatura para a oxidação de GLY em eletrodos de níquel incluem gliceraldeído, di-hidroxiacetona e diversos compostos carboxílicos, tais como os ácidos glicérico, glicólico, tartrônico, hidroxipirúvico, oxálico e cetomalônico¹⁰⁴.

Estudos recentes de Ng *et al.* (2024) que combinam cronoamperometria, HPLC e espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) demonstram que a seletividade de produtos é fortemente influenciada pelo potencial aplicado. Regiões de menor potencial favorecem oxidações parciais, com preservação da cadeia de três carbonos (C_3), enquanto potenciais mais elevados promovem oxidações sucessivas e a clivagem de ligações C–C. Estes resultados sugerem uma transição de um mecanismo predominantemente indireto em baixos potenciais para rotas envolvendo intermediários adsorvidos e múltiplas reações superficiais em potenciais mais positivos⁸⁰. De forma complementar, estudos de Goetz *et al.* (2022) mostraram que o pH do eletrólito também exerce influência significativa sobre a seletividade da reação. O aumento do pH de 9 para 13 favoreceu a formação de produtos com dois átomos de carbono (C_2), bem como de formato e carbonato⁸¹. Com isso, podemos afirmar que o mecanismo da GOR e a formação de produtos dependem de diversos fatores inter-

relacionados como a natureza da superfície, concentração de GLY, potencial aplicado e pH do meio.

Apesar de sua elevada atividade catalítica, os materiais contendo Ni apresentam desafios associados à complexidade de suas múltiplas fases, que influenciam os processos redox envolvidos na GOR.⁸⁰ Esses hidróxidos exibem mecanismos eletrocatalíticos complexos devido à variedade de estruturas possíveis, incluindo as fases α -Ni(OH)₂, β -Ni(OH)₂, γ -NiOOH e β -NiOOH, descritas no trabalho clássico de Bode *et al.* (1966), com base em difração de raios X^{77,89,107,108}. Além disso, catalisadores baseados em nanopartículas de Ni não suportadas podem sofrer com baixa condutividade elétrica devido à formação de óxidos de níquel e pela aglomeração de partículas, resultando em perda gradual de atividade e estabilidade¹⁰⁹.

Para resolver as limitações, diversas estratégias têm sido investigadas, uma vez que o desempenho eletrocatalítico do Ni está fortemente condicionado à morfologia do material, à dispersão das partículas metálicas e à interação com o suporte¹¹⁰. Nesse contexto, catalisadores à base de Ni(OH)₂ nanostruturados como ligas metálicas, materiais suportados em carbono e complexos de coordenação de Ni têm sido desenvolvidos visando otimizar a atividade e a estabilidade do sistema¹¹¹.

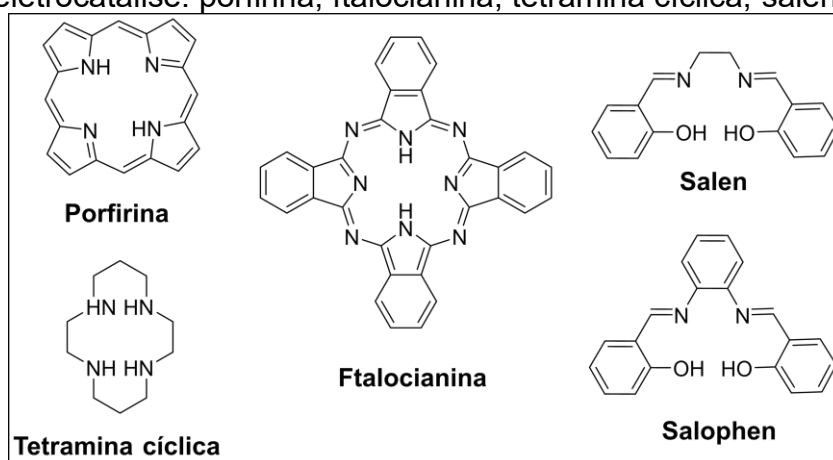
Entre essas abordagens, os complexos de coordenação destacam-se pela possibilidade de modular racionalmente o ambiente químico ao redor do centro metálico por meio da escolha dos ligantes. Tradicionalmente, esses compostos têm sido amplamente empregados como catalisadores homogêneos para reações de oxidação de álcoois, apresentando elevada atividade e seletividade sob condições brandas. Contudo, as limitações práticas a esse modo catalítico, como a dificuldade de separação dos produtos reacionais e a regeneração da espécie ativa, têm motivado a transição para catálise heterogênea e eletrocatalise¹¹². Apesar do crescente interesse nessa estratégia, a abordagem heterogênea com complexos para oxidação de álcoois, especialmente GLY, permanece escassa na literatura, evidenciando a relevância de investigar complexos de Ni com ligantes do tipo bases de Schiff para este fim^{91,110}.

2.3 ELETROCATÁLISE COM COMPLEXOS DE NÍQUEL

Complexos de coordenação de Ni têm despertado interesse crescente devido à possibilidade de ajustar suas propriedades eletrônicas e redox por meio da modificação estrutural dos ligantes. Alterações nos efeitos eletrônicos e estéricos dos grupos coordenantes permitem controlar a densidade eletrônica sobre o centro metálico¹¹³. Nesse cenário, complexos com ligantes doadores de elétrons contendo átomos de O ou nitrogênio (N) estão sendo explorados devido à sua versatilidade estrutural e suas propriedades eletroquímicas¹¹⁴. Esses materiais encontram aplicação em áreas como sensores^{115,116}, baterias¹¹⁷, e supercapacitores¹¹⁸.

Dentre as diversas classes de ligantes estudadas, destacam-se as porfirinas, ftalocianinas, tetraminas cíclicas e bases de Schiff, como os ligantes do tipo salen ou salophen (Figura 9). Esses sistemas promovem uma coordenação estável ao centro metálico e permitem modular de forma eficiente as propriedades redox do Ni, favorecendo sua aplicação tanto na OER^{119–121}, quanto na oxidação catalítica de moléculas orgânicas em meio alcalino^{102,110,122–125}. Como exemplo desse efeito, Golabi et al. (2005) demonstraram que um eletrodo de carbono vítreo modificado com Ni(II)-porfirina apresenta atividade superior para a eletro-oxidação do metanol em comparação à do Ni proveniente do sal inorgânico nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), atribuindo esse maior desempenho à hidrofobicidade do ligante¹⁰².

Figura 9 - Estruturas dos principais tipos de ligantes utilizados em complexos de Ni(II) para eletrocatalise: porfirina, ftalocianina, tetramina cíclica, salen e salophen.



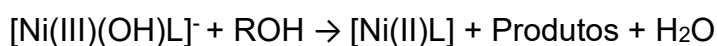
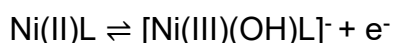
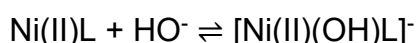
Fonte: Elaborado pelo Autor.

As bases de Schiff constituem uma importante classe de ligantes multidentados obtidos pela condensação de aminas primárias com compostos

carbonílicos. Esses ligantes se destacam pela flexibilidade sintética, alta afinidade por íons metálicos e propriedades redox diversas^{118,126}. A presença de sistemas π conjugados nesses ligantes impõe restrições geométricas e modula a estrutura eletrônica do complexo, influenciando diretamente sua atividade catalítica¹²⁷. Entre os ligantes do tipo base de Schiff, o salen e o salophen se destacam por serem tetradentados, coordenando o centro metálico através de dois átomos de N e dois de O, formando complexos estáveis com metais de transição como Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} , com reconhecida atividade para oxidação de alcanos, alcenos e álcoois^{126,128,129}.

No contexto da oxidação eletrocatalítica e heterogênea de álcoois, os estudos com complexos de Ni apresentam uma evolução cronológica que evidencia o avanço na compreensão dos mecanismos envolvidos. Golikand *et al.* (2006) foram os primeiros a relatar a atividade eletrocatalítica de um complexo de Ni(II) com dois centros de N e O para a oxidação de MeOH em meio alcalino, embora sem aprofundamento nos aspectos mecanísticos ou na identificação dos sítios ativos¹³⁰. Wang *et al.* (2015) avançaram ao estudar complexos de Ni(II)-salen encapsulados em zeólita mesoporosa como catalisadores heterogêneos (Figura 10A), demonstrando que a basicidade do ligante e o tamanho do sistema π conjugado afetam diretamente a atividade eletrocatalítica. Além disso, variações nas cadeias alifáticas e na ponte diamina do ligante salen resultam em diferentes efeitos estéricos e eletrônicos sobre o metal, modulando a atividade frente à oxidação de MeOH¹³¹.

Ourari *et al.* (2015) demonstraram, por CV, que eletrodos de pasta de carbono modificados com um complexo pentadentado de Ni(II)-base de Schiff apresentaram formação seletiva de espécies Ni(III) na superfície do eletrodo, propostas como centros cataliticamente ativos para a oxidação de MeOH, etanol (EtOH) e isopropanol. O mecanismo sugerido envolve a coordenação de íons hidróxido ao centro metálico, seguida da oxidação eletroquímica de Ni(II) para Ni(III), que então atua como agente oxidante na conversão do álcool em produtos oxidado. Nas equações a seguir, L representa o ligante base de Schiff coordenado ao centro metálico de Ni:¹³²



Contudo, essa observação deve ser analisada com cuidado. Estudos anteriores de Cataldi *et al.* (1995) demonstraram que a ciclagem eletroquímica de complexos tetracoordenados de Ni em meio alcalino produz voltamogramas com perfis e potenciais similares aos observados para eletrodos de $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$. Esses resultados sugerem que, sob condições alcalinas e potenciais anódicos, podem ocorrer processo de hidrólise e ruptura das ligações Ni-N durante a ciclagem e consequente formação de espécies hidróxido na superfície do eletrodo^{133,134}. Esse comportamento indica que o complexo pode não permanecer intacto durante a polarização eletroquímica, atuando como um pré-catalisador que sofre reconstrução superficial para gerar espécies eletroativas do tipo $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ ^{120,135}.

Essa hipótese foi estudada posteriormente com diferentes técnicas de caracterização. Kuznetsov *et al.* (2018), empregando microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), demonstraram que filmes poliméricos do tipo poli[Ni(salen)] são convertidos em Ni(OH)_2 nanodisperso em uma matriz orgânica quando submetidos a condições alcalinas. Os autores observaram a ruptura das ligações Ni-N e Ni-O do complexo original e formação de nanopartículas com tamanho médio de aproximadamente 10 nm¹³³. Posteriormente, Bott-Neto *et al.* (2019) corroboraram esses resultados ao verificar, por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), a formação de nanopartículas de Ni(OH)_2 com diâmetro médio de $2,4 \pm 0,5$ nm encapsuladas em filmes de poli[Ni(salen)], as quais apresentaram atividade eletrocatalítica para a oxidação de MeOH, EtOH e GLY¹³⁶.

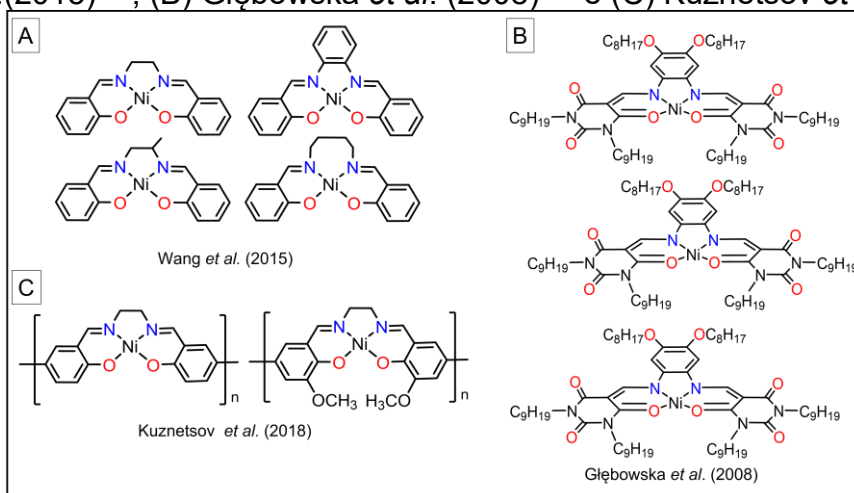
Esses resultados demonstram que a ativação eletroquímica de complexos de Ni-base de Schiff em meio alcalino é acompanhada pela ruptura parcial das ligações entre o centro metálico e os átomos doadores do ligante, seguida pela coordenação de íons hidroxila do eletrólito e reorganização superficial para formar espécies de Ni(OH)_2 . A ativação, em geral, gera uma estrutura do tipo núcleo-casca, e é fortemente influenciada pela estrutura atômica e eletrônica do complexo, pelo potencial aplicado, pelo tempo de reação¹¹³ e também pela natureza do ligante empregado^{131,137}. Além de atuar como precursor das espécies eletroativas, o ligante desempenha papel fundamental na organização estrutural do material. A separação espacial dos centros metálicos promovida pela matriz orgânica reduz a aglomeração das nanopartículas formadas durante a hidrólise, favorecendo maior dispersão das espécies ativas e,

consequentemente, maior área superficial eletroquimicamente acessível¹³³. Adicionalmente, a natureza química das cadeias periféricas exerce influência tanto sobre a organização supramolecular do filme quanto sobre as propriedades eletrônicas do centro metálico.

Cadeias alcóxila longas (grupos -OR) favorecem a auto-organização de complexos metálicos por meio de interações hidrofóbicas e empacotamento lateral, promovendo maior homogeneidade dos filmes depositados sobre eletrodos e influenciando positivamente a microestrutura da camada catalítica¹³⁸. Em concordância com essa hipótese, Głębowska *et al.* (2008) investigaram complexos de Ni contendo cadeias alcóxila longas, focando em suas propriedades líquido cristalinas, demonstrando a influência dessas cadeias na organização supramolecular dos complexos (Figura 10B)¹³⁹.

Do ponto de vista eletrônico, a incorporação de grupos doadores de elétrons no ligante salen/salophen permite a modulação do potencial redox do par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, favorece determinadas geometrias de coordenação e impacta diretamente a interação do centro metálico com os substratos^{140–142}. Em particular, grupos -OR atuam como doadores de elétrons mais intensos e volumosos que substituintes simples como -H ou -Me, deslocando os pares redox do Ni-salophen para potenciais ligeiramente mais negativos¹⁴³, o que pode favorecer a formação de NiOOH em potenciais mais baixos e reduzir a demanda energética. Estudos comparativos demonstram que filmes contendo grupos -OCH₃ (Figura 10C) apresentam densidade de corrente frente a eletro-oxidação de MeOH superior à de filmes com substituintes -H¹³³.

Figura 10 - Representação estrutural dos complexos de níquel estudados por (A) Wang *et al.* (2015)¹³¹, (B) Głębowska *et al.* (2008)¹³⁹ e (C) Kuznetsov *et al.* (2018)¹³³.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Apesar do reconhecido potencial de auto-organização de ligantes com cadeias alcóxila longas, essa propriedade não foi explorada, até onde se tem conhecimento, em estudos de eletrocatalise heterogênea, e menos ainda como estratégia para a geração de H_2 limpo a partir da oxidação do GLY.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Caracterizar e avaliar eletroquimicamente complexos de Ni(II)-salophen contendo ligantes com diferentes cadeias alifáticas como pré-catalisadores anódicos para oxidação de glicerol em meio alcalino.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Correlacionar as características estruturais dos complexos de Ni(II) com suas propriedades eletroquímicas e redox;
- (ii) Avaliar a influência da estrutura dos ligantes na formação, estabilidade e reatividade das espécies eletroativas $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ em meio alcalino;
- (iii) Determinar o efeito da estrutura molecular dos complexos sobre a atividade e a estabilidade eletrocatalítica durante a oxidação do glicerol;
- (iv) Investigar o mecanismo da reação de eletro-oxidação do glicerol, incluindo a influência da concentração do substrato sobre o processo eletrocatalítico;
- (v) Comparar o comportamento eletrocatalítico frente à oxidação de glicerol e de outros álcoois de cadeia curta, visando identificar possíveis diferenças de reatividade e seletividade;
- (vi) Estabelecer relações entre a estrutura dos ligantes, a formação das espécies ativas de níquel e o desempenho eletrocatalítico, identificando os principais fatores estruturais que governam a atividade catalítica dos materiais estudados.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram adquiridos comercialmente e utilizados sem purificação adicional. Todos os materiais foram disponibilizados pelo Laboratório de Sistemas Nanoestruturados e Catalíticos (LaSiNC). Foram empregados diclorometano (DCM, Neon, Lafan, 99,5%), solução de Nafion® 117 (Sigma-Aldrich, 5%), hidróxido de potássio (KOH, Sigma-Aldrich, 85%), glicerol (Vetec, 99,5%), metanol (Biotec, 99,8%), etanol (Biotec, 95%), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆, Sigma-Aldrich), ferroceno (Sigma-Aldrich). A alumina para polimento do eletrodo de carbono vítreo foi adquirida de Mícron Scientific. Foram utilizados substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), apresentando resistência de folha de 17 Ω /sq. Água deionizada foi utilizada na preparação de todas as soluções aquosas.

4.2 OBTENÇÃO DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL

Os complexos de níquel estudados neste trabalho foram fornecidos pelo Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos (GPM₃) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) coordenado pelo Prof. Dr. Eduard Westphal. A síntese e purificação dos compostos foi realizada pelos alunos Leonardo Ribeiro Trein e André Ferrarini, em duas etapas. Na primeira etapa, os ligantes do tipo salophen foram sintetizados por meio da reação de condensação de Schiff entre o salicilaldeído e a diamina correspondente. Na segunda etapa, os ligantes foram submetidos ao processo de metalação utilizando um sal de cloreto níquel(II) hexahidratado, resultando na formação dos complexos correspondentes. Os procedimentos experimentais, a instrumentação empregada e os respectivos dados de caracterização estão disponíveis no Apêndice I.

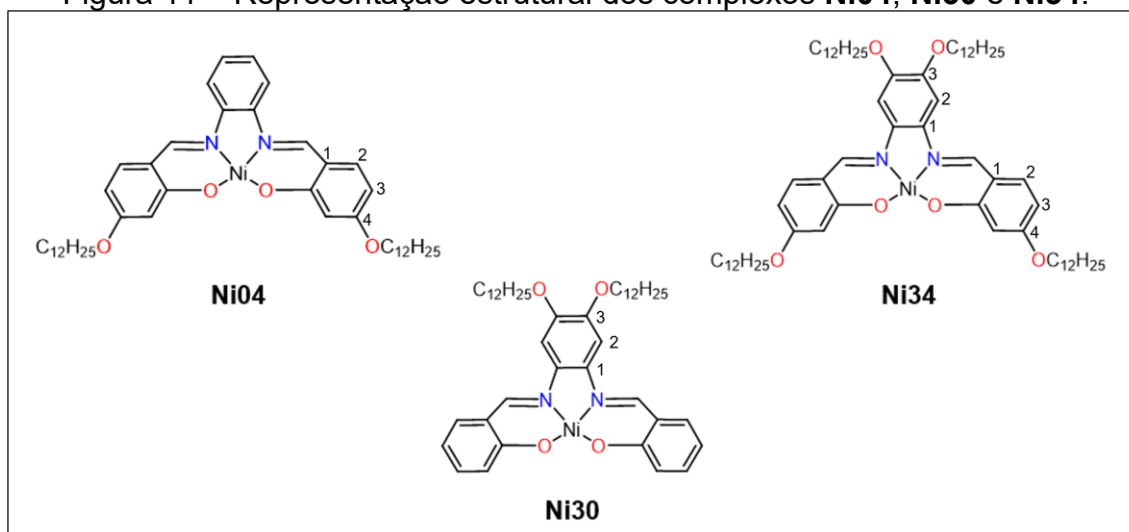
As variações estruturais entre os complexos estão relacionadas à presença e posição das cadeias alcóxila (-OC₁₂H₂₅) nos precursores orgânicos. No complexo **Ni04**, essas cadeias estão inseridas no salicilaldeído; no **Ni30**, encontram-se na

diamina; e no **Ni34**, estão presentes tanto na diamina quanto no salicilaldeído. As estruturas dos complexos são apresentadas na Figura 11, sendo:

- Ni04** {5-(dodeciloxi)-2-[(E)-{o-[(E)-[4-(dodeciloxi)-2-oxidofenil]metilenoamino]fenilimino}metil]fenolato}níquel(II);
Ni30 {2-[(E)-[4,5-bis(dodeciloxi)-2-[(1E)-(2-oxidofenil)metilidenoamino]fenilimino]metil]fenolato}níquel(II);
Ni34 {2-[(E)-[4,5-bis(dodeciloxi)-2-[(E)-[4-(dodeciloxi)-2-oxidofenil]metilenoamino]fenilimino]metil]-5-(dodeciloxi)fenolato}níquel(II)

A nomenclatura adotada baseia-se na posição de substituição dos grupos alcóxila nos anéis aromáticos dos precursores. Como exemplo, a designação **Ni04** indica a ausência de substituintes na posição 3 e a presença de grupos alcóxila na posição 4 do precursor salicilaldeído.

Figura 11 – Representação estrutural dos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34**.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS COMPLEXOS

As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula eletroquímica de três eletrodos, utilizando eletrodo de Pt como contraeletrodo e eletrodo de Ag/AgCl/KCl_{sat} como referência. Todos os potenciais apresentados e discutidos neste trabalho estão referenciados em relação a este eletrodo, salvo indicação contrária. As medidas foram realizadas com os potenciostatos EmStat Blue 3, EmStat4s e PalmSens4, conforme disponibilidade, todos controlados pelo software PSTrace (versão 5), disponíveis no LaSiNC, Departamento de Química da UFSC. Os estudos eletroquímicos foram

conduzidos de duas formas distintas, utilizando os complexos dissolvidos em DCM ou depositados sobre o FTO.

4.3.1 Complexos em solução

As medidas com os complexos em solução foram realizadas utilizando soluções em DCM na concentração $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cada complexo e hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆, $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. Antes das medidas, o sistema foi purgado e mantido sob atmosfera de N₂ durante os experimentos. Os potenciais do eletrodo de referência foram ajustados utilizando o par ferroceno/ferrocínio (Fc/Fc⁺) como referência externa.

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. O eletrodo foi previamente polido com suspensão de alumina (1,0 e 0,3 μm) e, em seguida, sonificado em mistura de EtOH/H₂O (1:1, v/v) por 10 minutos antes de cada experimento. O contra eletrodo utilizado foi um fio de Pt. As medidas de CV foram realizadas com velocidade de varredura de $0,050 \text{ V s}^{-1}$, na faixa de potencial de 0,0 a 1,6 V.

4.3.2 Complexos sobre FTO

As medidas com os complexos depositados sobre FTO foram realizadas utilizando como eletrodo de trabalho o FTO modificado com a dispersão de cada complexo.

Os eletrodos de trabalho foram preparados pela técnica de deposição por gotejamento (*drop-casting*), utilizando tintas catalíticas (*inks*) contendo os complexos de níquel. Os *inks* foram preparados conforme metodologia adaptada da literatura¹¹⁹, empregando uma mistura de solvente composta por 99% (v/v) de DCM e 1% (v/v) de solução de Nafion®. Para assegurar a comparação entre os materiais, as dispersões foram preparadas de modo a atingir uma concentração final de 1 mmol L^{-1} de cada complexo, considerando suas respectivas massas molares ($741,68 \text{ g mol}^{-1}$ para **Ni30** e **Ni04**; $1110,3 \text{ g mol}^{-1}$ para **Ni34**).

Os *inks* foram homogeneizados em banho de ultrassom por 5 minutos e, em seguida, depositados sobre substratos de FTO previamente cortados nas dimensões

de 2,5 cm x 0,5 cm. Durante as etapas de deposição, os frascos contendo as dispersões foram mantidos em banho de gelo, a fim de minimizar a volatilização do DCM e garantir a estabilidade da concentração ao longo de toda a preparação dos filmes. A modificação do FTO foi realizada pela deposição de quatro alíquotas sucessivas de 5 μL sobre uma área delimitada de 0,5 cm x 0,5 cm. Aguardou-se a secagem entre cada deposição e, após a última etapa, os filmes foram mantidos em temperatura ambiente até a completa evaporação do solvente. Os *inks* remanescentes foram armazenados sob refrigeração.

O contra eletrodo utilizado foi uma folha de Pt (2,5 cm x 0,5 cm). O volume total de solução na célula foi de 20 mL, utilizando água deionizada para o preparo das soluções eletrolíticas purgadas previamente com N_2 por 10 minutos para remoção do O_2 dissolvido.

A CV foi amplamente empregada ao longo deste trabalho para a investigação dos comportamentos eletroquímicos dos materiais. Antes dos estudos eletroquímicos, os eletrodos foram submetidos a procedimentos de ativação eletroquímica visando a formação e estabilização da superfície eletroativa. Para essa etapa, foram avaliados dois protocolos distintos. No primeiro, a ativação foi realizada aplicando-se 30 ciclos voltamétricos na faixa de potencial de 0,1 a 0,6 V, em solução de KOH 1 mol L^{-1} , com velocidade de varredura 0,100 V s^{-1} . No segundo protocolo, a ativação foi conduzida até 1,1 V, em solução de KOH 0,1 mol L^{-1} , sendo realizada em etapas sequenciais. Inicialmente, foram realizados três ciclos para cada velocidade de varredura, variando entre 0,010 e 0,090 V s^{-1} , com incrementos de 0,010 V s^{-1} . Em seguida, foram realizados 50 ciclos adicionais a 0,100 V s^{-1} .

A partir dos voltamogramas obtidos ao final da ativação (30º ou 50º ciclo a 0,100 V s^{-1}), determinou-se a área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA). Os valores de ECSA foram utilizados para a normalização das correntes (I) em densidade de corrente (J), quando pertinente, permitindo a comparação da atividade catalítica entre os diferentes eletrodos. O cálculo foi realizado a partir da integral do pico catódico, utilizando a relação $\text{ECSA} = Q/420 \mu\text{C cm}^{-2}$, onde Q corresponde à carga associada ao processo de redução e $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ é a carga específica teórica referente a redução de uma monocamada de NiOOH a Ni(OH)_2 ¹⁴⁴.

Os estudos de variação da velocidade de varredura também permitiram determinar a cobertura superficial eletroativa (Γ). Esse parâmetro foi obtido por meio

do coeficiente angular (m) das retas obtidas no regime controlado por adsorção, conforme a Equação 8, aplicada a filmes finos:

$$\Gamma = \frac{m.RT}{n^2 F^2 A} \quad (8)$$

onde n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday, A é a área geométrica do eletrodo (0,25 cm²), R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta (298,15 K)^{122,145}.

A cinética de transferência de elétrons do par redox Ni²⁺/Ni³⁺ foi avaliada pelo método de Laviron, utilizando os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) obtidos em diferentes velocidades de varredura. O potencial formal (E°) foi estimado pela extrapolação dos potenciais de pico para velocidades de varredura tendendo a zero. As diferenças $E_{pa} - E^\circ$ e $E_{pc} - E^\circ$ foram plotados em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), com ajustes lineares na região de altas velocidades, onde o modelo é aplicável^{124,128,146}. O coeficiente de transferência de carga anódico (α) foi determinado com a Equação 9, a partir da razão entre os coeficientes angulares das retas anódica (m_a) e catódica (m_c), segundo a relação:

$$\frac{m_a}{m_c} = \frac{\alpha}{\alpha-1} \quad (9)$$

O coeficiente de transferência catódico (β) foi obtido por $\beta = 1 - \alpha$. A velocidade de varredura característica (v_c) foi determinada no ponto de interseção entre as retas anódica e catódica, obtida pela igualdade das respectivas equações. Esse valor foi então usado na equação de Laviron (Equação 10) para o cálculo da constante de velocidade padrão de transferência de elétrons (k_s):

$$k_s = \frac{n F \alpha v_c}{RT} \quad (10)$$

em que n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta (298,15 K)¹²².

4.4 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS COM GLICEROL

Os estudos eletroquímicos da GOR foram realizados após cada etapa de ativação dos eletrodos, utilizando solução de KOH 1 mol L⁻¹ na presença de GLY. Os ensaios de CV foram conduzidos na faixa de potencial de 0,1 a 0,8 V, com velocidade de varredura de 0,100 V s⁻¹. As correntes foram normalizadas pela ECSA, calculada a partir da carga catódica do par Ni³⁺/Ni²⁺ no último ciclo de ativação, sendo expressas como densidade de corrente. Para investigar o efeito da concentração de GLY sobre a GOR, foram realizados ensaios de CV, variando-se a concentração de GLY entre 0,05 e 0,6 mol L⁻¹ ao longo de 100 ciclos voltamétricos.

A investigação da cinética de transferência de carga e as propriedades da interface eletrodo-eletrólito foi conduzida por EIS, na ausência e na presença de GLY nas concentrações de 0,2 e 0,6 mol L⁻¹. Os espectros foram obtidos sob potenciais de corrente contínua de 0,2; 0,4; 0,5; 0,6 e 0,7 V, com amplitude de perturbação de 0,01 V. A varredura de frequência foi conduzida entre 100 kHz e 0,1 Hz, registrando-se 61 pontos distribuídos à razão de 10 pontos por década. A cinética da GOR também foi avaliada por LSV na faixa de potencial de 0,1 a 0,8 V, utilizando velocidade de varredura de 0,005 V s⁻¹, de forma a minimizar limitações de transporte de massa. A partir das curvas de polarização obtidas, foram construídos gráficos de E em função de $\log J$ na região de Tafel, sendo a inclinação de Tafel (b) determinada por ajuste linear da Equação 11:

$$\eta = a + b \log J \quad (11)$$

em que n corresponde ao sobrepotencial, a é uma constante e J é a densidade de corrente¹⁴⁷.

A estabilidade eletroquímica dos eletrodos foi avaliada por CV durante 2000 ciclos, e por CA sob potencial constante de 0,55 V (vs. Ag/AgCl/KCl_{sat}) por 18 h, empregando soluções nas concentrações de 0,2 e 0,6 mol L⁻¹ de GLY. Durante as medidas de CA, o sistema foi mantido sob agitação constante e a corrente foi registrada a cada 10 s. Em ambos os ensaios, as correntes foram normalizadas pela ECSA. Adicionalmente, foram realizados estudos comparativos com MeOH e EtOH como substratos, nas mesmas concentrações e condições experimentais.

4.5 ELABORAÇÃO DO TEXTO

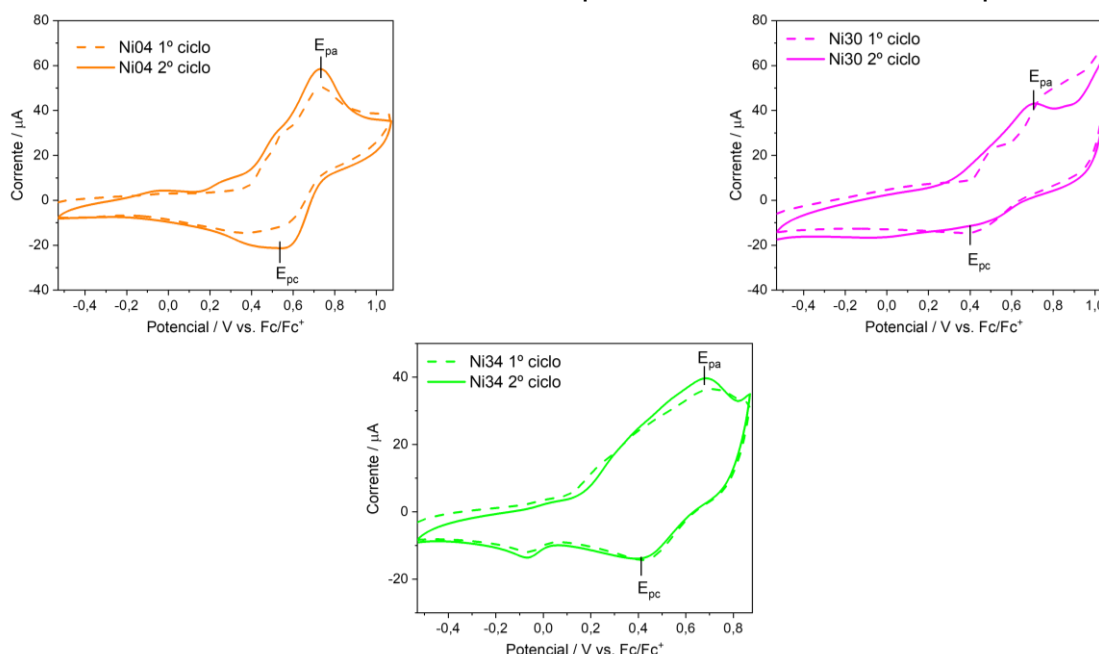
Os esquemas e ilustrações foram elaborados no Microsoft PowerPoint 2019. O texto desta dissertação foi integralmente redigido pelo autor. O assistente de inteligência artificial Claude (Anthropic) foi utilizado exclusivamente como ferramenta de apoio à revisão gramatical e melhoria da fluidez textual, sem participação na geração, interpretação ou análise de dados. Todos os conteúdos científicos, interpretações e conclusões são de responsabilidade do autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ELETROQUÍMICA DOS COMPLEXOS EM SOLUÇÃO

A Figura 12 apresenta os voltamogramas cíclicos dos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** em solvente orgânico não coordenante DCM. A partir desses experimentos, foram determinados os E_{pa} e E_{pc} , parâmetros importantes para avaliar a influência da estrutura dos ligantes no comportamento eletroquímico e transferência de elétrons.

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos dos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34**, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em DCM. Condições experimentais: TBAPF₆ 0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura de 0,050 V s⁻¹, potenciais referenciados ao par Fc/Fc⁺.



Apesar de possuírem o mesmo centro metálico, os complexos exibem diferenças em seus perfis eletroquímicos. Os potenciais observados foram aproximadamente: **Ni04** ($E_{pa} = 0,73 \text{ V}$; $E_{pc} = 0,53 \text{ V}$), **Ni30** ($E_{pa} = 0,70 \text{ V}$; $E_{pc} = 0,44 \text{ V}$) e **Ni34** ($E_{pa} = 0,68 \text{ V}$; $E_{pc} = 0,41 \text{ V}$). Com base na literatura consolidada para compostos análogos, os processos redox observados nessa janela de potencial são característicos de complexos do tipo salophen e têm sido classicamente atribuídos à transferência de um elétron, relacionado à oxidação do Ni(II) para Ni(III) durante a varredura anódica, seguida do processo de redução correspondente na varredura catódica^{114,148,149}. Entretanto, estudos mecanísticos recentes indicam que a primeira etapa oxidativa em complexos de níquel contendo bases de Schiff pode apresentar

contribuição significativa do ligante, envolvendo a formação de espécies radicalares do tipo fenoxil^{114,148}. Dessa forma, a natureza do processo redox observado para os complexos pode envolver tanto o centro metálico quanto a estrutura do ligante.

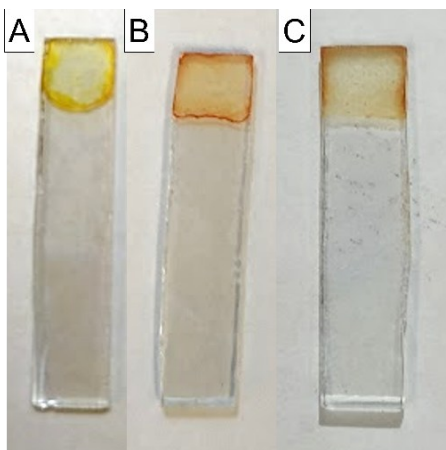
O complexo **Ni04** apresenta picos redox bem definidos e de maior intensidade, indicando um comportamento quasi-reversível e menor reorganização estrutural após a etapa de transferência eletrônica. Em contraste, o complexo **Ni30** exibe um comportamento predominantemente irreversível, uma vez que o pico de redução é observado apenas no primeiro ciclo voltamétrico. Esse resultado sugere que a espécie oxidada, formada durante a varredura anódica, apresenta baixa estabilidade, sofrendo reorganização estrutural antes de ser reduzida¹⁴⁹. O complexo **Ni34**, por sua vez, apresenta o menor E_a , picos mais alargados e menos definidos. Essa característica pode ser relacionada à presença de cadeias alcóxila nos dois anéis da estrutura do ligante, que aumentam o caráter doador de elétrons da estrutura e alteram a distribuição eletrônica do sistema conjugado. De acordo com Tomczyk *et al.* (2018), a participação do ligante nos processos de oxidação é relevante em solventes não coordenantes, nos quais a formação de radicais fenoxil pode ocorrer nos estágios iniciais¹¹⁴. A presença dessas espécies tem sido associada ao alargamento dos picos voltamétricos observado para alguns complexos¹⁴⁸. Assim, o deslocamento dos potenciais de oxidação para valores menos positivos e o maior alargamento dos picos observados para o **Ni34** são consistentes com o maior efeito doador das cadeias alcóxila, que aumentam a densidade eletrônica do sistema conjugado e facilitam tanto a remoção do primeiro elétron quanto a possível formação de radicais fenoxil durante a varredura anódica^{140,141}.

5.2 ELETROQUÍMICA DOS COMPLEXOS SOBRE FTO

Os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando eletrodos modificados com os complexos de níquel sobre FTO, apresentados na Figura 13. A ativação eletroquímica dos eletrodos modificados é uma etapa essencial para a formação das espécies eletroativas responsáveis pela atividade catalítica dos materiais. Em meio alcalino ocorre inicialmente a conversão das espécies de Ni em Ni(OH)_2 , seguida de sua oxidação a NiOOH em potenciais mais positivos, conforme descrito anteriormente nas Equações 1 e 2⁸⁹. Esse processo é progressivo e dependente da ciclagem de potencial, sendo tipicamente conduzido ao longo de dezenas de ciclos até a

estabilização da resposta eletroquímica. A formação progressiva da camada de $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ ao longo das ciclagens de potencial resulta no aumento da quantidade de sítios eletroativos disponíveis na superfície do eletrodo, refletido pelo crescimento das correntes observadas nos voltamogramas¹⁴⁵. A formação de NiOOH é decisiva para a atividade catalítica, uma vez que essas espécies são amplamente reconhecidas como os sítios ativos responsáveis pelas reações de oxidação em meio alcalino^{150,151}. Para facilitar a discussão dos resultados, os experimentos foram divididos em duas seções, de acordo com o protocolo de ativação empregado. A Seção 5.2.1 descreve a ativação eletroquímica realizada em solução de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando uma janela de potencial entre 0,1 e 0,6 V. Já a Seção 5.2.2 aborda o protocolo de ativação em solução de $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, empregando uma janela de potencial mais ampla (0,1 a 1,1 V).

Figura 13 - Fotografias dos FTO modificados com **Ni04** (A), **Ni30** (B) e **Ni34** (C).



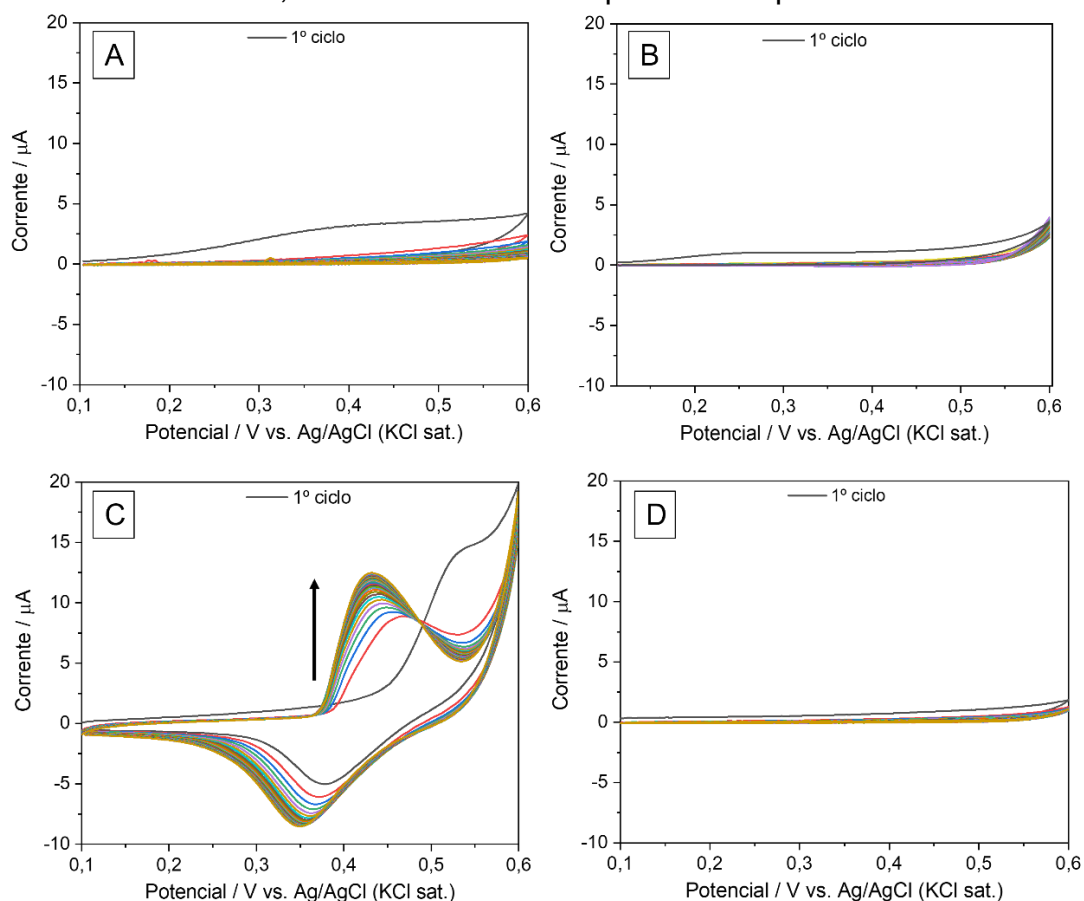
5.2.1 Ativação eletroquímica até 0,6 V em $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$

Os voltamogramas obtidos para os complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34**, bem como para o FTO não modificado, são apresentados na Figura 13. Dentre os materiais avaliados, apenas o eletrodo modificado com o complexo **Ni34** (Figura 14C) apresentou um par redox bem definido ao longo da ciclagem. Os picos anódico e catódico, localizados em aproximadamente 0,43 e 0,35 V, respectivamente, são característicos da transição redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ em meio alcalino, indicando a formação de espécies eletroativas na superfície do eletrodo⁵².

Além disso, o aumento gradual da intensidade das correntes com o número de ciclos evidencia o aumento progressivo da camada eletroativa, comportamento

amplamente reportado na literatura para sistemas análogos de Ni do tipo salen e salophen em eletrólitos alcalinos^{91,120,128,131}.

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos durante a ativação eletroquímica dos eletrodos modificados com os complexos **Ni04** (A), **Ni30**(B), **Ni34** (C), e FTO sem modificação (D). Condições experimentais: solução de KOH 1 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de 0,100 V s⁻¹. A curva em preto corresponde ao 1º ciclo.



A transformação observada durante o processo de ativação do complexo **Ni34** é consistente com o mecanismo de hidrólise descrito para complexos de Ni(II) em meio alcalino. Durante a ciclagem de potencial, a polarização anódica pode promover o enfraquecimento e posterior ruptura das ligações de coordenação entre o centro metálico e os átomos doadores de N e O do ligante, favorecendo a formação de Ni(OH)₂ na superfície do eletrodo^{120,152}. Nesse contexto, os complexos atuam como pré-catalisadores, sendo convertidos in situ em espécies eletroativas do tipo NiOOH sob condições alcalinas^{113,119,137}.

A ativação observada de forma seletiva para o **Ni34** na janela de potencial investigada sugere uma influência significativa das cadeias alcóxila no comportamento eletroquímico dos materiais. Diferentemente dos complexos **Ni04** e **Ni30**, o **Ni34**

apresenta quatro cadeias $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ em ambas as posições do ligante salophen. A maior densidade de grupos doadores de elétrons pode induzir um efeito doador mais pronunciado sobre o sistema conjugado, aumentando a densidade eletrônica no centro metálico e favorecendo a oxidação em potenciais menos positivos^{133,142,143}. Como consequência, a formação das espécies eletroativas $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ torna-se mais acessível dentro da faixa de potencial entre 0,1 e 0,6 V. Em contraste, a presença de apenas duas cadeias alcóxila nos complexos **Ni04** e **Ni30** pode resultar em uma menor doação eletrônica ao centro metálico, elevando a energia necessária para a ativação sob as mesmas condições experimentais. Adicionalmente, a maior hidrofobicidade do **Ni34**, devido ao maior número de grupos alquílicos, intensifica as interações hidrofóbicas intermoleculares e o empacotamento lateral sobre a superfície do eletrodo durante a etapa de modificação. Esse arranjo estrutural parece ter direcionado os processos de agregação, nucleação e crescimento da fase eletroativa. Esses fatores podem contribuir para a formação e estabilização da camada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durante a ativação eletroquímica¹³⁸.

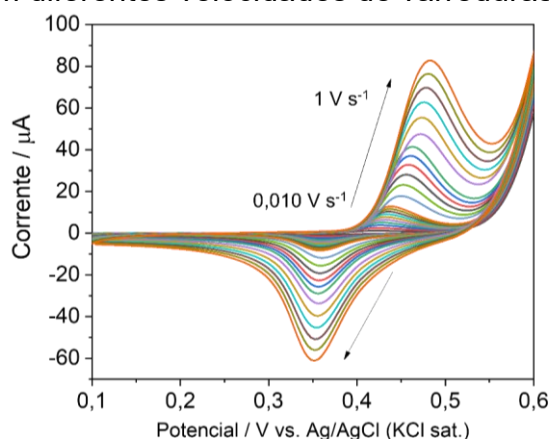
A ECSA média determinada para os eletrodos modificados com **Ni34** foi de $(1,76 \pm 0,76) \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, calculada a partir da média das integrais do pico catódico obtidas ao final das ativações¹⁴⁴. O desvio padrão relativamente alto é atribuído à variabilidade inerente do método de deposição por *drop-casting*, que pode resultar em diferenças na distribuição, homogeneidade e espessura dos filmes sobre os eletrodos preparados¹⁵³.

5.2.1.1 Cinética eletroquímica e mecanismo de transferência de carga

A variação da velocidade de varredura sobre a resposta eletroquímica do eletrodo modificado com o **Ni34** foi investigada com o objetivo de compreender o comportamento do par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ e os mecanismos envolvidos no transporte de carga. Conforme observado na Figura 15, o aumento da velocidade de varredura resultou em um aumento progressivo das correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}). Além disso, os E_{pa} deslocaram-se para valores mais positivos, enquanto os E_{pc} deslocaram-se para valores mais negativos. Como consequência, a separação entre os potenciais de pico (ΔE_{p}) foi superior a 0,059 V em todas as velocidades estudadas e aumentou progressivamente com a velocidade de varredura. Considerando que 0,059 V corresponde ao valor teórico esperado para um processo reversível

envolvendo a transferência de um elétron ($n = 1$), esse comportamento indica um sistema quasi-reversível caracterizado por cinética de transferência de elétrons relativamente lenta^{85,102,122}. Essa limitação cinética é frequentemente observada em eletrodos modificados com filmes catalíticos, nos quais a transferência de carga depende não apenas da reação redox, mas também do transporte de espécies através da camada superficial depositada⁹¹.

Figura 15 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com **Ni34** em solução de KOH 1 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varreduras (0,010-1,000 V s⁻¹).

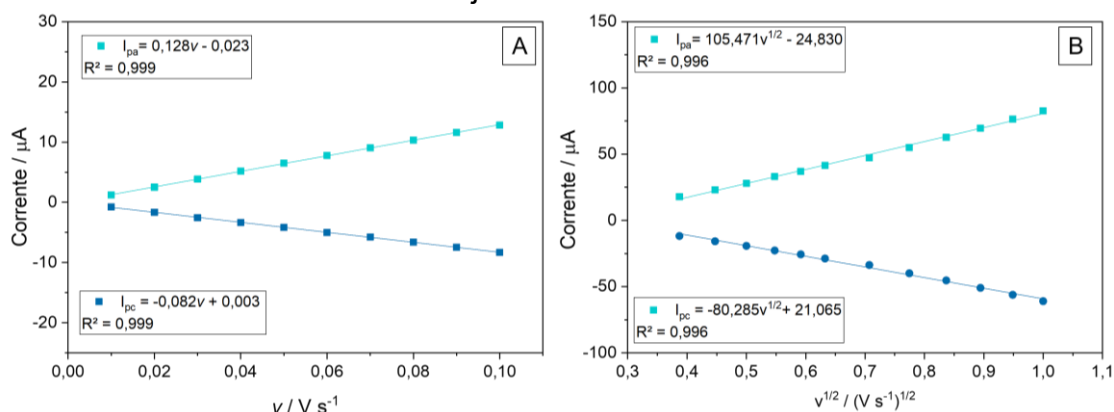


Em processos controlados por difusão a corrente de pico (I_p) é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), enquanto sistemas controlados por adsorção de espécies na superfície do eletrodo, I_p é linearmente proporcional a v^{130} .

Os resultados obtidos revelaram uma mudança no regime predominante em função da velocidade de varredura. Na faixa entre 0,01 e 0,100 V s⁻¹, foi observada uma relação linear entre I_p e v (Figura 16A), indicando que a resposta eletroquímica é governada principalmente por espécies eletroativas adsorvidas ou confinadas na superfície do eletrodo. Em contrapartida, para velocidades entre 0,150 e 1,000 V s⁻¹, a relação linear passou a ser observada apenas entre I_p e $v^{1/2}$, caracterizando a predominância de limitações difusionais (Figura 16B). Esse comportamento misto é característico de espécies eletroativas imobilizadas na superfície do eletrodo. Em baixas velocidades de varredura, o sistema dispõe de tempo suficiente para que a resposta seja governada principalmente por processos superficiais, resultando em comportamento característico de espécies adsorvidas¹³¹. A medida que a velocidade aumenta, limitações associadas ao transporte de íons HO⁻, transferência de carga e propagação do processo redox através da camada de Ni(OH)₂/NiOOH tornam-se mais

pronunciadas, levando ao surgimento de características difusionais na resposta voltamétrica^{110,130}.

Figura 16 - Dependência da corrente de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo **Ni34** em KOH 1 mol L⁻¹. (A) I_p vs. v . (B) I_p vs. $v^{1/2}$. Os dados de oxidação (ciano) e redução (azul escuro) são apresentados com seus respectivos ajustes lineares.



A linearidade observada entre I_p e v na faixa de 0,010 a 0,100 V s⁻¹ permitiu também determinar a Γ . Esse parâmetro reflete a quantidade de sítios ativos disponíveis para a catálise, sendo frequentemente utilizado como um indicador da atividade eletroquímica do eletrodo¹²³. A cobertura anódica (Γ_a) corresponde à fração dos sítios de Ni²⁺ efetivamente oxidados a Ni³⁺ durante a varredura direta, enquanto a cobertura catódica (Γ_c) representa a fração dessas espécies que retorna ao estado reduzido na varredura reversa.

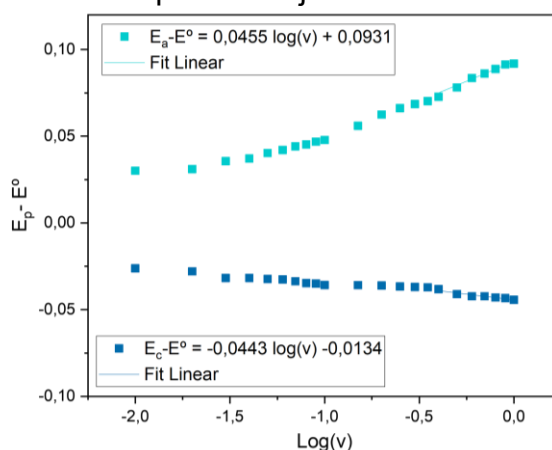
Os valores obtidos para Γ_a e Γ_c foram $1,93 \times 10^{-9}$ mol cm⁻² e $1,23 \times 10^{-9}$ mol cm⁻², respectivamente, resultando em uma cobertura média (Γ_m) de $1,58 \times 10^{-9}$ mol cm⁻². Esses valores são compatíveis com os reportados na literatura para eletrodos modificados com complexos de Ni^{96,102,122,128}, que variam tipicamente entre 7×10^{-10} e $3,48 \times 10^{-8}$ mol cm⁻². Tal resultado indica uma cobertura superficial intermediária, consistente com a formação de filmes finos eletrodepositados e com valores próximos aos esperados para uma monocamada de NiOOH¹⁵⁴.

A diferença observada entre Γ_a e Γ_c pode ser atribuída à ocorrência simultânea da oxidação Ni²⁺/Ni³⁺ em potenciais elevados com a OER, fazendo com que a corrente anódica superestime a quantidade real de sítios ativos de Ni^{87,155}. Além disso, as menores correntes de redução em relação às de oxidação são consistentes com a baixa reversibilidade do sistema NiOOH/Ni(OH)₂⁸⁵ reportada na literatura. Por esse

motivo, a carga catódica foi adotada como base para o cálculo da ECSA, representando de forma mais fiel a quantidade de espécies eletroativas de Ni presentes na superfície¹⁵⁴.

Para o FTO modificado com **Ni34**, os parâmetros obtidos em condição de quase equilíbrio revelaram um E° de 0,390 V e ΔE_p de 0,058 V. Esse valor de ΔE_p é próximo ao limite teórico de 0,059 V para processos reversíveis de um elétron, sugerindo uma cinética de transferência de elétrons relativamente rápida para o sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ nas condições estudadas. Ao atingir velocidades superiores a $0,400 \text{ V s}^{-1}$, o sistema passou a apresentar uma relação linear entre os potenciais de pico e o $\log v$ (Figura 17), comportamento que viabilizou a aplicação do método de Laviron para a extração dos parâmetros cinéticos.

Figura 17 – Gráfico de Laviron para o eletrodo **Ni34** mostrando a variação de $E_p - E^\circ$ versus $\log v$, para processos de oxidação (ciano) e redução (azul escuro), com respectivos ajustes lineares.



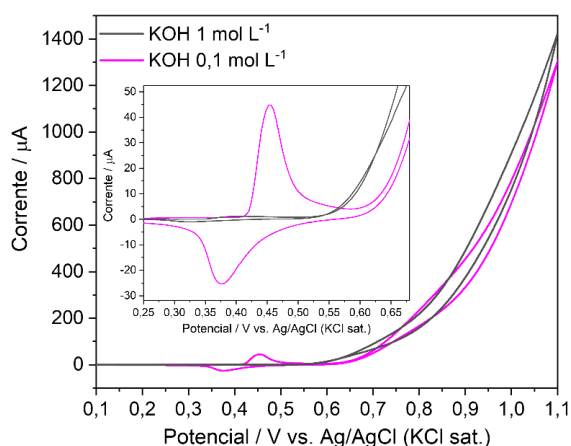
Os coeficientes de transferência de carga obtidos foram $\alpha = 0,507$ e $\beta = 0,493$, valores próximos a 0,5, indicando uma distribuição simétrica das barreiras de ativação para os processos anódico e catódico. A k_s calculada foi de $1,287 \text{ s}^{-1}$. Esse parâmetro representa a rapidez com que os elétrons são transferidos entre o eletrodo e as espécies eletroativas adsorvidas na superfície em condições próximas ao equilíbrio. O valor obtido é compatível com os reportados para sistemas análogos de Ni como $1,940 \text{ s}^{-1}$ descrito por Ciszewski e Stepniak (2012) e $1,898 \text{ s}^{-1}$ reportado por Wang *et al.* (2015) para complexos Ni-salen^{122,128}.

5.2.2 Ativação eletroquímica até 1,1 V em KOH 0,1 mol L⁻¹

Embora o potencial necessário para a transformação do par redox Ni(OH)₂/NiOOH tenha sido atingida em torno de 0,6 V_{Ag/AgCl} (KCl sat.) para o complexo **Ni34** nas condições mencionadas na Seção anterior, os complexos **Ni04** e **Ni30** não apresentaram resposta eletroquímica bem definida dentro dessa janela de potencial. Dessa forma, foi necessário empregar condições alternativas de ativação, sendo que a ampliação da janela de potencial até 1,1 V indicou ser o valor mínimo necessário para formação de pares redox bem definidos para esses dois materiais.

Além da ampliação da janela de potencial, a concentração do eletrólito foi reduzida para KOH 0,1 mol L⁻¹, uma concentração dez vezes inferior à empregada anteriormente. Essa modificação mostrou-se fundamental para a resolução adequada do comportamento redox desses sistemas. Em KOH 1 mol L⁻¹, a OER é favorecida em potenciais menos positivos, resultando em um aumento expressivo da corrente anódica, o que dificulta a observação do par redox Ni(OH)₂/NiOOH. A redução da concentração do HO⁻ do eletrólito desloca o início da OER para potenciais mais positivos, ampliando a janela útil de trabalho e permitindo a visualização mais nítida dos processos redox, conforme mostrado na Figura 18.

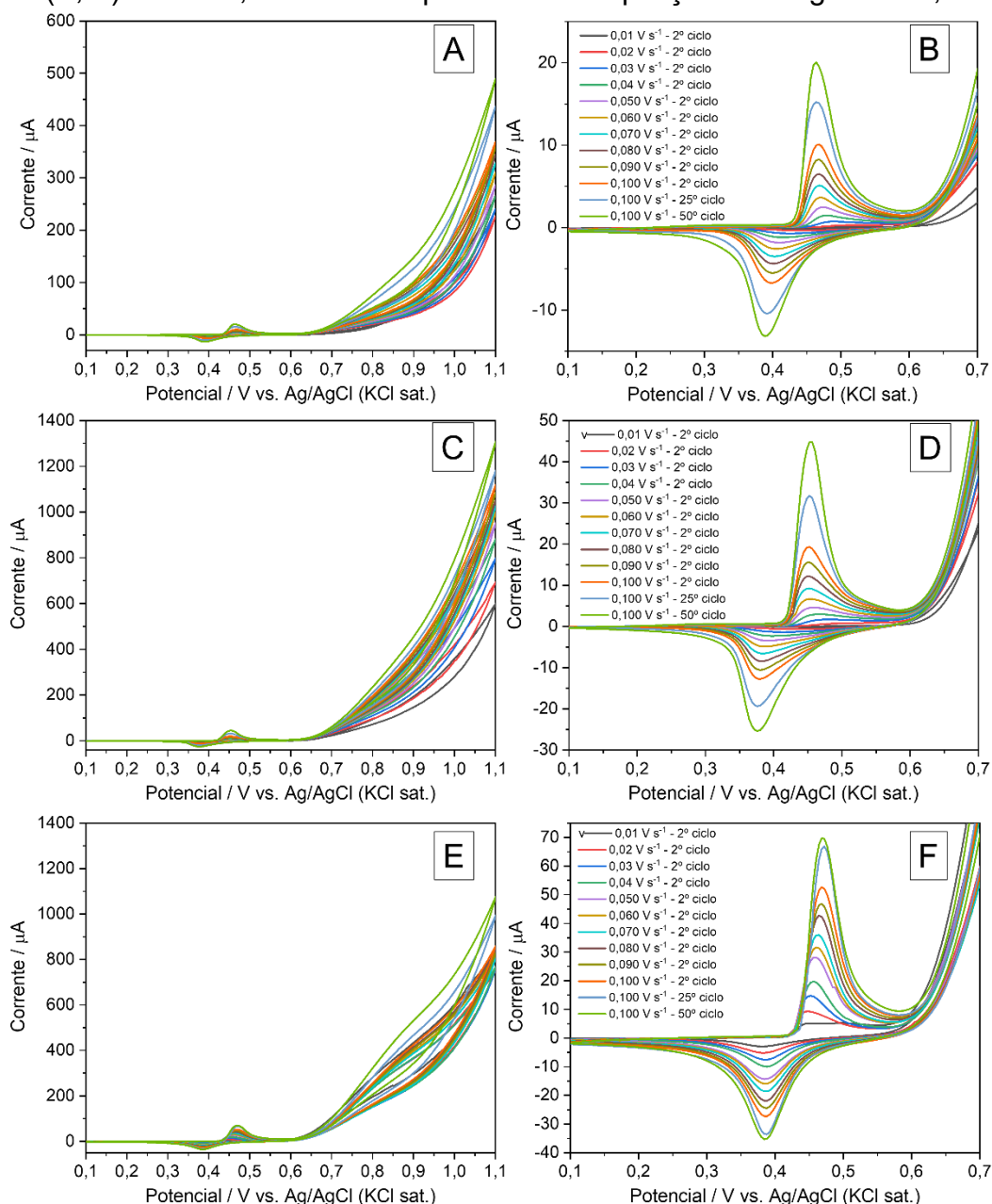
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos do **Ni30** em FTO registrados a 0,100 V s⁻¹ em soluções de KOH 1 mol L⁻¹ (linha cinza) e KOH 0,1 mol L⁻¹ (linha rosa).



Os resultados também evidenciaram a necessidade de um protocolo de ativação mais lento e gradual. Eletrodos ativados diretamente a ciclos de voltametria a 0,100 V s⁻¹ apresentaram correntes inferiores às obtidas quando a ativação foi

realizada empregando velocidades de varredura crescentes (0,010 a 0,100 V s⁻¹), seguidas por 50 ciclos adicionais a 0,100 V s⁻¹ (Figura 19).

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos durante a etapa de ativação eletroquímica em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹, na faixa de potencial de 0,1 a 1,1 V, a 0,100 V s⁻¹, para os eletrodos de FTO modificados com **Ni04** (A, B), **Ni30** (C, D) e **Ni34** (E, F). Onde B, D e F correspondem às ampliações da região de 0,1 a 0,7 V.



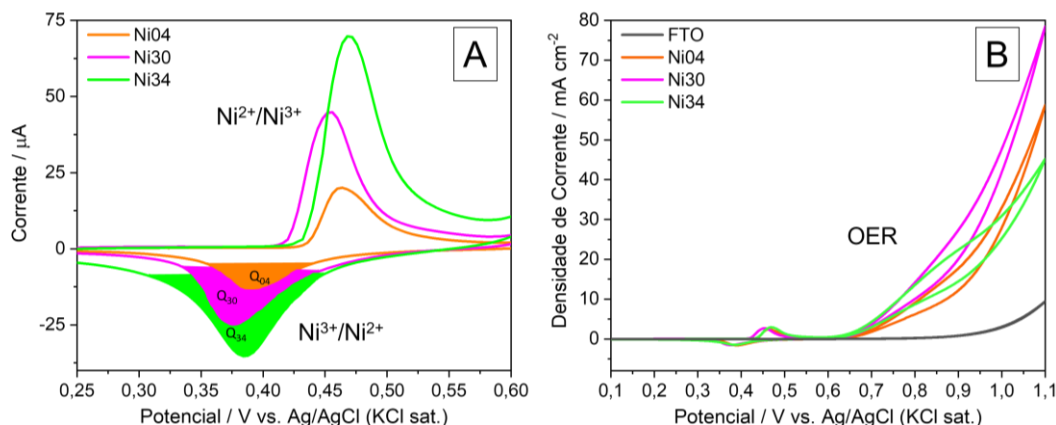
Esse comportamento é observado nas Figuras 19C e 19E para os complexos **Ni04** e **Ni30**, respectivamente. Detalhes ampliados nas Figuras 19D e 19F evidenciam que há uma diferença expressiva entre as correntes registradas no 25º e no 50º ciclo,

indicando que a camada eletroativa ainda estava se formando ao longo das ciclagens. Esses resultados sugerem que a conversão das espécies superficiais em $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ ocorre de maneira gradual para ambos os complexos, exigindo um maior tempo de polarização para que a ativação seja efetivamente completada. Em contraste, o complexo **Ni34** apresentou variações muito menos pronunciadas entre os ciclos, sugerindo que a ativação mais rápida e eficiente. Ainda assim, visando garantir a comparação direta entre os três materiais, o mesmo protocolo experimental foi adotado para o **Ni34**, conforme apresentado nas Figura 19E e 18F.

A maior dificuldade de ativação dos complexos **Ni04** e **Ni30** em relação ao **Ni34** é consistente com o papel das cadeias alcoxila longas discutido anteriormente. No caso do **Ni34** a presença dessas cadeias em ambos os fragmentos do ligante pode ter favorecido processos de agregação e nucleação na superfície do eletrodo. Além disso, o efeito doador indutivo associado a essas cadeias pode facilitar a hidrólise das ligações Ni–N e Ni–O contribuindo para a formação da camada de Ni(OH)_2 . A distribuição espacial das cadeias periféricas do **Ni34**, também pode favorecer um empacotamento mais uniforme e organizado do filme sobre a superfície do eletrodo.

A ECSA média determinada para os eletrodos modificados foi de $(0,71 \pm 0,55) \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ para o **Ni04**, $(1,52 \pm 1,27) \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ para o **Ni30** e $(3,31 \pm 1,58) \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ para o **Ni34**, calculadas a partir da integrais do pico catódico obtidas ao final das ativações¹⁴⁴. Para o **Ni34**, o valor médio corresponde aproximadamente ao dobro do determinado na ativação em KOH 1 mol L^{-1} até 0,6 V, resultado esperado uma vez que o aumento da janela de potencial expõe um maior número de espécies eletroativas na superfície. O **Ni04** apresentou os menores valores de ECSA da série, o que pode estar relacionado com a conformação das cadeias alquílicas e ao consequente empacotamento menos eficiente da camada eletroativa em comparação aos demais complexos. A Figura 20A apresenta exemplos dos voltamogramas de ativação dos três materiais, com ampliação na região entre 0,25 e 0,60 V, destacando as áreas dos picos catódicos utilizadas no cálculo da ECSA. A Figura 20B apresenta os voltamogramas completos (0,10 a 1,10 V), normalizados pela ECSA. Observa-se que todos os materiais exibiram atividade para a OER já durante a etapa de ativação, com início em potenciais inferiores aos observados para o FTO não modificado nas mesmas condições experimentais.

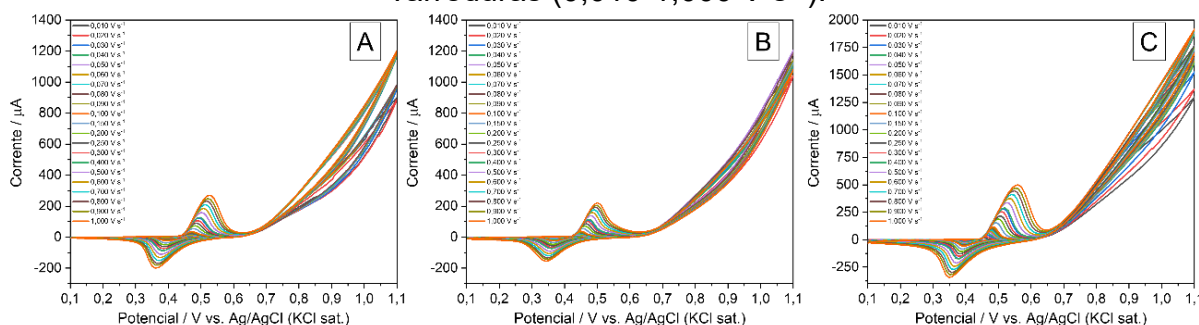
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos (50º ciclo) da ativação dos eletrodos de FTO modificados com **Ni04** (linha laranja), **Ni30** (linha rosa) e **Ni34** (linha verde) em KOH 0,1 mol L⁻¹ (0,100 V s⁻¹). (A) Ampliação destacando os picos catódicos utilizadas no cálculo da ECSA. (B) Voltamogramas em toda faixa de potencial normalizados pela ECSA. A linha cinza corresponde ao FTO sem modificação.



5.2.2.1 Cinética eletroquímica e mecanismo de transferência de carga

A cinética de transferência de carga do par redox Ni²⁺/Ni³⁺ foi investigada para os três complexos em KOH 0,1 mol L⁻¹, conforme apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com **Ni04** (A), **Ni30** (B) e **Ni34** (C) em FTO em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varreduras (0,010-1,000 V s⁻¹).

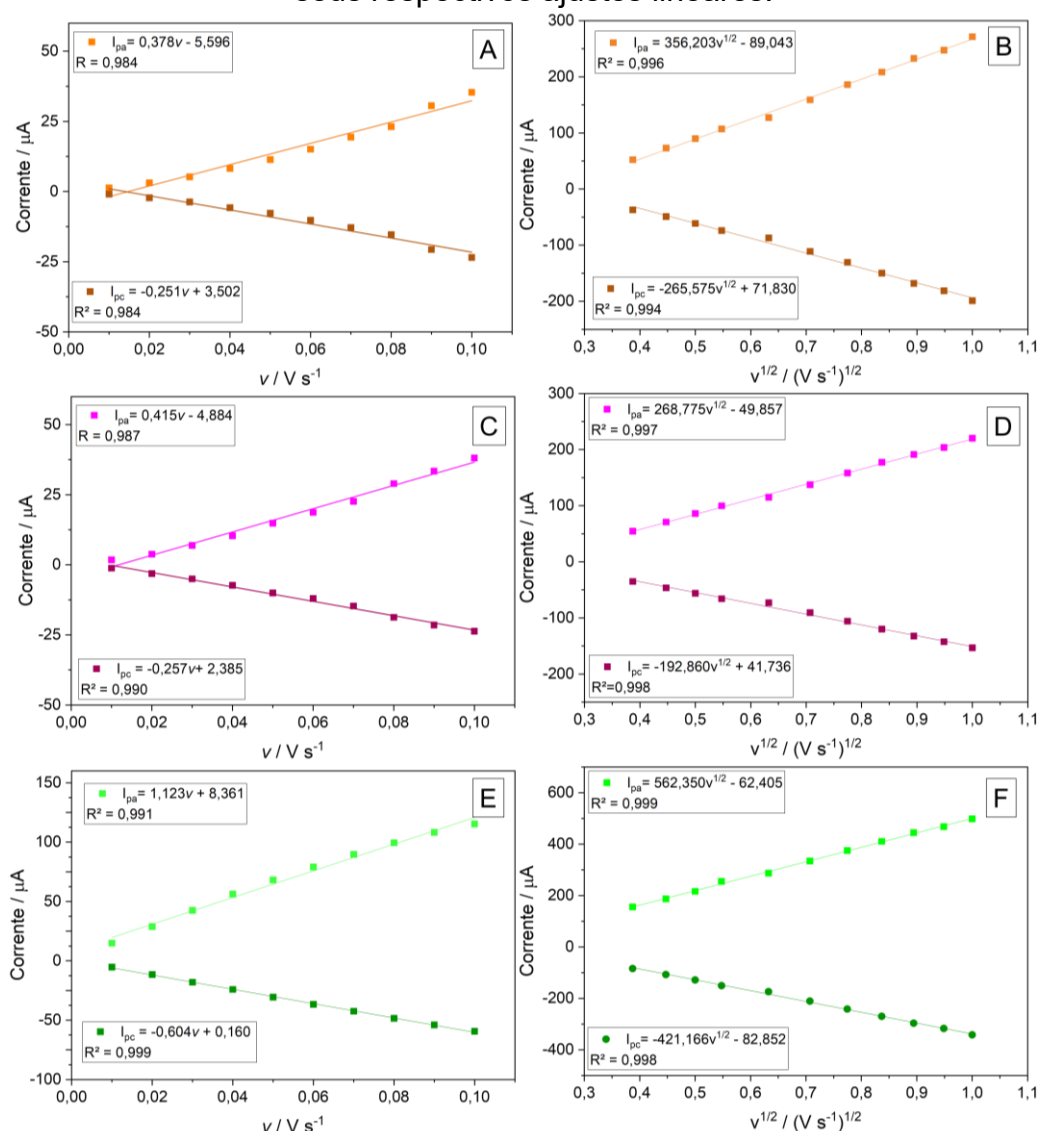


Os resultados obtidos foram consistentes com aqueles observados para o **Ni34** em KOH 1 mol L⁻¹. Indicando que o mecanismo é independente tanto do protocolo de ativação quanto da natureza do complexo. Para os três materiais, verificou-se um aumento progressivo das correntes de pico anódica e catódica com o aumento da velocidade de varredura, acompanhado pelo deslocamento dos potenciais de pico, resultando em valores de ΔE_p superiores a 0,059 V e dependentes da velocidade de varredura. Esse comportamento caracteriza um processo redox

$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ quasi-reversível e indica que o mecanismo de transferência de carga permanece inalterado, independentemente do protocolo de ativação adotado.

Uma análise mais detalhada da dependência da corrente de pico em função da velocidade de varredura indica a coexistência de diferentes regimes de controle cinético para os eletrodos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** (Figura 21).

Figura 22 - Dependência da corrente de pico em função da velocidade de varredura para os eletrodos **Ni04** (linhas laranja), **Ni30** (linhas rosa) e **Ni34** (linhas verde) em FTO, em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹. (A, C e E) I_p vs. v . (B, D e F) I_p vs. $v^{1/2}$. Os dados de oxidação (tons claros) e redução (tons escuros) são apresentados com seus respectivos ajustes lineares.

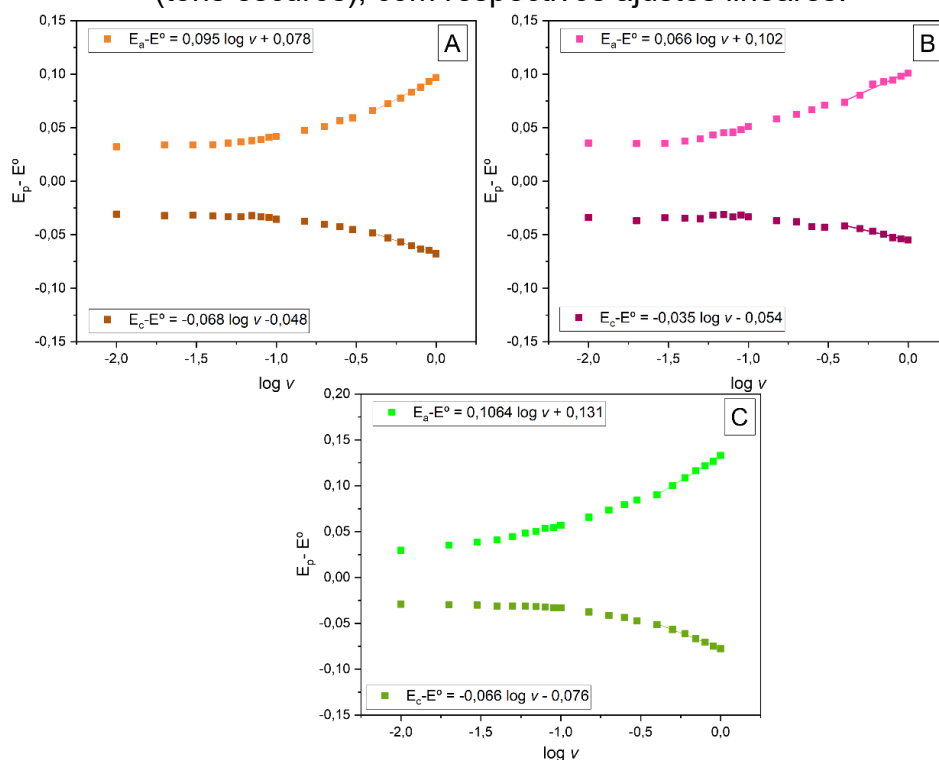


Em baixas velocidades de varredura (0,010 a 0,100 V s⁻¹) observa-se uma relação aproximadamente linear entre I_p e v , sugerindo predominância de processos controlados por espécies confinadas ou adsorvidas na superfície (Figura 22A, C e E).

Em velocidades mais elevadas (0,150 a 1,000 V s⁻¹), a dependência de I_p com $v^{1/2}$ torna-se mais pronunciada (Figura 22B, D e F), indicando contribuição de processos difusionais, atribuída à necessidade de transporte de íons HO⁻ para promover a neutralização de carga no interior do filme.

A linearidade dos potenciais de pico em função de $\log v$, requisito para a aplicação do método de Laviron, foi observada a partir de 0,400 V s⁻¹ (Figura 23), permitindo a extração dos parâmetros associados à transferência de carga.

Figura 23 - Gráfico de Laviron para **Ni04 (A)**, **Ni30 (B)** e **Ni34 (C)** mostrando a variação de $E_p - E^0$ versus $\log v$, para processos de oxidação (tons claros) e redução (tons escuros), com respectivos ajustes lineares.



Os parâmetros cinéticos e de cobertura superficial obtidos para os três materiais estão apresentados na Tabela 2. Os valores de cobertura superficial seguiram a mesma tendência observada para ECSA, evidenciando que o complexo **Ni34** favorece a formação de uma maior densidade de espécies eletroativas na superfície do eletrodo, com valores superiores aos dos demais complexos. Conforme discutido na Seção 5.2.1.1, os valores de Γ_a foram superiores aos de Γ_c para todos os filmes. A razão Γ_a/Γ_c apresentou valores de 150,5%, 160,9% e 186,0% para os filmes formados pelos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34**, respectivamente. Esse comportamento sugere uma maior retenção ou disponibilidade de espécies oxidadas na superfície do

eletrodo após a varredura anódica. Por esse motivo a carga catódica foi adotada como base para o cálculo da ECSA. Os valores de α , próximos a 0,5 para os três complexos, indicam que a etapa de transferência de elétrons ocorre por meio de uma barreira de ativação praticamente simétrica. Por sua vez, os valores de k_s encontram-se na mesma ordem de grandeza dos valores reportados na literatura para sistemas análogos de Ni^{122,128}. Embora o complexo **Ni04** tenha apresentado o maior valor de k_s , sua cobertura superficial foi a menor entre os materiais avaliados, indicando que uma cinética eletrônica mais rápida não implica, necessariamente, em maior formação de camada eletroativa.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos e de cobertura superficial obtidos para o par redox Ni²⁺/Ni³⁺ dos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** em FTO, determinados a partir dos voltamogramas cíclicos em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹.

Parâmetro	Ni04	Ni30	Ni34
$\Gamma_a / \text{mol cm}^{-2}$	$1,61 \times 10^{-9}$	$1,77 \times 10^{-9}$	$4,78 \times 10^{-9}$
$\Gamma_d / \text{mol cm}^{-2}$	$1,07 \times 10^{-9}$	$1,10 \times 10^{-9}$	$2,57 \times 10^{-9}$
$\Gamma_m / \text{mol cm}^{-2}$	$1,34 \times 10^{-9}$	$1,44 \times 10^{-9}$	$3,67 \times 10^{-9}$
α	0,583	0,653	0,617
k_s / s^{-1}	3,86	0,72	1,51

Sendo assim, os resultados sugerem que a disposição espacial das cadeias alcóxila influencia tanto as propriedades eletrônicas quanto a organização estrutural dos complexos. Enquanto a proximidade dos grupos doadores ao centro metálico no **Ni04** favorece a cinética de transferência eletrônica, a maior funcionalização do **Ni34** contribui principalmente para um aumento da quantidade de sítios redox acessíveis.

5.3 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS COM GLICEROL

A GOR é um processo complexo que envolve múltiplas etapas de transferência de elétrons e prótons, podendo resultar na formação simultânea de diversos intermediários e produtos de oxidação. Além disso, fenômenos superficiais, como adsorção e dessorção de espécies reacionais, a formação de intermediários adsorvidos e as transformações estruturais do próprio eletrocatalisador, contribuem para a complexidade do mecanismo reacional¹⁵⁶. Dessa forma, a atividade

eletrocatalítica é fortemente influenciada por parâmetros experimentais como concentração do substrato, velocidade de varredura, potencial aplicado e a natureza dos sítios ativos.

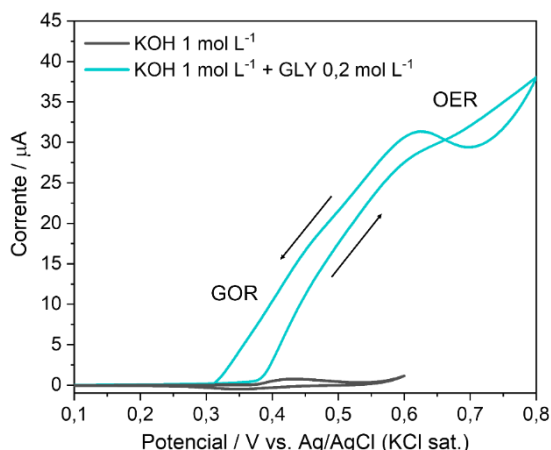
Considerando que apenas o complexo **Ni34** apresentou formação significativa das espécies eletroativas na janela de potencial até 0,6 V, a Seção 5.3.1 concentra-se exclusivamente na discussão dos resultados obtidos para esse material. Para os complexos **Ni04** e **Ni30**, a ativação exigiu a aplicação de potenciais mais positivos, e os resultados eletroquímicos com GLY serão discutidos na Seção 5.3.2.

5.3.1 Estudos conduzidos após ativação até 0,6 V

5.3.1.1 Influência da concentração do glicerol

Com a finalidade de evidenciar as principais alterações na resposta voltamétrica decorrente da presença de GLY, a Figura 24 compara, para o complexo **Ni34**, o voltamograma correspondente ao 30º (último) ciclo da etapa de ativação em KOH 1 mol L⁻¹ com o 10º ciclo registrado na presença de 0,2 mol L⁻¹ de GLY em KOH 1 mol L⁻¹. A escolha desses ciclos baseou-se no fato que o 30º ciclo representa a superfície eletroquímica estabilizada após a ativação, enquanto na presença do GLY o 10º ciclo foi adotado como referência para comparação entre os diferentes materiais.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo **Ni34** obtidos a 0,100 V s⁻¹. A curva cinza corresponde ao 30º ciclo de ativação em KOH 1 mol L⁻¹, a linha em ciano corresponde o 10º ciclo na presença de GLY 0,2 mol L⁻¹ em KOH 1 mol L⁻¹. As setas indicam o sentido da varredura.



Observa-se que a adição do GLY provoca um aumento expressivo da corrente anódica a partir do potencial de formação do NiOOH, indicando que as espécies Ni^{3+} atuam como centro ativos para a GOR. Esse comportamento é consistente com o mecanismo indireto de transferência eletrônica proposto por Fleischmann *et al.* (1971) para a oxidação de álcoois em meio alcalino sobre eletrodos de Ni, no qual o NiOOH atua como mediador redox da reação⁹².

O E_{onset} observado foi de 0,386 V, a partir do qual o aumento da corrente anódica evidencia a ocorrência da GOR. Esse processo envolve inicialmente a desidrogenação dos grupos hidroxila da molécula de GLY, seguida por sucessivas etapas de oxidação que podem incluir a clivagem de ligações C–C, conduzindo à formação de diferentes intermediários e produtos de reação⁵². Além disso, o E_{onset} da GOR é inferior ao da OER nas mesmas condições experimentais, indicando que a oxidação do GLY é termodinamicamente mais favorável do que a OER e reforçando o potencial da GOR como reação anódica alternativa em sistemas de eletrólise alcalina^{80,87}. Verifica-se, ainda, que a presença de GLY também desloca o E_{onset} da OER para potenciais mais positivos. Esse comportamento é atribuído à adsorção preferencial do GLY e de seus intermediários sobre os sítios ativos de Ni, reduzindo a disponibilidade desses sítios para a adsorção de espécies hidroxila e, conseqüentemente, retardando o início da OER⁹⁵.

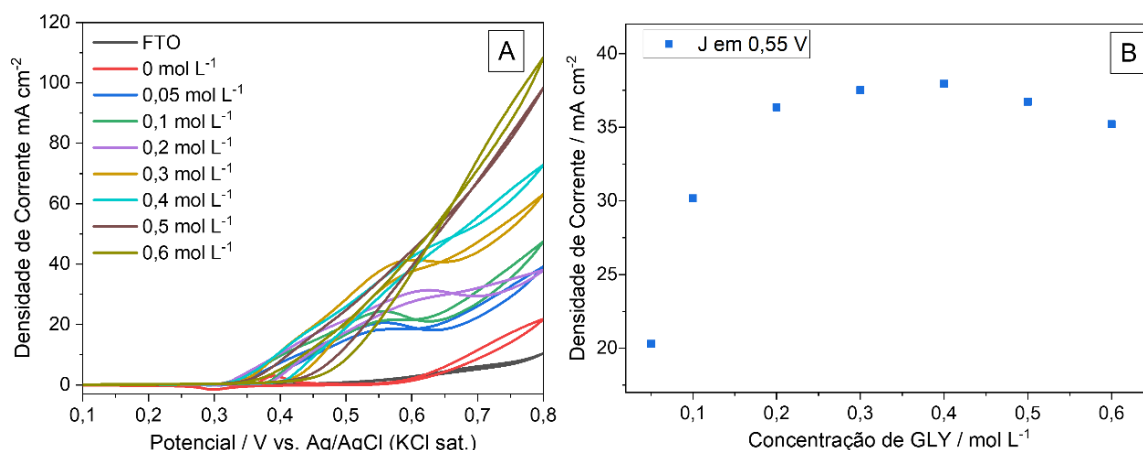
Durante a varredura reversa, observa-se um segundo pico de oxidação, cujas densidades de corrente são superiores às registradas na varredura direta. Esse comportamento está associado à regeneração da superfície catalítica durante a GOR. Na varredura direta, o NiOOH atua como espécie eletroativa, promovendo a oxidação do GLY e sendo simultaneamente reduzido a $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Paralelamente, intermediários e produtos parcialmente oxidados permanecem adsorvidos na superfície, bloqueando parte dos sítios ativos e reduzindo a eficiência do ciclo catalítico. Nos potenciais mais elevados da varredura direta, essas espécies adsorvidas são progressivamente oxidadas e/ou desorvidas, liberando a superfície eletroativa. Com a inversão da varredura, essa superfície regenerada favorece a oxidação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ acumulado para NiOOH, reestabelecendo os sítios catalíticos. Na presença de GLY, esses sítios recém formados promovem a GOR com maior eficiência, resultando em densidades de corrente superiores às observadas na varredura direta^{80,85,157}.

Por fim, a ausência do pico catódico característico do par redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ indica que o NiOOH é continuamente formado e consumido durante a GOR, sendo reduzido

ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à medida que promove a oxidação do GLY. Esse comportamento corrobora o mecanismo indireto de transferência eletrônica proposto para oxidação de álcoois em eletrodos de níquel¹⁵⁸.

Com o objetivo de avaliar a influência da concentração de GLY sobre a atividade eletrocatalítica do **Ni34**, foi realizado o estudo da concentração do GLY variando de 0,05 a 0,6 mol L⁻¹ em solução de KOH 1 mol L⁻¹ (Figura 25A). A partir desses voltamogramas, foi construída uma curva da dependência da densidade de corrente em função da concentração de GLY (Figura 25B), utilizando os valores de densidade de corrente medidos a 0,55 V. Esse potencial foi escolhido por situar-se na região característica da GOR, permitindo avaliar a influência da concentração do substrato sobre a atividade eletrocatalítica com mínima interferência da OER.

Figura 25 - Influência da concentração de GLY na resposta eletrocatalítica do Ni34 em solução de KOH 1 mol L⁻¹. (A) Voltamogramas cíclicos (10º ciclo) em diferentes concentrações de GLY (0,100 V s⁻¹). (B) Densidade de corrente a 0,55 V em função da concentração de GLY.



A análise dos voltamogramas da Figura 25A mostra que, em concentrações mais elevadas de GLY (0,5 e 0,6 mol L⁻¹), ocorre uma leve diminuição da densidade de corrente. Esse comportamento tem sido atribuído ao bloqueio parcial da superfície por intermediários de reação, reduzindo a disponibilidade de sítios ativos^{159,160}, bem como ao aumento na viscosidade da solução, que dificulta a transferência de massa e a remoção das espécies adsorvidas⁸⁷.

Conforme evidenciado na Figura 25B, a densidade de corrente aumenta progressivamente com o aumento da concentração de GLY até aproximadamente 0,2 mol L⁻¹, estabilizando-se a partir deste valor. Esse comportamento indica que a superfície catalítica atinge uma condição de saturação dos sítios ativos de NiOOH, de

modo que concentrações adicionais de GLY não resultam um aumento significativo da resposta eletroquímica⁷⁹. Nessas condições, a velocidade da GOR passa a ser limitada principalmente pela disponibilidade e pela velocidade de geração das espécies NiOOH ativas, em vez da concentração do substrato¹⁰².

A evolução dos perfis voltamétricos com o aumento da concentração de GLY fornece informações adicionais sobre os mecanismos envolvidos na GOR. Para concentrações iguais ou inferiores a $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, observa-se um pico anódico bem definido, seguido por um decaimento gradual da corrente em potenciais mais positivos. Esse comportamento indica que, após atingir um máximo, a velocidade da reação passa a ser limitada pela diminuição dos sítios catalíticos capazes de adsorver o GLY. Esse perfil é consistente com a coexistência dos mecanismos Langmuir–Hinshelwood e Eley–Rideal. No mecanismo LH, moléculas de GLY previamente adsorvidas sobre sítios Ni(OH)_2 reagem com espécies NiOOH formadas nas vizinhanças, durante a polarização anódica. À medida que o potencial aumenta, a conversão de Ni(OH)_2 em NiOOH reduz a disponibilidade desses sítios necessários para a adsorção do substrato, resultando no decaimento da corrente após o máximo anódico. Contudo, a corrente não retorna a zero, indicando a contribuição simultânea do mecanismo ER, no qual as moléculas de GLY presentes na solução reagem diretamente com os sítios oxidativos de NiOOH sem necessidade de adsorção prévia sobre Ni(OH)_2 . Esse comportamento é característico de um mecanismo dual LH-ER, onde ambos os caminhos reacionais coexistem em baixas concentrações de substrato⁹⁹.

À medida que a concentração de GLY aumenta, observa-se uma perda na definição do pico anódico, tornando-se mais pronunciada para concentrações a partir de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. Esse comportamento sugere uma mudança na contribuição dos mecanismos envolvidos na GOR. Em concentrações elevadas de GLY, a maior cobertura da superfície por moléculas de GLY e por intermediários adsorvidos tende a reduzir a disponibilidade de sítios Ni(OH)_2 necessários para a adsorção do substrato, etapa fundamental do mecanismo LH⁹⁹. Esse efeito pode ser intensificado pelo aumento da viscosidade da solução, que impõe limitações adicionais ao transporte de massa das espécies reagente e produtos formados. Como consequência, a contribuição do mecanismo LH tende a diminuir, enquanto o mecanismo ER passa a predominar. Dessa forma, as moléculas de GLY em solução reagem diretamente com os sítios oxidativos de NiOOH, dispensando a adsorção prévia sobre Ni(OH)_2 . Nessas

condições, a velocidade da GOR passa a depender principalmente da disponibilidade e da regeneração contínua dos sítios ativos de NiOOH na superfície do eletrodo.

Com base nesses resultados, as concentrações de 0,2 mol L⁻¹ e 0,6 mol L⁻¹ foram selecionadas para os estudos subsequentes, por representarem, respectivamente, os regimes de coexistência LH-ER e predominância do mecanismo ER, permitindo avaliar o impacto do mecanismo sobre o desempenho eletrocatalítico.

5.3.1.2 Impedância eletroquímica

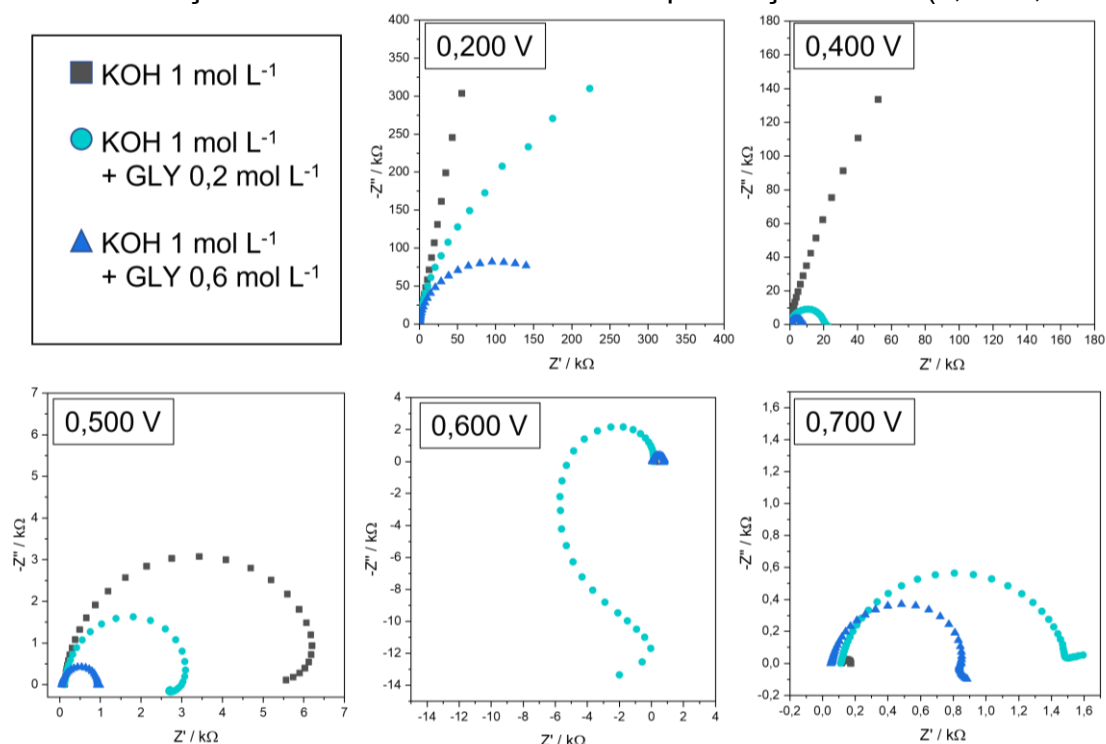
Embora técnicas que operam no domínio do tempo, como a CV, forneçam informações cruciais sobre o comportamento eletrocatalítico, elas apresentam limitações em distinguir processos complexos e simultâneos. Para superar esse obstáculo e aprofundar a compreensão mecanística da interface eletrodo/eletrolito, é possível empregar a EIS^{161,162}. Diferentemente da CV, a EIS opera no domínio da frequência, permitindo dividir a resposta do sistema em processos individuais com diferentes constantes de tempo, onde fenômenos mais rápidos são observados em altas frequências, enquanto processos mais lentos predominam na região de baixas frequências¹⁶¹.

Os diagramas de Nyquist obtidos por EIS fornecem informações detalhadas sobre a cinética das reações eletroquímicas e os fenômenos de transporte de massa¹⁶³. Nesses diagramas, a parte imaginária da impedância ($-Z''$) é representada em função da parte real (Z'), permitindo a identificação dos diferentes processos eletroquímicos de acordo com suas constantes de tempo. Em geral, semicírculos representam processos de transferência de carga, nos quais resistência e capacitância atuam de forma acoplada, enquanto retas com inclinação próxima a 90° indicam comportamento puramente capacitivo^{161,164}.

Os experimentos de EIS foram realizados ao longo de toda faixa voltamétrica, com aquisição de espectros a intervalo de 0,05 V. Considerando a similaridade entre alguns diagramas obtidos, escolhe-se apresentar apenas os espectros registrados em 0,2, 0,4, 0,5, 0,6 e 0,7 V, que representam as principais transições no comportamento eletroquímico do sistema. A Figura 26 reúne os diagramas de Nyquist obtidos em solução de KOH e em soluções contendo GLY nas duas concentrações estudadas. A evolução dos diagramas evidencia a transição de um comportamento predominantemente capacitivo, observado em baixos potenciais, para um regime no

qual os processos de transferência de carga e a adsorção de intermediários passam a controlar a resposta eletroquímica.

Figura 26 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes potenciais para o **Ni34** em FTO em solução KOH 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de GLY (0,2 e 0,6 mol L⁻¹).



Em 0,2 V, correspondente à região não faradaica, o eletrodo em solução de KOH exibe uma reta com elevada inclinação, indicando um comportamento predominantemente capacitivo associado principalmente ao carregamento da dupla camada elétrica (EDL)¹⁶¹. Na presença de GLY, entretanto, observa-se o surgimento de um semicírculo não completamente fechado, indicando a contribuição de processos resistivos. Esse comportamento sugere que, mesmo em potenciais pré-faradaicos, ocorre a adsorção inicial de moléculas de GLY na superfície do eletrodo, compatível com o início de um processo de oxidação lento associados a GOR¹²⁸.

Em 0,4 V, região associada à formação de NiOOH, a solução contendo apenas KOH mantém um comportamento predominantemente capacitivo, uma vez que atua apenas carregando a EDL e o filme superficial. Em contraste, na presença de GLY, os diagramas passam a apresentar arcos capacitivos mais bem definidos, evidenciando o estabelecimento de uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) associada à GOR. Além disso, a solução contendo 0,6 mol L⁻¹ de GLY apresenta menor impedância total (Z), em concordância com relatos da literatura que associam

o aumento da concentração do reagente à diminuição da resistência de transferência de carga e à aceleração da cinética da reação^{128,165}.

No potencial de 0,5 V, próximo ao pico anódico da transição $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ observado por voltametria cíclica, o semicírculo observado para a solução de KOH torna-se completamente definido, em concordância com a formação das espécies NiOOH nessa faixa de potencial. Esse comportamento está associado à conversão do filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, um material de caráter semicondutor e baixa condutividade eletrônica, em NiOOH , que apresenta maior condutividade favorecendo a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Na presença de GLY, os arcos de impedância tornam-se ainda menores em comparação ao potencial anterior, indicando uma redução da resistência de transferência de carga. Esse efeito é atribuído tanto à maior formação de NiOOH , que constitui os sítios ativos para GOR, quanto à transferência eletrônica mais eficiente entre eletrodo e as moléculas de GLY.

Ainda nesse potencial (0,5 V), para a solução contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY, observa-se ainda um pequeno laço pseudo-indutivo em baixas frequências. Esse comportamento é assim denominado porque mimetiza a resposta elétrica de um indutor físico em que a parte imaginária da impedância assume valores positivos no diagrama de Nyquist¹⁶⁶. Esse laço é geralmente atribuído a processos de relaxação da cobertura superficial decorrentes da adsorção e da dessorção de intermediários reacionais¹⁶⁴, indicando que nessa faixa de potencial a etapa determinante da reação passa a envolver a oxidação e a remoção dessas espécies adsorvidas durante a GOR¹²⁸. Para a solução contendo $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY, por outro lado, o comportamento pseudo-indutivo não é observado de forma clara, sugerindo um menor acúmulo de intermediários adsorvidos, favorecendo o mecanismo do tipo ER.

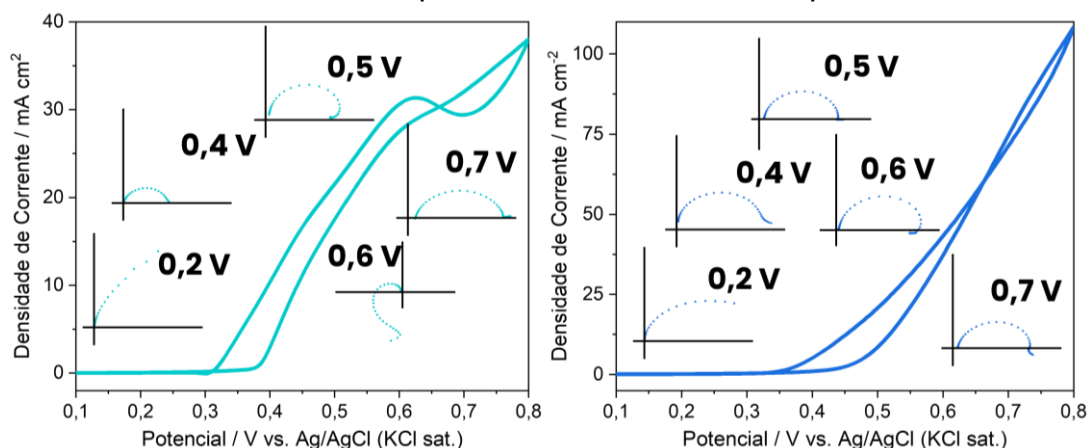
O potencial de 0,6 V, correspondente ao pico da GOR, mostra a divergência mais marcante entre os diagramas obtidos para as duas concentrações estudadas. Em KOH puro, o semicírculo torna-se ainda menor, refletindo a sobreposição da OER aos processos faradaicos associados à conversão $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Para a solução contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY, o semicírculo, anteriormente localizado no primeiro quadrante, inverte-se abruptamente para o segundo quadrante e termina com um arco no terceiro quadrante. Esse comportamento é atribuído ao bloqueio dos sítios ativos da superfície do eletrodo pelo acúmulo de intermediários adsorvidos, cuja taxa de oxidação e dessorção torna-se inferior à taxa de geração, aumentando progressivamente a cobertura superficial^{128,165}. Esse comportamento é consistente com modelos

mecanísticos que consideram a participação de espécies adsorvidas, como o mecanismo de LH, no qual a coexistência de sítios NiOOH, espécies HO⁻ e intermediários adsorvidos constitui uma etapa fundamental do caminho reacional^{98,99}. Em contraste, para a concentração de 0,6 mol L⁻¹, o diagrama exibe um comportamento predominantemente resistivo, sem contribuição pseudo-indutiva significativa. Esse resultado sugere um menor acúmulo de intermediários adsorvidos e é compatível com a predominância do mecanismo de ER, no qual o GLY em solução reage diretamente com o NiOOH superficial, dispensando uma etapa prévia de adsorção sobre Ni(OH)₂.

Por fim, em 0,7 V, potencial em que a GOR e OER ocorrem simultaneamente, os diagramas de Nyquist apresentam os menores diâmetros de semicírculos observados, indicando uma redução da R_{ct} . Para a solução contendo 0,2 mol L⁻¹ de GLY, o comportamento pseudo-indutivo observado em 0,6 V desaparece, e a resposta em baixas frequências retorna ao primeiro quadrante, indicando que o aumento do potencial favorece a oxidação e a remoção dos intermediários adsorvidos da superfície do eletrodo. Esse comportamento sugere que a energia fornecida nessa condição é suficiente para superar a barreira de dessorção, restaurando parcialmente os sítios ativos¹⁶⁵. Como consequência, a transferência eletrônica é favorecida, refletindo na diminuição de R_{ct} , enquanto a GOR e a OER passam a ocorrer simultaneamente, competindo pelos mesmos sítios NiOOH disponíveis na superfície.

Complementarmente, a Figura 27 apresenta uma ampliação dos diagramas de Nyquist, destacando a evolução da resposta em baixas frequências e as mudanças de quadrante ao longo da faixa de potencial, correlacionando esses comportamentos com os perfis obtidos por voltametria cíclica.

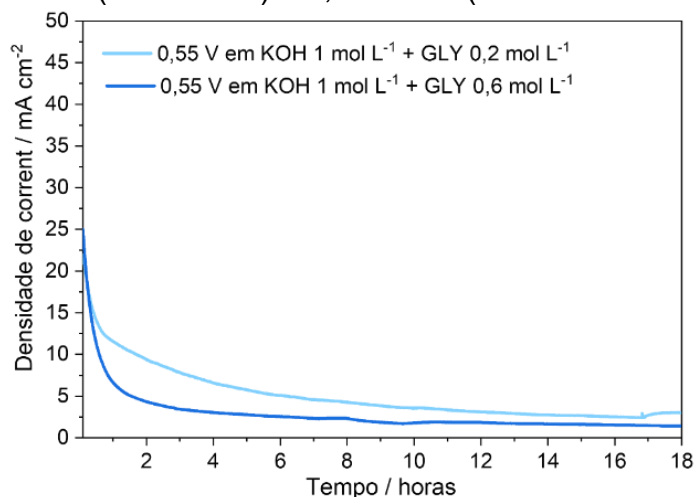
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos do **Ni34** em FTO, correspondente ao 10º ciclo registrado na presença de GLY nas concentrações de: (A) 0,2 mol L⁻¹ (linha ciano) e (B) 0,6 mol L⁻¹ (linha azul escuro) em KOH 1 mol L⁻¹. Os diagramas de Nyquist inseridos mostram como o comportamento muda ao longo da faixa de varredura, destacando o comportamento nos diferentes quadrantes.



5.3.1.3 Estudos de estabilidade (CA e 2000 ciclos)

A estabilidade e o desempenho eletrocatalítico do eletrodo modificado com **Ni34** foram avaliados por CA, técnica que monitora a densidade de corrente em função do tempo sob potencial fixo. As medidas foram realizadas durante 18 horas a 0,55 V, potencial selecionado por corresponder à região de maior atividade para a GOR e, ao mesmo tempo, minimizar a contribuição da OER. Os resultados são apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Cronoamperogramas obtidos para o **Ni34** em FTO sob um potencial aplicado de 0,55 V durante 18 horas. Em meio alcalino (KOH 1 mol L⁻¹) e GLY 0,2 mol L⁻¹ (linha ciano) e 0,6 mol L⁻¹ (linha azul escuro).



À medida que a reação prossegue, o consumo do reagente na superfície torna-se superior à sua reposição por difusão, promovendo a formação de um gradiente de concentração, e consequentemente, a diminuição da corrente, independentemente de eventuais processos de desativação do catalisador^{83,167}. Após esse período inicial, o decaimento da corrente torna-se mais gradual, indicando que a reação passa a ser predominantemente controlada pelo transporte de massa das espécies do seio da solução para a superfície do eletrodo⁵². Além da redução da concentração de substrato na camada de difusão, o bloqueio parcial dos sítios catalíticos por intermediários fortemente adsorvidos e eventuais alterações do filme ao longo do ensaio também podem contribuir para o decréscimo progressivo da corrente¹⁶⁸.

A concentração de GLY no eletrólito exerceu influência significativa sobre a resposta de CA. Na solução contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY, o decaimento da corrente é menos pronunciado, indicando maior estabilidade da resposta eletrocatalítica ao longo do ensaio. Esse resultado sugere que, nessa concentração, a cobertura da superfície por moléculas de GLY e intermediários adsorvidos permanece moderada, permitindo uma regeneração mais eficiente do ciclo redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e a manutenção de uma maior disponibilidade de sítios ativos. Nessas condições, a contribuição do mecanismo LH tende a ser favorecida. Em contrapartida, para a concentração de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ observa-se um decaimento de corrente mais acentuado. Esse comportamento sugere que, em concentrações mais elevadas de GLY, a superfície é rapidamente saturada por moléculas do reagente e, principalmente, por intermediários fortemente adsorvidos, promovendo o bloqueio dos sítios catalíticos e reduzindo a disponibilidade do Ni(OH)_2 necessário para manutenção do mecanismo LH. Como consequência, a contribuição dessa via reacional diminui, enquanto a reação passa a depender predominantemente do mecanismo ER, mediado pelas espécies NiOOH presentes na superfície. Como reportado por Qi *et al.* (2022) para eletro-oxidação de MeOH em catalisadores à base de boretos de níquel/níquel, o álcool reage espontaneamente com sítios ativos de NiOOH . Em altas concentrações, a taxa de consumo do NiOOH pelo substrato supera a taxa de regeneração eletroquímica da fase ativa, prejudicando a manutenção do ciclo redox e resultando na desativação progressiva do catalisador¹⁶⁹.

Após aproximadamente 8 horas de CA, as correntes obtidas para ambas as concentrações se tornam significativamente menores, mantendo valores

relativamente constantes até o final da medida. Ao final das 18 horas, os valores de densidade de corrente observados foram de $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ para a solução contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY e de $1,4 \text{ mA cm}^{-2}$ para $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. A maior atividade observada na menor concentração é consistente com o menor bloqueio dos sítios catalíticos por moléculas de GLY e intermediários adsorvido.

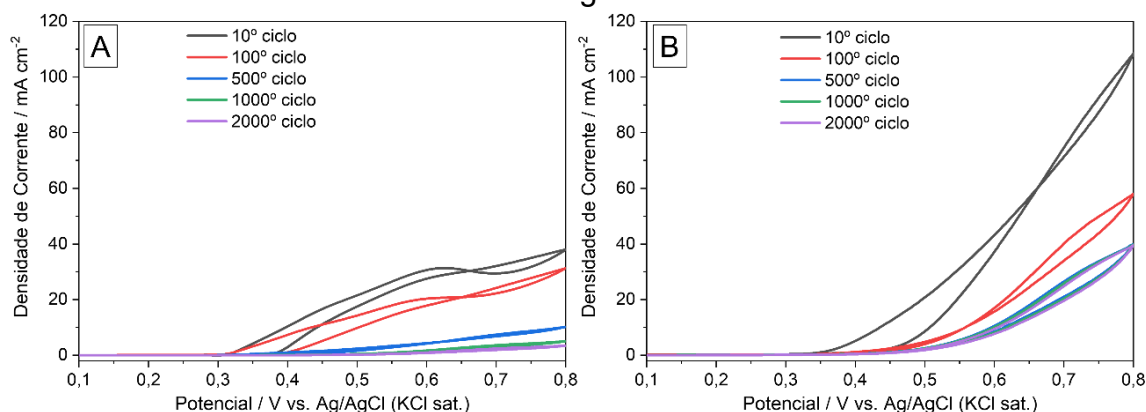
Até o momento, não foram encontrados estudos de CA conduzidos sob condições experimentais semelhantes com complexos de Ni, inviabilizando uma comparação direta da estabilidade obtido nesse trabalho. No entanto, os resultados podem ser contextualizados com dados da literatura para outros materiais à base de Ni. Por exemplo Zhang *et al.* (2025) avaliaram a estabilidade de um Ni-MOF em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e relataram um declínio da densidade de corrente, que passou de $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ para $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$ (redução de 68%) após apenas 1 hora de ensaio¹⁷⁰. Em comparação, o complexo **Ni34** demonstrou uma estabilidade inicial superior nesse mesmo intervalo de tempo. Partindo de uma densidade de corrente próxima de 20 mA cm^{-2} , os valores decaíram para 13 mA cm^{-2} ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY) e $9,8 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY), correspondendo a perdas de apenas 35% e 51%, respectivamente. Em outra abordagem, Brix *et al.* (2021)¹⁷¹ reportaram que boretos de níquel apresentaram redução da densidade de corrente de 20 para $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ao longo de 24 horas, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY em KOH 1 mol L^{-1} , comportamento de desativação semelhante ao observado para o **Ni34**.

A estabilidade da resposta eletroquímica do eletrodo **Ni34** em FTO também foi avaliada por meio de 2000 ciclos de CV em soluções de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo GLY nas concentrações de $0,2$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 29). A densidade de corrente foi determinada a $0,55 \text{ V}$ em cada ciclo, por se tratar de um potencial característico da GOR. Em ambas as concentrações, observa-se um decaimento progressivo da densidade de corrente ao longo das ciclagens, indicando perda gradual da atividade eletrocatalítica. Para a concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a densidade de corrente diminuiu de $23,34 \text{ mA cm}^{-2}$ no 10º ciclo para $13,76 \text{ mA cm}^{-2}$ no 100º ciclo, correspondendo a uma retenção de 59,0%. Para a concentração de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, o decaimento foi mais pronunciado passando de $21,73 \text{ mA cm}^{-2}$ para $9,18 \text{ mA cm}^{-2}$, com retenção de 42,3%.

A perda de atividade observada ao longo da ciclagem pode ser atribuída à atuação de dois mecanismos de desativação. Nos ciclos iniciais, o acúmulo de intermediários adsorvidos contribui para o bloqueio parcial dos sítios catalíticos, conforme discutido nos experimentos de CA. Com o aumento do número de ciclos,

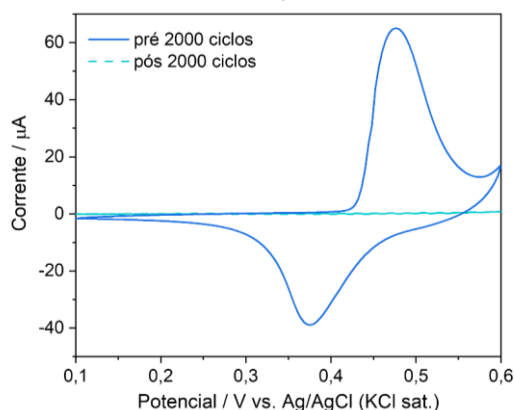
entretanto, processos de degradação do filme do eletrodo passam a contribuir de forma mais significativa para a perda de desempenho.

Figura 29 - Voltamogramas cíclicos do **Ni34** em FTO obtidos a $0,100 \text{ V s}^{-1}$ em solução de KOH 1 mol L^{-1} , contendo diferentes concentrações de GLY: $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (A) e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (B). As linhas correspondem aos ciclos ao longo das 2000 ciclagens.



Para investigar essa hipótese, os eletrodos foram submetidos a CV em solução de KOH puro após a realização dos 2000 ciclos (Figura 30). A ausência de resposta eletroquímica do par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ indica que o decaimento da atividade não decorre exclusivamente do envenenamento dos sítios ativos, mas também do descolamento progressivo do filme catalítico da superfície do FTO durante a ciclagem. Considerando que a janela de potencial empregada inclui a região da OER, é possível que as bolhas de O_2 geradas continuamente na interface eletrodo/filme possam ter causado a total lixiviação do filme ao longo dos ciclos, comprometendo sua integridade mecânica e quantidade de material eletroativo aderido ao substrato.

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo **Ni34** antes (linha azul escuro) e após (linha ciano) 2000 ciclos de VC em solução de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY.



5.3.2 Estudos conduzidos após ativação até 1,1 V

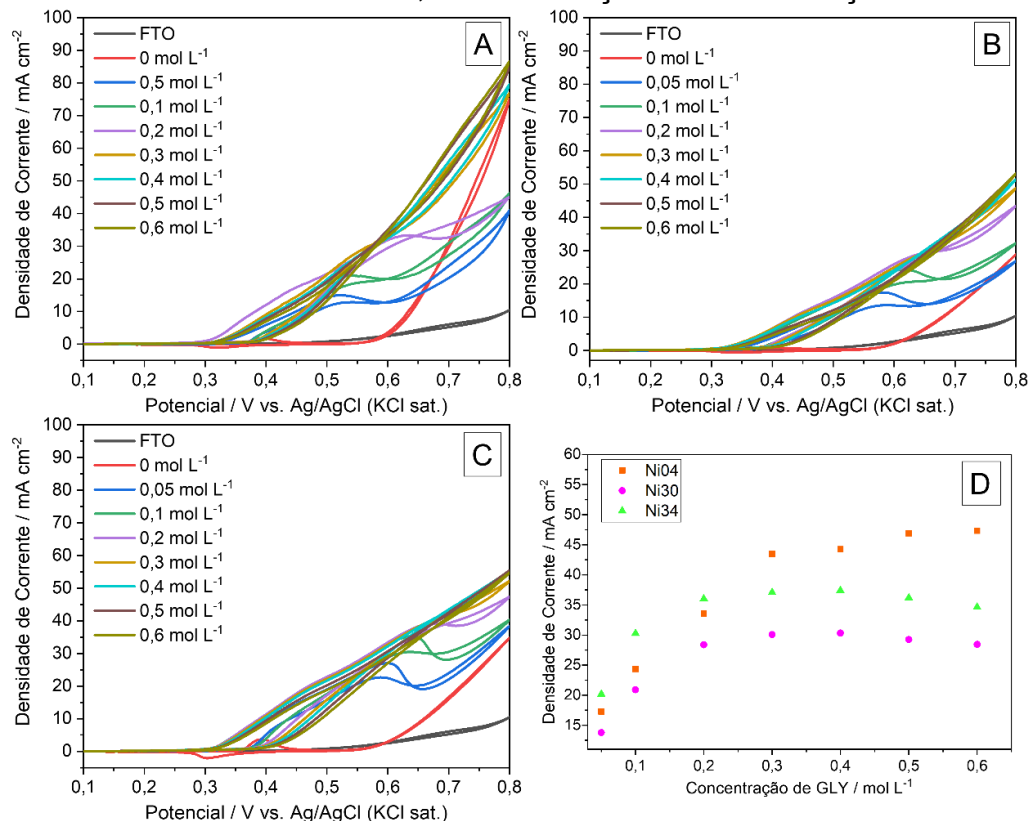
5.3.2.1 *Influência da concentração do glicerol*

Os estudos de eletro-oxidação do GLY, após a etapa de ativação conduzida até 1,1 V, foram realizados em KOH 1 mol L⁻¹. Considerando que a concentração de KOH influencia diretamente a GOR¹⁷², utilizou-se a mesma concentração do eletrólito de suporte utilizada nos estudos da GOR após ativação até 0,6 V (Seção 5.3.1.1), permitindo a comparação direta entre os resultados nas duas condições de ativação. A influência da concentração de GLY sobre a atividade eletrocatalítica dos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** foi avaliada na faixa de 0,05 a 0,6 mol L⁻¹. Os voltamogramas apresentados correspondem ao 10º ciclo, sendo a atividade catalítica comparada pela densidade de corrente medida em 0,55 V, potencial escolhido por se situar na região característica da GOR com mínima contribuição da OER.

A Figura 31 (A-C) mostra que o perfil voltamétrico dos três complexos é fortemente dependente da concentração do GLY. Em concentrações abaixo de 0,4 mol L⁻¹, os voltamogramas exibem um pico de oxidação definido, característico do mecanismo dual do tipo LH/ER. Com o aumento da concentração de GLY, esse pico evolui para um platô de corrente, indicando a transição para um regime predominantemente ER em decorrência da maior disponibilidade de moléculas de GLY na interface entre eletrodo e eletrólito.

A comparação de densidade de corrente no potencial de 0,55 V para os três materiais é apresentada na Figura 31D. Após a normalização das correntes pela ECSA, de modo a considerar a quantidade de Ni eletroativo presente em cada eletrodo, observa-se que os três complexos apresentam atividades específicas distintas, com diferenças que se tornam mais pronunciadas em potenciais superiores a 0,6 V. Entre eles, o **Ni04** apresenta maior contribuição da OER enquanto os eletrodos contendo **Ni30** e **Ni34** exibem perfis semelhantes entre si, com uma menor corrente em potenciais mais elevados, indicando menor interferência desta reação. Esse comportamento sugere que a ausência de cadeias alcóxila no fragmento do diamínico do ligante do **Ni04** deixa os sítios ativos mais expostos, favorecendo ocorrência simultânea da OER e GOR.

Figura 31 - Influência da concentração de GLY na resposta eletrocatalítica dos complexos **Ni04** (A), **Ni30** (B) e **Ni34** (C) em solução de KOH 1 mol L⁻¹. (A) Voltamogramas cíclicos (10º ciclo) em diferentes concentrações de GLY (0,100 V s⁻¹), sendo a linha cinza referente ao substrato de FTO sem catalisador. (D) Densidade de corrente em 0,55 V em função da concentração de GLY.



Em concentrações elevadas de GLY, o **Ni04** apresentou as maiores densidades de corrente normalizadas pela ECSA, atingindo, em 0,55V, o valor máximo (43 mA cm⁻²) a partir de 0,3 mol L⁻¹. Embora esse resultado seja, à primeira vista, inesperado, uma vez que o **Ni04** apresenta a menor ECSA média da série ($0,71 \pm 0,55 \times 10^{-2}$ cm²), esse comportamento pode ser compreendido pela combinação de fatores estruturais e cinéticos. A organização estrutural do filme, embora limite o empacotamento das espécies eletroativas e resulte em menor área eletroativa, também pode favorecer uma menor cobertura superficial ($\Gamma_m = 1,34 \times 10^{-9}$ mol cm⁻²), reduzindo o bloqueio dos sítios catalíticos por intermediários adsorvidos e podendo preservar uma maior fração de sítios disponíveis para a reação. Além disso, sua elevada constante de transferência de elétrons ($k_s = 3,86$ s⁻¹) favorece a rápida regeneração do par redox Ni(OH)₂/NiOOH, contribuindo para a manutenção da atividade catalítica mesmo sob elevadas taxas de consumo do substrato. No entanto,

é importante observar que a maior contribuição da OER em potenciais elevados também pode contribuir para um aumento aparente na densidade de corrente.

Em contraste, o **Ni34** apresentou maior ECSA média da série ($(3,31 \pm 1,58) \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) e maior valor de cobertura superficial ($\Gamma_m = 3,7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$), indicando maior densidade de espécies eletroativas na superfície do eletrodo. No entanto, essa maior cobertura também pode favorecer o acúmulo de intermediários adsorvidos, promovendo o bloqueio progressivo dos sítios catalíticos e contribuindo para a saturação de corrente observada a partir de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (35 mA cm^{-2}). Esse comportamento pode ser intensificado pela presença de cadeias alcóxila longas em ambos os fragmentos do ligante, que aumentam o impedimento estérico ao redor do centro metálico e restringem progressivamente o acesso das moléculas de GLY aos sítios ativos. Efeito semelhante foi relatado por Wang *et al.* (2015)¹³¹, que observaram menor atividade para eletro-oxidação em complexos contendo substituintes mais volumosos, em comparação com seus análogos menos substituídos.

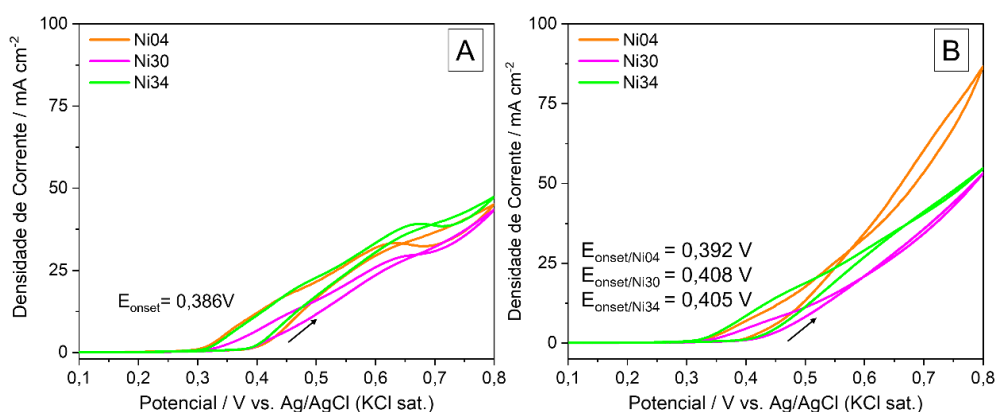
O **Ni30**, apesar de apresentar ECSA média intermediária ($(1,52 \pm 1,27) \times 10^{-2} \text{ cm}^2$), registrou as menores densidades de corrente em toda a faixa de concentração avaliada, atingindo um máximo de 30 mA cm^{-2} em $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. Esse valor é aproximadamente 31,5% inferior ao obtido para o **Ni04** e 19% inferior ao observado para o **Ni34** na mesma concentração. Esse desempenho inferior pode ser associado, principalmente, a limitações cinéticas, uma vez que o **Ni30** apresentou a menor constante de transferência de elétrons da série ($k_s = 0,72 \text{ s}^{-1}$), sugerindo uma regeneração menos eficiente das espécies ativas NiOOH. Conforme amplamente estabelecido na literatura¹⁷³, a eletro-oxidação de álcoois sobre eletrodos a base de níquel depende da constante regeneração do par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$, que atua como mediador da transferência de elétrons durante a reação. Dessa forma, uma menor velocidade de regeneração do NiOOH reduz a disponibilidade das espécies ativas, comprometendo a eficiência do processo eletrocatalítico e limitando a atividade do eletrodo.

Essas diferenças entre os complexos tornam-se ainda mais evidentes pela análise do E_{onset} em cada concentração de GLY. Em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, Figura 32A, o E_{onset} foi praticamente idêntico para os três materiais ($\approx 0,386 \text{ V}$), indicando que, nesse regime de concentração, as variações estruturais dos ligantes não exerceram influência significativa sobre a termodinâmica de início da reação. Nessa condição, o sistema opera em um regime próximo ao modelo clássico da EDL, em que a

quantidade de moléculas de GLY e íons HO^- que chegam até a superfície é suficiente para sustentar a reação sem limitações significativas de transporte de massa ou bloqueio superficial. Desse modo, o E_{onset} da reação é governado predominantemente pelas propriedades intrínsecas do sistema $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, resultando em valores semelhantes de E_{onset} para os três materiais¹⁷⁴.

Em $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, Figura 32B, cada material apresentou um E_{onset} distinto, seguindo a ordem **Ni30** > **Ni34** > **Ni04**. Assim, o **Ni04** requer a menor energia para iniciar a reação nessa concentração, o que é consistente com sua maior atividade em altas concentrações de GLY, discutida anteriormente. Essa deslocamento do E_{onset} para valores mais anódicos com o aumento da concentração do substrato é um fenômeno esperado na eletro-oxidação de álcoois^{110,175}.

Figura 32 - Voltamogramas cíclicos (10º ciclo) dos complexos **Ni04** (linha laranja), **Ni30** (linha rosa) e **Ni34** (linha verde) sobre FTO, obtidos a $0,100 \text{ V s}^{-1}$ em $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de (A) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e (B) $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY.



Esse comportamento é regido pela transição do sistema para um regime não clássico da EDL, no qual os efeitos estéricos das moléculas passam a influenciar significativamente a interface. Nessas condições, o excesso de GLY e o forte acúmulo de intermediários de reação na região do plano interno de Helmholtz gera uma barreira física que dificulta tanto a adsorção de novos reagentes quanto a liberação dos produtos, exigindo potenciais mais positivos para forçar o início da oxidação¹⁷⁴.

Sob condições de elevada cobertura superficial, as diferenças estruturais entre os complexos se tornam determinantes. Cabe ressaltar que, após a etapa de ativação eletroquímica, os complexos sofrem hidrólise para formar as espécies cataliticamente ativas de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$. No entanto, o ligante orgânico não é necessariamente eliminado do sistema, podendo permanecer presente na superfície

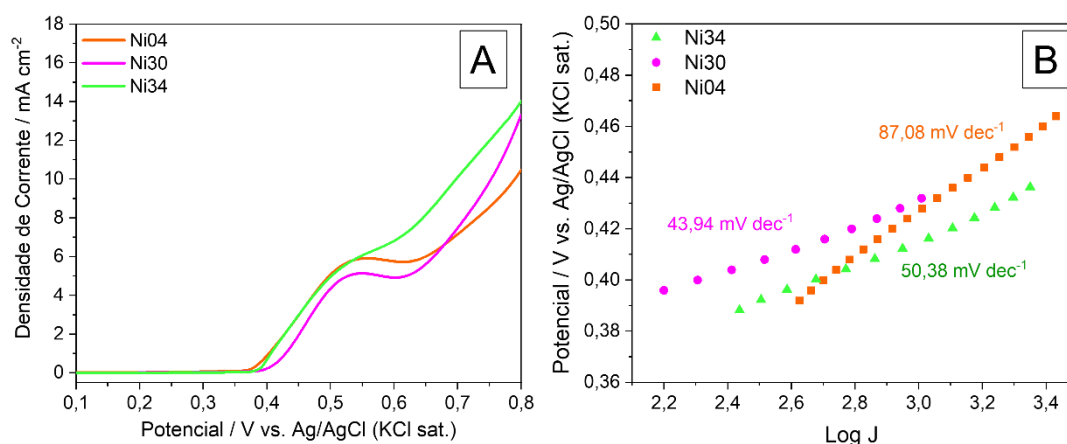
do eletrodo e, conseqüentemente, sua estrutura afetar diretamente o ambiente reacional. A quantidade e a distribuição das cadeias alcoxila nos ligantes, bem como a fração orgânica ao redor dos centros metálicos, aparentemente rege a energia de interação entre a superfície catalítica e os intermediários na camada interna da EDL¹⁷⁴. O complexo **Ni04**, por apresentar cadeias alcoxila apenas no fragmento salicilaldeído, proporciona um ambiente orgânico menos volumoso ao redor dos sítios de Ni(OH)₂ em comparação aos demais complexos. Essa característica pode favorecer o acesso do substrato e reduzir o bloqueio superficial por intermediários adsorvidos, resultando no menor E_{onset} da série em 0,6 mol L⁻¹. O **Ni30** apresentou o maior E_{onset} , indicando maior sensibilidade às limitações impostas pela elevada cobertura superficial. Além dos efeitos interfaciais, sua menor cinética de transferência de elétrons ($k_s = 0,72 \text{ s}^{-1}$) provavelmente limita a regeneração das espécies NiOOH. Assim, em altas concentrações de GLY, quando a demanda por sítios catalíticos é maior, o material requer sobrepotenciais mais elevados para manter a reação. O **Ni34**, apresentou comportamento intermediário, tanto em relação ao E_{onset} quanto à k_s . A presença de cadeias alcoxila em ambos os fragmentos do ligante impõe um maior impedimento estérico ao acesso do substrato. Entretanto, sua cinética de transferência eletrônica mais favorável em relação ao **Ni30** atenua parcialmente esse efeito, resultando em um desempenho intermediário entre os três complexos.

A análise de Tafel foi empregada para comparar a cinética da GOR nos eletrodos modificados (Figura 33A). As curvas de Tafel foram construídas a partir dos dados de voltametria linear, utilizando a região de controle cinético¹⁷⁶, na qual foi realizado o ajuste linear da curva E versus $\log J$. Os intervalos de potencial utilizados corresponderam a 0,391-0,437 V para o **Ni04**, 0,395-0,432 V para o **Ni30** e 0,388-0,436 V para o **Ni34**. A inclinação de Tafel, expressa em mV dec⁻¹, corresponde ao incremento do potencial necessário para aumentar a densidade de corrente em uma ordem de grandeza (10 vezes), constituindo um importante parâmetro para a avaliação da cinética da reação¹⁷⁷. Assim, menores valores de inclinação indicam que pequenos incrementos de potencial são suficientes para promover aumentos expressivos de densidade de corrente, refletindo cinética eletroquímica mais favorável^{178,179}.

As inclinações de Tafel obtidas foram de 87, 44 e 50 mV dec⁻¹ para os complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34**, respectivamente (Figura 33B). Os menores valores observados para os complexos **Ni30** e **Ni34** indicam um comportamento cinético mais

favorável para a GOR uma vez que menores sobretensões são necessárias para promover o aumento da densidade de corrente. Este desempenho superior pode estar relacionado ao efeito das cadeias presentes no fragmento diamínico do ligante sobre os centros metálicos, em que a matriz orgânica residual parece criar um ambiente que favorece a transferência eletrônica, influenciando favoravelmente a cinética da reação em comparação ao **Ni04**.

Figura 33 – Avaliação cinética da GOR para os complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** suportados em FTO: (A) Voltamogramas lineares obtidos a $0,005 \text{ V s}^{-1}$ em KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de GLY e (B) Correspondentes curvas de Tafel. Ajuste linear na região de controle cinético entre 0,38 e 0,49 V.



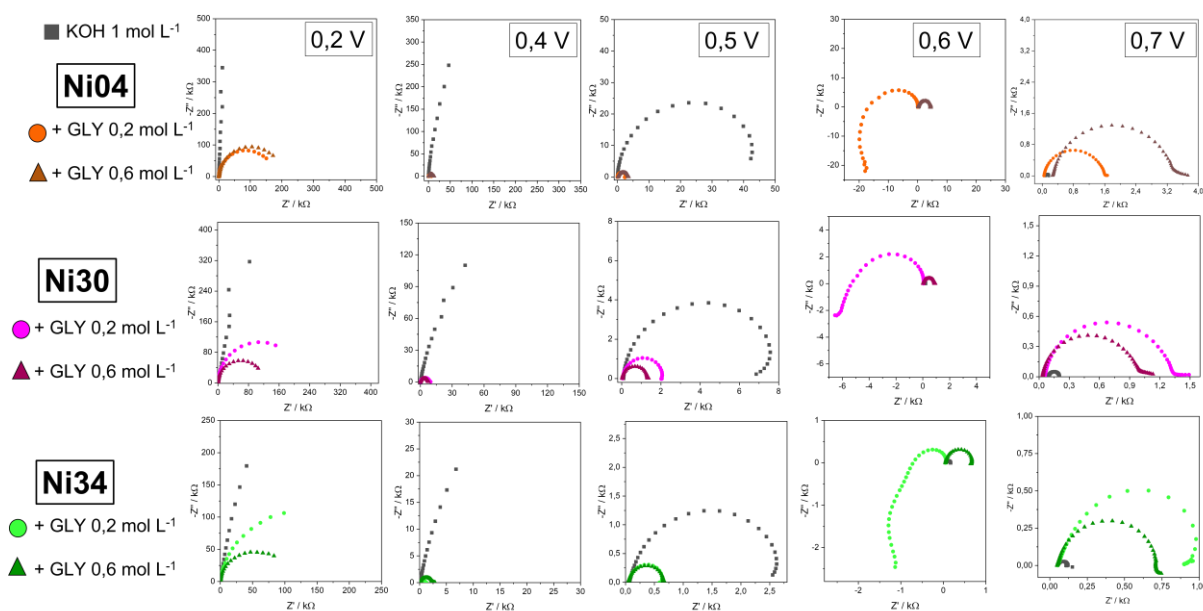
Entretanto, devido ao caráter multieletrônico e multietapas da GOR, as inclinações de Tafel devem ser interpretadas de forma qualitativa, sendo mais adequados para comparações relativas entre os materiais do que para a identificação do mecanismo reacional ou da etapa determinante da velocidade. Além disso, fatores como limitações de transporte de massa, cobertura superficial por intermediários adsorvidos e modificações estruturais do catalisador durante a reação podem influenciar os valores obtidos¹⁷⁷.

5.3.2.2 Impedância eletroquímica

Os experimentos de EIS foram realizados nos mesmos potenciais empregados nos estudos após ativação até 0,6 V (Seção 5.3.1.2), com o objetivo de acompanhar as mudanças nos processos interfaciais durante a GOR. Conforme discutido anteriormente, são apresentados apenas os espectros obtidos em 0,2, 0,4,

0,5, 0,6 e 0,7, por representarem as principais transições no comportamento eletroquímico do sistema. Os diagramas de Nyquist obtidos para os complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** em solução de KOH 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença de GLY nas concentrações de 0,2 e 0,6 mol L⁻¹, são apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes potenciais para os complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** sobre FTO em solução de KOH 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de GLY (0,2 e 0,6 mol L⁻¹).



De modo geral, os perfis dos diagramas foram muito semelhantes ao já observados para o **Ni34** quando ativado em uma faixa de potencial inferior onde a evolução dos diagramas evidencia a transição de um comportamento predominantemente capacitivo, observado em baixos potenciais, para um regime em que os processos de transferência de carga associados à GOR e a adsorção de intermediários reacionais passam a controlar a resposta eletroquímica. As alterações no formato e nas dimensões dos diagramas refletem a evolução do estado superficial do eletrodo ao longo da polarização anódica, permitindo avaliar a influência da concentração de GLY e da natureza dos ligantes sobre a cinética da reação.

Em 0,2 V, potencial inferior ao E_{onset} da GOR, os espectros de impedância exibem perfis distintos em função do meio. Conforme discutido na Seção 5.3.1.2, a ausência do GLY no eletrólito indica uma resposta predominantemente capacitiva, caracterizada por um comportamento quase linear de alta inclinação. Com a adição do GLY o diagrama começa a formar um semicírculo, porém não completamente

fechado indicando que a interface eletrodo/eletrólito está sendo modificada pela adsorção de moléculas de GLY.

Em 0,4 V, próximo ao E_{onset} da reação, observa-se uma redução do diâmetro do semicírculo, indicando diminuição da R_{ct} em decorrência do início da formação das espécies NiOOH, responsáveis pela ativação da GOR.

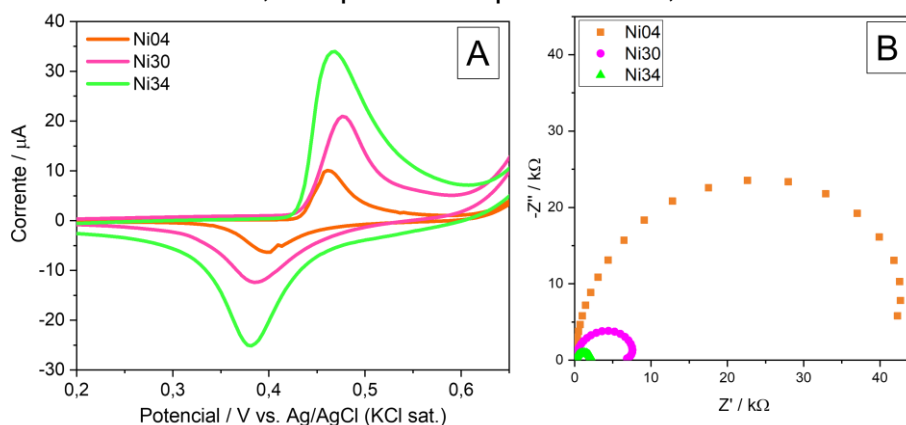
Em 0,6 V, potencial situado na região de maior atividade catalítica, o comportamento passa a depender da concentração de GLY. Na presença de 0,2 mol L⁻¹, os espectros apresentam um arco pseudo-indutivo em baixas frequências, característico de processos de adsorção e dessorção de intermediários na superfície do eletrodo. Em contraste, na presença de 0,6 mol L⁻¹ de GLY esse arco, observado no segundo e terceiro quadrante, não é observado, sugerindo que, em concentrações mais elevadas do substrato, a superfície encontra-se amplamente recoberta por espécies adsorvidas, reduzindo a contribuição dos processos de adsorção/dessorção para a resposta de impedância. Esse comportamento é coerente com a predominância do mecanismo ER proposta a partir da análise voltamétrica.

Em 0,7 V, observa-se uma redução adicional da impedância total, consistente com o aumento da atividade catalítica em potenciais mais positivos e com o início da contribuição da OER.

Tradicionalmente, os diagramas de Nyquist são empregados para determinar e comparar a R_{ct} entre diferentes eletrocatalisadores. No entanto, como as diferenças estruturais dos ligantes dos complexos resultam em filmes com diferentes quantidades de Ni ativo, a R_{ct} passa a refletir não apenas a cinética da reação, mas também a área eletroativa disponível. Dessa forma, por se tratar de um parâmetro de natureza extensiva, a comparação direta desses valores pode induzir a erros de interpretação sobre a atividade intrínseca.

A Figura 35 ilustra essa limitação ao correlacionar os diagramas de Nyquist obtidos a 0,5 V em 1 mol L⁻¹ de KOH com a quantidade de Ni eletroativo presente em cada filme. Observa-se que o complexo **Ni34**, que apresenta a maior ECSA, também exibe a menor Z. Esse resultado demonstra que a quantidade de Ni impacta diretamente a resposta da resistência, inviabilizando a comparação quantitativa da impedância absoluta entre os diferentes complexos. Esse comportamento reforça a necessidade de normalizar os parâmetros eletroquímicos pela quantidade de Ni eletroativo quando o objetivo é comparar as propriedades intrínsecas dos catalisadores.

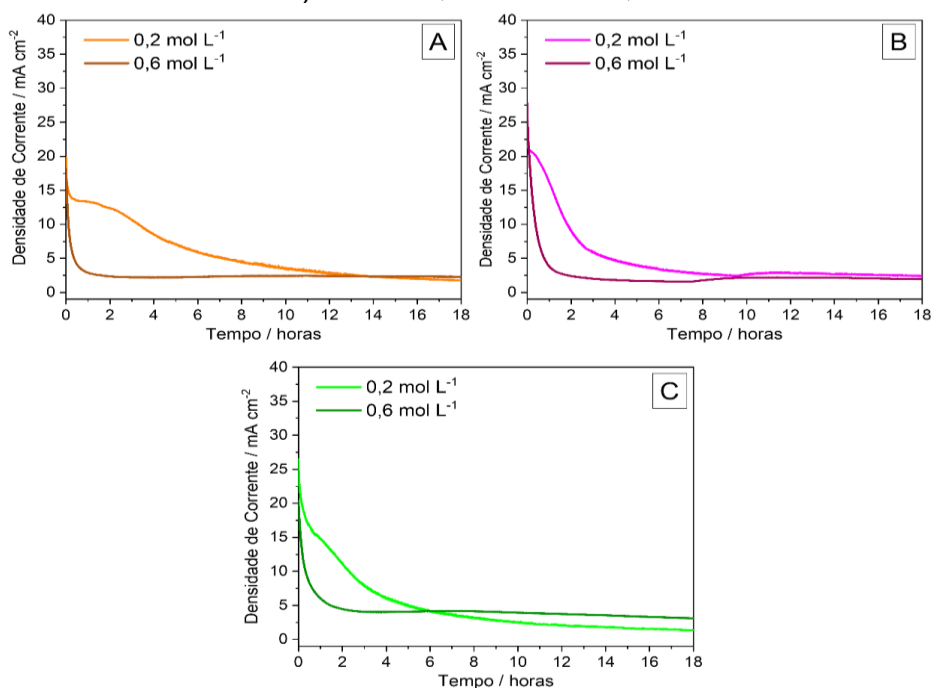
Figura 35 - Correlação entre o grau de ativação e a resposta de impedância dos eletrodos modificados com os complexos **Ni04** (linha laranja), **Ni30** (linha rosa) e **Ni34** (linha verde) sobre FTO. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos na etapa de ativação a $0,100 \text{ V s}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (B) Diagramas de Nyquist em KOH 1 mol L^{-1} , sob potencial aplicado de $0,5 \text{ V}$.



5.3.2.3 Estudos de estabilidade (CA e 2000 ciclos)

A estabilidade eletrocatalítica dos eletrodos modificados com os complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** foi avaliada por CA, monitorando-se a densidade de corrente em função do tempo durante 18 horas sob potencial fixo de $0,55 \text{ V}$ (Figura 36).

Figura 36 - Cronoamperogramas obtidos para o **Ni04** (A), **Ni30** (B) e **Ni34** (C) em FTO sob um potencial aplicado de $0,55 \text{ V}$ durante 18 horas. Em meio alcalino (KOH 1 mol L^{-1}) e GLY $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$.



O comportamento geral é consistente com os estudos para o **Ni34**, após ativação até 0,6 V (Seção 5.3.1.3). Para os três materiais, observa-se, um decaimento da corrente, atribuído à rápida oxidação das moléculas de GLY acumuladas na interface eletrodo/eletrólito¹⁶⁸. À medida que a eletrólise prossegue, o decaimento da corrente torna-se mais gradual, indicando que a reação passa a ser predominantemente controlada pelo transporte de massa das espécies do seio da solução para a superfície do eletrodo^{52,168}.

A influência da concentração de GLY sobre a estabilidade eletrocatalítica também foi observada para os três complexos. Na presença de 0,2 mol L⁻¹ de GLY, o decaimento da corrente é menos pronunciado, consistente com o menor acúmulo de intermediários adsorvidos e favorecendo uma contribuição mais sustentada do mecanismo LH. Em contrapartida, em 0,6 mol L⁻¹ de GLY, o decaimento inicial é mais acentuado, sugerindo saturação rápida da superfície por moléculas de GLY e intermediários adsorvidos, bloqueando os sítios ativos de NiOOH. Esse comportamento é coerente com o desaparecimento do arco pseudo-indutivo nos espectros de EIS nessa concentração e com a substituição do pico de oxidação por um platô de corrente nos voltamogramas, evidenciando a predominância do mecanismo ER.

A estabilidade eletrocatalítica dos filmes sob ciclagem prolongada foi avaliada por meio de 2000 ciclos de CV em KOH 1,0 mol L⁻¹ contendo GLY a 0,2 e 0,6 mol L⁻¹ (Figura 37). A estabilidade foi quantificada pela retenção de corrente no potencial de 0,55 V, determinada pela comparação entre o 10º e o 100º ciclo, bem como entre o 10º e o 2000º ciclo. Os valores de retenção de corrente correspondentes são apresentados na Tabela 3.

Em 0,2 mol L⁻¹ de GLY (Figura 37A, C e E), os três materiais desativaram de forma semelhante, com retenções de corrente de 54,8% (**Ni04**), 51,8% (**Ni30**) e 55,4% (**Ni34**). Este padrão indica que, nessa condição, a estabilidade eletrocatalítica é pouco influenciada pela natureza do ligante, apontando para um mecanismo de desativação comum aos três sistemas. Dentre os fatores contribuintes, destaca-se a possibilidade de descolamento do filme catalítico, conforme discutido anteriormente.

Em 0,6 mol L⁻¹ de GLY (Figura 37B, D e F), o comportamento dos materiais passou a ser significativamente diferente. Os complexos **Ni04** e **Ni30**, apresentaram retenções de corrente de apenas 26,8% e 29,0%, respectivamente, enquanto o **Ni34** manteve 59,8% da corrente inicial, valor próximo ao observado em 0,2 mol L⁻¹ de GLY.

Esse resultado evidencia maior estabilidade eletrocatalítica do **Ni34** em altas concentrações de substrato, nas quais a formação e o acúmulo de intermediários adsorvidos tendem a ser mais intensos. Esse comportamento sugere que a presença de cadeias alcóxila volumosas em ambos os fragmentos do ligante pode conferir maior tolerância ao bloqueio dos sítios catalíticos por intermediários adsorvidos. Além disso, as modificações estruturais podem favorecer a formação de um filme mais aderente à superfície do FTO, tornando-o mais resistente ao descolamento provocado pelas bolhas de O_2 liberadas durante a OER ao longo da ciclagem prolongada.

Figura 37 - Voltamogramas cíclicos do **Ni04** (A, B), **Ni30** (C, D) e **Ni34** (E, F) em FTO obtidos a $0,100\text{ V s}^{-1}$ em solução de KOH 1 mol L^{-1} e GLY $0,2\text{ mol L}^{-1}$ (A, C e E) e $0,6\text{ mol L}^{-1}$ (B, D e F). As linhas correspondem aos ciclos ao longo das 2000 ciclagens.

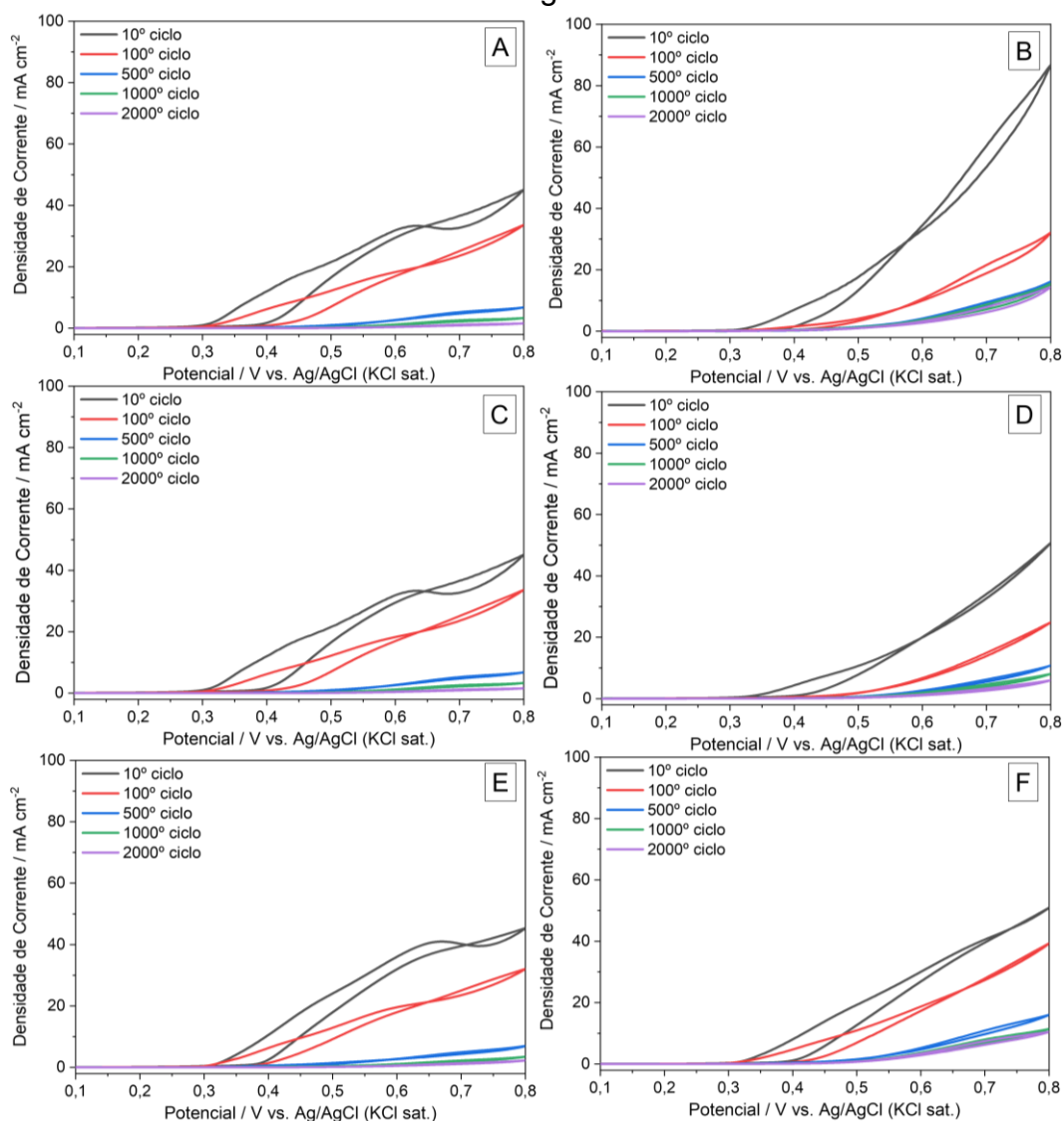


Tabela 3 - Retenção de corrente dos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34**, determinada no potencial de 0,55 V entre o 10º e o 100º ciclo e entre o 10º e o 2000º ciclo, em solução de KOH 1 mol L⁻¹ contendo GLY 0,2 e 0,6 mol L⁻¹.

Intervalo de ciclos	[GLY] / mol L ⁻¹	Retenção de corrente (%)		
		Ni04	Ni30	Ni34
10º - 100º	0,2	54,8	51,8	55,4
	0,6	26,8	29,0	59,8
10º - 2000º	0,2	0,86	1,06	1,21
	0,6	7,84	5,34	9,10

Após 2000 ciclos, os três materiais apresentaram uma perda de atividade eletrocatalítica, evidenciada pelos baixos valores de retenções de corrente. Em 0,2 mol L⁻¹ de GLY, a retenção foi inferior a 1,21% para todos os complexos, enquanto, em 0,6 mol L⁻¹, os valores permaneceram abaixo de 9,10%. Apesar da expressiva perda de atividade ao longo da ciclagem, as correntes permaneceram mais elevadas na presença de 0,6 mol L⁻¹ de GLY, indicando que o aumento da concentração de substrato é capaz de sustentar correntes mais altas mesmo após a expressiva perda de atividade dos filmes.

Testes pontuais de ciclagem em KOH 1 mol L⁻¹ puro, realizados após o ensaio de estabilidade revelaram a completa ausência do sinal redox Ni²⁺/Ni³⁺. Isso demonstra que a queda de corrente está ligada ao descolamento progressivo do filme catalítico da superfície do FTO, impulsionado pela formação de bolhas de O₂ em altos potenciais (OER), e não apenas ao envenenamento dos sítios ativos.

5.4 ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL

O desempenho eletrocatalítico dos eletrodos modificados foi avaliado frente à eletro-oxidação do metanol e do etanol, álcoois de estrutura mais simples que o glicerol e amplamente estudados na literatura. O objetivo dessa análise foi comparar o efeito da estrutura molecular e da concentração do substrato sobre a atividade catalítica desses álcoois em meio alcalino.

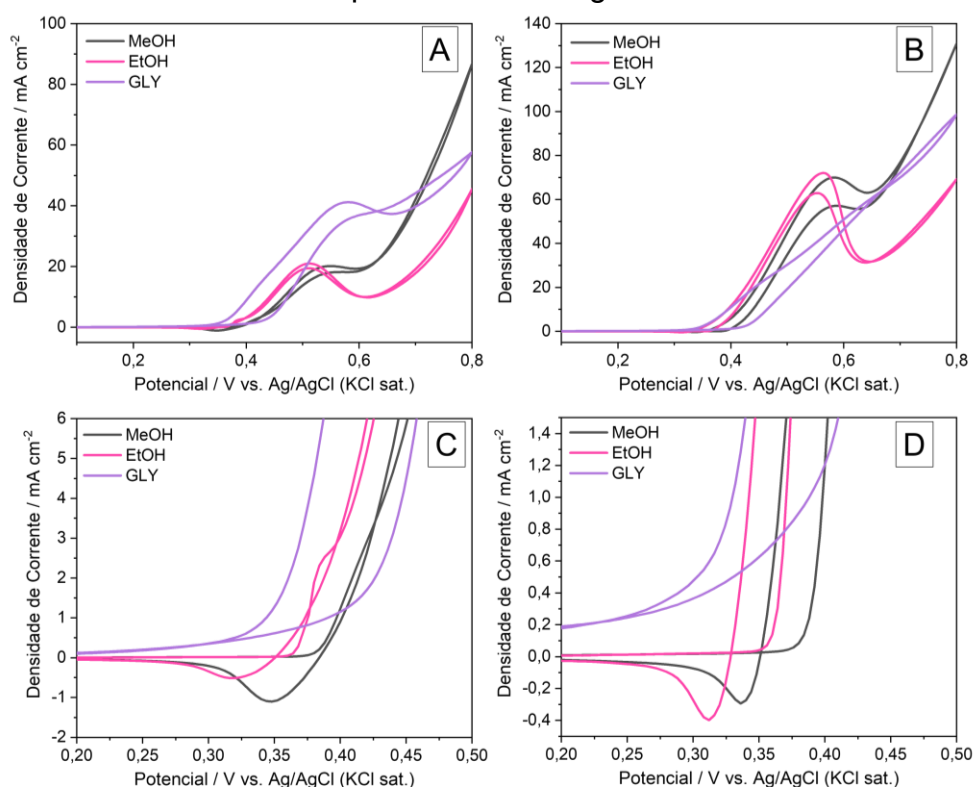
Em sistemas eletroquímicos baseados em eletrocatalisadores metálicos, a reatividade de álcoois está relacionada tanto com o número de grupos hidroxila presentes na molécula quanto a sua disposição estrutural, sendo também influenciada

pela labilidade dos átomos de H ligados a carbonos centrais ou adjacentes a grupos OH¹⁸⁰. Nesse contexto, o GLY, por reunir três grupos hidroxila vicinais em uma cadeia curta, reúne características estruturais que favorecem sua maior reatividade em comparação com os álcoois de menor funcionalização molecular¹³⁶.

5.4.1 Estudos conduzidos após ativação até 0,6 V

A comparação da atividade eletrocatalítica entre os diferentes álcoois revela que o GLY apresenta um comportamento diferenciado em função da concentração quando comparado ao MeOH e ao EtOH. Na concentração de 0,2 mol L⁻¹ (Figura 38A), o GLY exibe as maiores densidades de corrente entre os substratos avaliados. Entretanto, ao elevar a concentração para 0,6 mol L⁻¹ (Figura 38B), observa-se um comportamento diferentes entre os álcoois estudados.

Figura 38 - Voltamogramas cíclicos (10º ciclo) do **Ni34** em FTO obtidos a 0,100 V s⁻¹ em KOH 1 mol L⁻¹, comparando a eletro-oxidação de MeOH (linha cinza), EtOH (linha rosa) e GLY (linha roxa) nas concentrações de 0,2 mol L⁻¹ (A) e 0,6 mol L⁻¹ (B). Em (C) e (D) são apresentadas as ampliações da região de 0,2 a 0,5 V dos respectivos voltamogramas.



Enquanto as correntes para MeOH e EtOH continuam a crescer, o GLY atinge um limite de saturação. Esse comportamento sugere que, para o GLY, o aumento da concentração leva ao bloqueio progressivo dos sítios ativos da superfície, associado à forte adsorção de intermediários reacionais e à elevada quantidade de espécies formadas durante a oxidação. Somado a isso, a maior complexidade estrutural da molécula pode dificultar a difusão das moléculas no meio reacional limitando a renovação da superfície do eletrodo. Em contraste, os álcoois de cadeia menor, devido ao menor impedimento estérico e à maior simplicidade molecular, ainda não atingem condições de saturação nessa faixa de concentração estudada⁹⁰.

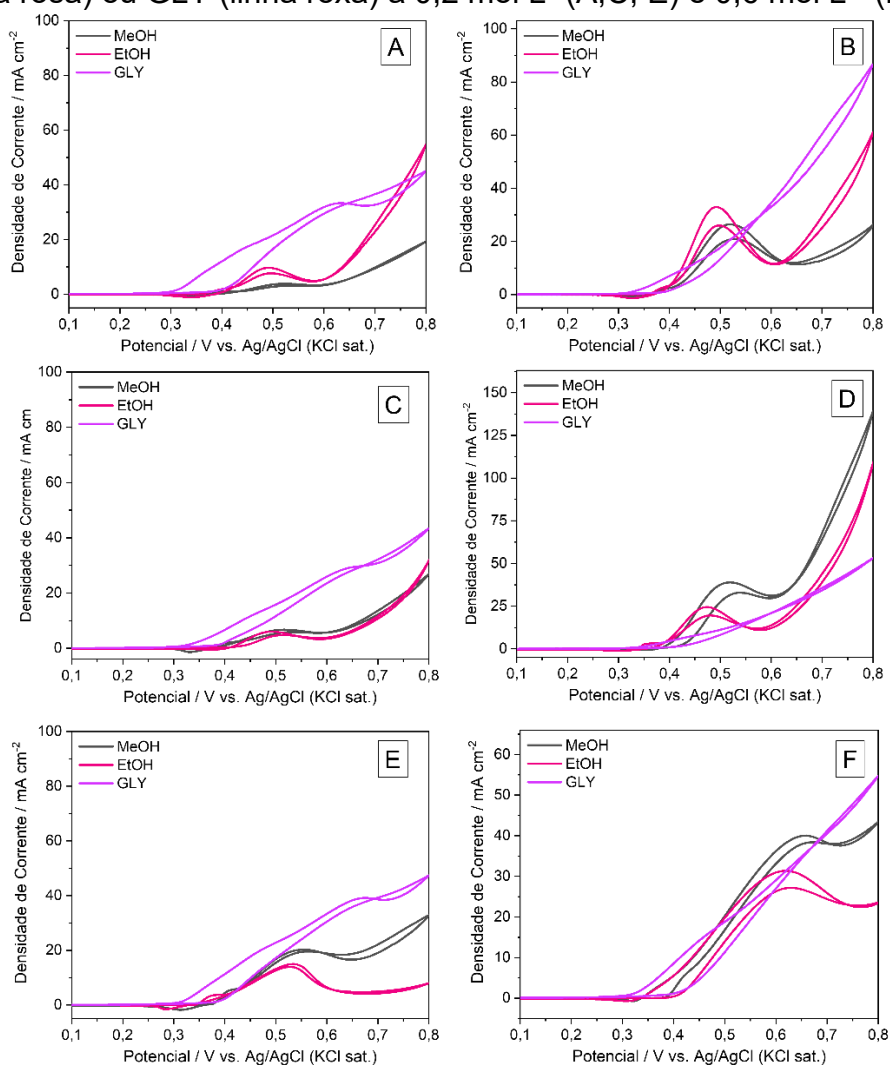
Diferentemente do observado para o GLY, cujos voltamogramas praticamente não apresentam o pico catódico referente à redução do par $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, as curvas registradas na presença de MeOH e EtOH exibem essa resposta eletroquímica de forma bem definida, conforme evidenciado na ampliação dos voltamogramas na Figura 38C e Figura 38D. Esse comportamento pode ser interpretado por meio de duas hipóteses complementares. A primeira sugere que a oxidação de MeOH e EtOH promove menor bloqueio estérico e menor acúmulo de intermediários adsorvidos do que a oxidação do GLY. Como consequência a geração do par redox $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ torna-se mais eficiente e uma fração significativa das espécies NiOOH permanece disponível na superfície ao final da varredura anódica, podendo ser reduzida eletroquimicamente durante a varredura reversa, em concordância com o mecanismo proposto por Fleischmann. A segunda hipótese, aponta para uma contribuição do mecanismo de transferência direta, análogo ao proposto por El-Shafei (1999)⁹⁰ para a oxidação de álcoois em eletrodos de níquel. Nesse cenário, as moléculas do álcool adsorvem-se sobre os sítios $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e são oxidadas simultaneamente, formando o NiOOH . Como, por essa via, a espécie NiOOH é gerada como um produto na superfície do eletrodo, ela fica disponível para ser eletroquimicamente reduzido durante a varredura de volta¹⁵⁸.

5.4.2 Estudos conduzidos após ativação até 1,1 V

A ativação em potenciais mais elevados permitiu comparar o desempenho eletrocatalítico dos três complexos frente à eletro-oxidação do MeOH, EtOH e GLY. Essa comparação revelou que a reatividade dos substratos é dependente não apenas da estrutura molecular e concentração dos álcoois, mas também das características

estruturais dos filmes catalíticos (Figura 39). Na concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ o GLY apresentou as maiores densidades de corrente para os três complexos, em concordância com a resposta do complexo **Ni34** ativado em potenciais menores (Seção 5.4.1). Esse comportamento era esperado devido à elevada funcionalização da molécula, que contém três grupos hidroxila vicinais, favorecendo sua interação com as espécies NiOOH e oferecendo maior número de etapas de oxidação em comparação ao MeOH e EtOH.

Figura 39 - Voltamogramas cíclicos do **Ni04** (A, B), **Ni30** (C,D) e **Ni34** (E,F) em FTO obtidos a $0,100 \text{ V s}^{-1}$ em solução de KOH 1 mol L^{-1} com MeOH (linha cinza) ou EtOH (linha rosa) ou GLY (linha roxa) a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (A,C, E) e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (B, D, F)



Em contrapartida, a seletividade entre MeOH e EtOH nessa concentração mostrou-se dependente da natureza do ligante, evidenciando que modificações estruturais no filme influenciam a acessibilidade aos sítios catalíticos. No **Ni04**, cuja

estrutura apresenta menor impedimento estérico ao redor dos centros ativos, o EtOH exibe maior atividade que o MeOH, sugerindo que a superfície acomoda de forma eficiente moléculas mais volumosas. Já no **Ni34**, as cadeias orgânicas presentes no ligante torna o ambiente ao redor do sítio ativo mais restritivo, restringindo o acesso de moléculas mais volumosas e favorecendo a oxidação do MeOH.

Ao aumentar a concentração para $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, observa-se uma inversão no comportamento eletrocatalítico dos substratos. O GLY passa a apresentar as menores densidades de corrente para os três complexos, enquanto MeOH e EtOH mantêm o aumento da atividade eletrocatalítica. Esse comportamento é coerente com o regime de saturação previamente identificado por voltametria e cronoamperometria, no qual a oxidação do GLY é progressivamente limitada pelo acúmulo de intermediários adsorvidos e consequente bloqueio dos sítios ativos de NiOOH. A maior complexidade estrutural do GLY e o elevado número de etapas envolvidas em sua oxidação favorecem esse comportamento em elevadas concentrações. Em contraste, o MeOH e EtOH, por seu menor impedimento estérico e mecanismo de oxidação menos complexo, ainda não atingem o regime de saturação nessa faixa de concentração, permitindo que a densidade de corrente continue aumentando com a concentração do substrato.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou que a estrutura molecular dos complexos de Ni(II)-salophen com cadeias dodeciloxila em diferentes posições na estrutura do ligante exerce papel determinante como pré-catalisador, controlando sua transformação durante a ativação eletroquímica, a formação das espécies cataliticamente ativas de $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e, conseqüentemente, o desempenho frente à GOR em meio alcalino. De forma geral, os resultados permitiram estabelecer relações entre a arquitetura molecular dos ligantes, a formação do filme catalítico, a natureza das espécies ativas e os fatores que governam a atividade, o mecanismo e a estabilidade do sistema.

Os estudos eletroquímicos em meio orgânico evidenciaram diferenças nos potenciais redox associadas ao efeito doador das cadeias alcóxila sobre a densidade eletrônica do centro metálico. O aumento do número de grupos dodeciloxila deslocou os potenciais redox para valores menos positivos, indicando o efeito doador desses substituintes sobre o íon Ni(II). O complexo **Ni34**, funcionalizado em ambos os fragmentos do ligante, exibiu o menor potencial de oxidação da série, comportamento consistente com o maior efeito doador indutivo esperado para esse sistema.

Os estudos de ativação eletroquímica revelaram que a estrutura do ligante exerce influência significativa sobre a conversão do pré-catalisador nas espécies eletroativas. O **Ni34** foi o único complexo a apresentar o par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ dentro de uma janela de potencial de 0,1 a 0,6 V em KOH 1 mol L⁻¹, enquanto **Ni04** e **Ni30** necessitaram de ativação até potenciais mais levados (1,1 V) e de uma solução de KOH menos concentrada (0,1 mol L⁻¹). Esses comportamentos são consistentes com a hipótese de que a presença de cadeias alcóxila em ambos os fragmentos do ligante salophen favorece a hidrólise das ligações Ni–N e Ni–O e a nucleação de espécies Ni(OH)_2 em potenciais mais acessíveis. Além disso, os valores de ECSA calculados (**Ni34** > **Ni30** > **Ni04**) demonstrou que a variação estrutural também determina a quantidade de sítios ativos gerados durante a ativação.

A investigação da GOR, evidenciou que a contribuição relativa dos mecanismos reacionais depende fortemente da concentração do substrato. Em baixas concentrações de GLY os resultados obtidos por voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram a coexistência dos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal, evidenciada pela formação de intermediários adsorvidos e pela presença de resposta pseudo-

indutiva nos diagramas de Nyquist. Em concentrações mais elevadas, observou-se a predominância do mecanismo de Eley-Rideal, caracterizada pelo desaparecimento da resposta pseudo-indutiva e pelo estabelecimento de um regime de saturação associado ao bloqueio progressivo dos sítios ativos. A convergência das evidências obtidas pelas diferentes técnicas empregadas fornece suporte consistente para essas observações, constituindo uma das principais contribuições deste trabalho para a compreensão da GOR sobre eletrodos contendo complexos de Ni(II)-salophen.

A normalização das correntes pela ECSA demonstrou que as diferenças de desempenho entre os complexos são provenientes predominantemente da eficiência da geração das espécies de Ni durante ativação, indicando que a estrutura do ligante exerceu maior influência sobre a etapa de ativação e não de diferenças expressivas na atividade intrínseca dos sítios catalíticos. Ainda assim, diferenças relevantes foram observadas entre os materiais. O **Ni04** apresentou maior atividade em altas concentrações de GLY, resultado consistente com uma maior exposição dos sítios ativos e com sua elevada constante de transferência de elétrons. O **Ni34**, por sua vez, demonstrou maior resistência à desativação durante os experimentos de ciclagem prolongada a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ —indicando que suas cadeias alcóxila simétricas conferem proteção dos sítios ativos. Por outro lado, os estudos de estabilidade também identificaram o descolamento progressivo do filme catalítico durante ciclagem em janelas de potencial que incluem a OER como o principal mecanismo de desativação a longo prazo, e não o envenenamento irreversível dos sítios.

A comparação entre a eletro-oxidação de GLY, MeOH e EtOH demonstrou que a reatividade depende simultaneamente da estrutura do substrato e da arquitetura molecular do catalisador. O GLY apresentou maior atividade em baixas concentrações em razão de suas características estruturais de maior funcionalização molecular. Entretanto, em concentrações elevadas, sua reação tornou-se limitada pelo bloqueio progressivo da superfície por intermediários adsorvidos. Em contraste, metanol e etanol mantiveram o aumento de atividade na faixa de concentração investigada, evidenciando menor susceptibilidade à saturação da superfície catalítica.

Como perspectivas para trabalhos futuros, propõe-se a investigação de um complexo salophen de referência sem cadeias alcóxila, permitindo isolar quantitativamente a contribuição dessas cadeias sobre a ativação eletroquímica e o desempenho catalítico. Adicionalmente sugere-se de caracterização estrutural e morfológica mais aprofundada da superfície dos eletrodos modificados. A aplicação

combinada de técnicas como SEM, microscopia de força atômica e XPS permitirá correlacionar as propriedades topográficas, a formação de partículas de Ni(OH)_2 e a composição química da interface com os resultados eletroquímicos observados. Além disso, a identificação e quantificação dos produtos da GOR por técnicas como CE, HPLC ou NMR permitirá correlacionar o desempenho eletrocatalítico dos complexos com a seletividade de produtos, ampliando a compreensão mecanística obtida neste trabalho. Por fim, a integração dos eletrocatalisadores estudados em eletrolisadores alcalinos, acoplando a GOR no ânodo e à HER no cátodo representa o passo seguinte para avaliar o potencial real desses sistemas na produção de H_2 limpo.

REFERÊNCIAS

- [1] UNNIKRISHNAN, P.; SRINIVAS, D. Heterogeneous Catalysis. Em: **Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 41–111.
- [2] ISAHAK, W. N. R. W.; AL-AMIERY, A. Catalysts driving efficiency and innovation in thermal reactions: A comprehensive review. **Green Technologies and Sustainability**, v. 2, n. 2, p. 100078, 2024.
- [3] SÁ, D.; HELENA, M. Electrochemical Devices to Power a Sustainable Energy Transition—An Overview of Green Hydrogen Contribution. **Applied Sciences**, v. 14, n. 5, p. 2168, jan. 2024.
- [4] SEH, Z. W. et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. **Science**, v. 355, n. 6321, 2017.
- [5] NOAA. **Monthly Global Climate Report for Annual 2025. National Centers for Environmental Information (NCEI)**, jan. 2026. Disponível em: <<https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/monthly-report/global/202513>>. Acesso em: 20 mar. 2026
- [6] OLABI, A. G.; ABDELKAREEM, M. A. Renewable energy and climate change. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 158, p. 112111, 2022.
- [7] SU, C.-W. et al. The spillover effects among fossil fuel, renewables and carbon markets: Evidence under the dual dilemma of climate change and energy crises. **Energy**, v. 274, p. 127304, 2023.
- [8] PERERA, F.; NADEAU, K. Climate Change, Fossil-Fuel Pollution, and Children's Health. **New England Journal of Medicine**, v. 386, n. 24, p. 2303–2314, 2022.
- [9] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2026: Ano base 2025. Relatório Síntese**. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 2026. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br>>.
- [10] ZHU, Y. et al. Towards a carbon-neutral community: Integrated renewable energy systems (IRES)—sources, storage, optimization, challenges, strategies and opportunities. **Journal of Energy Storage**, v. 83, p. 110663, 1 abr. 2024.
- [11] VIEIRA, G. T. T. et al. Characterizing wind and solar curtailment in Brazil: an evidence-based analysis of operational drivers. **Electric Power Systems Research**, v. 254, p. 112672, maio 2026.
- [12] GAHLEITNER, G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 5, p. 2039–2061, 19 fev. 2013.

- [13] BHANDARI, R.; ADHIKARI, N. A comprehensive review on the role of hydrogen in renewable energy systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 82, p. 923–951, 11 set. 2024.
- [14] ABDELKAREEM, M. A. et al. Environmental aspects of fuel cells: A review. **Science of the Total Environment**, v. 752, 2021.
- [15] SOUZA, F. M. et al. Alkaline direct liquid fuel cells: Advances, challenges and perspectives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 922, p. 116712–116713, 2022.
- [16] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. **ChemPhysChem**, v. 1, n. 4, p. 162–193, 2000.
- [17] BURKE, K. A. **Fuel cells for space science applications**. Cleveland, Ohio: Glenn Research Center, 2003.
- [18] SHAH, R. K. Introduction to Fuel Cells. Em: **Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology**. New York, NY: Springer New York, 2007. p. 1–9.
- [19] HU, X. et al. Review and perspectives of carbon-supported platinum-based catalysts for proton exchange membrane fuel cells. **Energy and Fuels**, v. 37, n. 16, p. 11532–11566, 17 ago. 2023.
- [20] AMINUDIN, M. A. et al. An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 11, p. 4371–4388, fev. 2023.
- [21] BIRTILL, J. Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production. **Platinum Metals Review**, v. 52, n. 4, p. 229–230, 1 out. 2008.
- [22] DENG, C. et al. Earth-Abundant Metal-Based Electrocatalysts Promoted Anodic Reaction in Hybrid Water Electrolysis for Efficient Hydrogen Production: Recent Progress and Perspectives. **Advanced Energy Materials**, v. 12, n. 25, p. 2201047, jul. 2022.
- [23] SUBEDI, N. et al. Hydrogen as an energy carrier: Production pathways, thermochemical constraints, and electrolysis-based green hydrogen prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 220, p. 154100, 24 mar. 2026.
- [24] YANG, T.; SHEN, Y. Coupling Glycerol Conversion with Hydrogen Production Using Alloyed Electrocatalysts. **Langmuir**, v. 39, n. 36, p. 12855–12864, 12 set. 2023.
- [25] ASHRAFI, H.; AKHOND, M.; HAGHIGHI, B. Comparative study on the use of Pt-, Pd-, and Au- decorated UIO-66(Zr) as efficient electrocatalysts for alcohols oxidation reaction in direct alcohol fuel cells and for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 165, p. 150944, set. 2025.
- [26] KAZEMI, A.; MANTEGHI, F.; TEHRANI, Z. Metal Electrocatalysts for Hydrogen Production in Water Splitting. **ACS Omega**, v. 9, n. 7, p. 7310–7335, 20 fev. 2024.

- [27] PERUMAL, S. et al. Recent Advances in Electrochemical Water Splitting Electrocatalysts: Categorization by Parameters and Catalyst Types. **ACS Materials Letters**, v. 6, n. 8, p. 3625–3666, 5 ago. 2024.
- [28] SADEQ, A. M. et al. Hydrogen energy systems: Technologies, trends, and future prospects. **Science of The Total Environment**, v. 939, p. 173622, ago. 2024.
- [29] ANWAR, S. et al. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 63, p. 32284–32317, set. 2021.
- [30] SAN, X. et al. Recent advances in local regulation of nickel-based catalysts for electrocatalytic water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 168, p. 151097, set. 2025.
- [31] RASHID, M. et al. Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, v. ISSN, p. 2249–8958, fev. 2015.
- [32] HOLADE, Y. et al. Recent advances in the electrooxidation of biomass-based organic molecules for energy, chemicals and hydrogen production. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 10, p. 3071–3112, 2020.
- [33] MITSU, T. et al. Dissociative hydrogen adsorption on palladium requires aggregates of three or more vacancies. **Nature**, v. 422, n. 6933, p. 705–707, 17 abr. 2003.
- [34] LI, Z. et al. Alcohols electrooxidation coupled with H₂ production at high current densities promoted by a cooperative catalyst. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 147, 10 jan. 2022.
- [35] QUAN, L. et al. Bifunctional Electrocatalysts for Overall and Hybrid Water Splitting. **Chemical Reviews**, v. 124, n. 7, p. 3694–3812, 10 abr. 2024.
- [36] CHAUHAN, I. et al. Electrocatalytic and Selective Oxidation of Glycerol to Formate on 2D 3d-Metal Phosphate Nanosheets and Carbon-Negative Hydrogen Generation. **ACS Materials Au**, v. 4, n. 5, p. 500–511, 11 set. 2024.
- [37] BADRELDIN, A. et al. A critical look at alternative oxidation reactions for hydrogen production from water electrolysis. **Cell Reports Physical Science**, v. 4, n. 6, p. 101427, jun. 2023.
- [38] WANG, X. et al. Coupling of glycerol indirect oxidation and hydrogen evolution via Cu²⁺/Cu⁺ redox mediation: Reducing electricity consumption through spontaneous Cu²⁺ reduction in alkaline glycerol medium. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 384, p. 126162, 1 maio 2026.
- [39] BRAUN, M. et al. From waste to value – Glycerol electrooxidation for energy conversion and chemical production. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 41, p. 100829, 1 jun. 2023.

- [40] ANGIZI, S. et al. 3D Bimetallic Platinum-Nickel Electrodes for Electro-Oxidation of Glycerol at Ambient Conditions. **Advanced Functional Materials**, v. 35, n. 14, p. 2420622, 2025.
- [41] MONTEIRO, M. R. et al. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109–122, 1 maio 2018.
- [42] ZAKARI, R. S. B. et al. Advancing crude glycerol electro-oxidation via fuel cell technology: Progress, challenges, and opportunities for sustainable energy applications. **Energy Conversion and Management: X**, v. 27, p. 101160, 1 jul. 2025.
- [43] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2025**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/oil-natural-gas-and-biofuels-statistical-yearbook-2025>>. Acesso em: 20 abr. 2026.
- [44] KAUR, J. et al. Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. **Biotechnology Reports**, v. 27, p. e00487, 1 set. 2020.
- [45] BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Avanços da Lei do Combustível do Futuro impulsionam descarbonização no transporte. Ministério de Minas e Energia**, 2025. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/avancos-da-lei-do-combustivel-do-futuro-impulsionam-descarbonizacao-no-transporte>>. Acesso em: 23 abr. 2026
- [46] HU, X. et al. Sustainable catalytic oxidation of glycerol: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 21, n. 5, p. 2825–2861, 1 out. 2023.
- [47] WU, J.; YANG, X.; GONG, M. Recent advances in glycerol valorization via electrooxidation: Catalyst, mechanism and device. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 12, p. 2966–2986, 1 dez. 2022.
- [48] LIU, Y. et al. Recent advances in the selective oxidation of glycerol to value-added chemicals via photocatalysis/photoelectrocatalysis. **Green Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 2505–2524, 4 mar. 2024.
- [49] YE, H. et al. Progress and Challenges in Electrochemical Glycerol Oxidation: The Importance of Benchmark Methods and Protocols. **ChemCatChem**, v. 17, n. 13, p. e00152, jul. 2025.
- [50] MA, L. et al. Promoting Electrocatalytic Glycerol C—C Bond Cleavage to Formate Coupled with H₂ Production Over a C_xNi_{2–x}P Catalyst. **Advanced Energy Materials**, v. 14, n. 34, p. 2401061, 2024.
- [51] GUTIERREZ-BLANCO, A.; MEJUTO, C. Understanding Biomass Valorization through Electrocatalysis: Transformation of Glycerol and Furan Derivatives. **The**

- Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 16, n. 11, p. 2785–2792, 20 mar. 2025.
- [52] MASSANEIRO, J. et al. Electrocatalytic oxidation of glycerol performed by nickel/cobalt alloys: Adding value to a common subproduct of chemical industry. **Electrochimica Acta**, v. 506, p. 145013, 1 dez. 2024.
- [53] VAN DER HAM, M. P. J. M. et al. Electrochemical and Non-Electrochemical Pathways in the Electrocatalytic Oxidation of Monosaccharides and Related Sugar Alcohols into Valuable Products. **Chemical Reviews**, v. 124, n. 21, p. 11915–11961, 13 nov. 2024.
- [54] WU, D. et al. Electrocatalytic upgrading of glycerol into high-value products: Catalyst design, process engineering, and economic assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 518, p. 164511, 15 ago. 2025.
- [55] ZHOU, C. et al. Glycerol Electrooxidation to Value-Added C1–C3 Chemicals: Mechanism Analyses, Influencing Factors, Catalytic Regulation, and Paired Valorization. **Renewables**, v. 2, n. 2, p. 89–110, 26 abr. 2024.
- [56] CESARIO, M. R.; MACEDO, D. A. DE. **Heterogeneous catalysis: materials and applications**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2022.
- [57] FAN, L. et al. Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation. **Energy Technology**, v. 9, n. 2, p. 2000804, 2021.
- [58] ALABA, P. A. et al. A review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 37, n. 7, p. 779–811, 1 out. 2021.
- [59] ZHOU, C. et al. Application of electrochemical methods in heterogeneous catalysis. **Current Opinion in Chemical Engineering**, Energy, Environment & Sustainability: Sustainability Modeling • Reaction engineering and catalysis: Green Reaction Engineering. v. 26, p. 88–95, 1 dez. 2019.
- [60] ZHOU, J. et al. A review of electrocatalyst design for the selective oxidation of alcohols to carboxylic acids. **Chemical Engineering Journal**, v. 525, p. 170054, 1 dez. 2025.
- [61] QIU, J.; FORBES, T.; LIN, T. Tailoring the oxidation of benzyl alcohol and its derivatives with (photo)electrocatalysis. **Chemical Communications**, v. 61, n. 17, p. 3421–3435, 2025.
- [62] WU, X.; WANG, Y.; WU, Z.-S. Design principle of electrocatalysts for the electrooxidation of organics. **Chem**, v. 8, n. 10, p. 2594–2629, 13 out. 2022.
- [63] RAMOS-CASTILLO, C. M. et al. Tuning the d-Band Center of Nickel Bimetallic Compounds for Glycerol Chemisorption: A Density Functional Study. **Molecules**, v. 30, n. 3, p. 744, 6 fev. 2025.

- [64] ZHANG, W. Y. et al. Recent Advances in Glycerol Electrooxidation on Pt and Pd: from Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. **Journal of Electrochemistry**, v. 27, n. 3, p. 233–256, 28 jun. 2021.
- [65] LI, T.; HARRINGTON, D. A. An Overview of Glycerol Electrooxidation Mechanisms on Pt, Pd and Au. **ChemSusChem**, v. 14, n. 6, p. 1472–1495, 22 mar. 2021.
- [66] LIU, H.; ZHAO, J.; LI, X. Controlled Synthesis of Carbon-Supported Pt-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 5, n. 4, 1 dez. 2022.
- [67] MAYA-CORNEJO, J.; GARCIA-BERNABÉ, A.; COMPAÑ, V. Bimetallic Pt-M electrocatalysts supported on single-wall carbon nanotubes for hydrogen and methanol electrooxidation in fuel cells applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 2, p. 872–884, 2018.
- [68] SONG, M. et al. Efficient strategies for the preparation of non-noble metal catalysts for electrocatalytic glycerol oxidation towards high-value-added chemicals. **RSC Advances**, v. 15, n. 26, p. 20513–20529, 2025.
- [69] YANG, L. et al. Organic oxidation-assisted hydrogen production: glycerol electroreforming to formate on nickel diselenide nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 700, p. 138535, 15 dez. 2025.
- [70] TRAFELA, Š. et al. Formation of a Ni(OH)₂/NiOOH active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 309, p. 346–353, 20 jun. 2019.
- [71] WANG, Z. et al. Nickel-based cocatalysts for photocatalysis: Hydrogen evolution, overall water splitting and CO₂ reduction. **Materials Today Physics**, v. 15, p. 100279, 1 dez. 2020.
- [72] MEZALIRA, D. Z.; NEIVA, E. G. C.; ZARBIN, A. J. G. Transparent film of carbon nanotubes/Ni(OH)₂ nanocomposite for application in alkaline batteries. **Synthetic Metals**, v. 313, p. 117886, 1 ago. 2025.
- [73] SAHA, P. et al. Recent progress of high-energy density supercapacitors based on nanostructured nickel oxides. **Electrochimica Acta**, v. 504, p. 144892, 10 nov. 2024.
- [74] BALLOTTIN, D.; PAIM, L.; STRADIOTTO, N. Determination of Glycerol in Biodiesel Using a Nickel(II) Oxyhydroxide Chemically Modified Electrode by Cyclic Voltammetry. **Electroanalysis**, v. 25, 1 jul. 2013.
- [75] SILVA, A. E. et al. Reduced Graphene Oxide and Nickel Nanoparticle Nanocomposites: Tailoring the Nanoparticle Size for Enhanced Glucose Electrochemical Sensors. **ACS Omega**, v. 11, n. 19, p. 28641–28651, 19 maio 2026.
- [76] HOUACHE, M. S. E. et al. Morphology alteration of nickel microstructures for glycerol electrooxidation. **Journal of Catalysis**, v. 404, p. 348–361, 1 dez. 2021.

- [77] MIAO, Y. et al. Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 53, p. 428–439, 15 mar. 2014.
- [78] XAVIER, F. F. S. et al. Replacing oxygen evolution reaction by glycerol electrooxidation on Rh modified Ni(OH)₂/C for energy-efficient hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 80, p. 31091–31100, set. 2023.
- [79] HARRIS, L. C. et al. Effect of glycerol concentration on rate and product speciation for Ni and Au-based catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 27, n. 18, p. 9855–9863, 8 maio 2025.
- [80] NG, E. et al. Current-Dependent Product Distribution and Reaction Mechanisms of Glycerol Electrooxidation on Nickel. **ChemElectroChem**, v. 12, n. 3, p. e202400534, fev. 2025.
- [81] GOETZ, M. K.; BENDER, M. T.; CHOI, K.-S. Predictive control of selective secondary alcohol oxidation of glycerol on NiOOH. **Nature Communications**, v. 13, p. 5848, 4 out. 2022.
- [82] CAO, W. et al. Efficient electrocatalysis conversion of glycerol to formate in alkaline solution by nickel (oxy)hydroxide supported cobalt nanoneedle arrays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 682, p. 242–250, 15 mar. 2025.
- [83] KHAN, A. R. et al. Glycerol Electrooxidation at Structured Nickel Electrodes and the Effect of Geometry on the Selectivity of Product. **ChemElectroChem**, v. 12, n. 17, p. e202500175, 2025.
- [84] FERNÁNDEZ-CASO, K. et al. Coupling glycerol oxidation reaction using Ni-Co foam anodes to CO₂ electroreduction in gas-phase for continuous co-valorization. **Chemical Engineering Journal**, v. 480, p. 147908, jan. 2024.
- [85] SANTANA, C. S.; GJONAJ, E.; GARCIA, A. C. Effect of Iron Impurities on the Electrochemical Oxidation of Glycerol on Ni(OH)₂/NiOOH Electrodes. **ChemElectroChem**, v. 11, n. 1, p. e202300570, 2024.
- [86] MORALES, D. M. et al. Electrocatalytic Conversion of Glycerol to Oxalate on Ni Oxide Nanoparticles-Modified Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes. **ACS Catalysis**, v. 12, n. 2, p. 982–992, 21 jan. 2022.
- [87] XU, L.; GENG, S. High-Current-Density Glycerol Electrooxidation on S–Cu–Ni/NF Catalyst: Unveiling the Synergy between S-Promoted GOR and Cu-Inhibited OER. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 17, n. 21, p. 30932–30942, 28 maio 2025.
- [88] WU, G. et al. Anodic glycerol oxidation to formate facilitating cathodic hydrogen evolution with earth-abundant metal oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 468, p. 143640, jul. 2023.

- [89] RADI, A.-E.; ASHOUR, W. F.-D.; ELSHAFFEY, R. Glycerol Electrocatalytic Oxidation on Nickel Hydroxide Nanoparticles/Poly-Eriochrome Black T Modified Electrode. **Electrocatalysis**, v. 13, n. 5, p. 653–662, set. 2022.
- [90] EL-SHAFFI, A. A. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, n. 2, p. 89–95, 13 ago. 1999.
- [91] WANG, W. et al. Methanol electrooxidation on glassy carbon electrode modified with bimetallic Ni(II)Co(II)salen complexes encapsulated in mesoporous zeolite A. **Electrochimica Acta**, v. 163, p. 48–56, maio 2015.
- [92] FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 31, n. 1, p. 39–49, 1 jun. 1971.
- [93] HOUACHE, M. S. E. et al. Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 310–319, 31 jan. 2018.
- [94] OLIVEIRA, V. L. et al. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 56–62, 15 ago. 2013.
- [95] HABIBI, B.; DELNAVAZ, N. Electrooxidation of glycerol on nickel and nickel alloy (Ni-Cu and Ni-Co) nanoparticles in alkaline media. **RSC Advances**, v. 6, n. 38, p. 31797–31806, 2016.
- [96] OJANI, R.; RAOOF, J.-B.; ZAVVARMALLO, S. R. H. Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly (1,5-diaminonaphthalene) film. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2402–2407, 1 jan. 2008.
- [97] VÉRTES, G.; HORÁNYI, G. Some problems of the kinetics of the oxidation of organic compounds at oxide-covered nickel electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 52, n. 1, p. 47–53, 25 abr. 1974.
- [98] BORSBOOM-HANSON, TORY. **High Temperature Electrochemical Studies on Nickel: Glycerol and Nickel Electro-Oxidation**. Tese de Doutorado—Victoria: University of Victoria, 2021.
- [99] MEDRANO-BANDA, A. et al. Dual-path glucose electrooxidation reaction on Ni(OH)₂/NiOOH catalysts in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 476, p. 143692, 1 fev. 2024.
- [100] SHAH, M. T. et al. Selective Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Ketone (C=O) to Alcohol (OH) by Magnetite Nanoparticles Following Langmuir–Hinshelwood Kinetic Approach. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 12, p. 6480–6489, 1 abr. 2015.

- [101] BENDER, M.; CHOI, K. Electrochemical Oxidation of HMF via Hydrogen Atom Transfer and Hydride Transfer on NiOOH and the Impact of NiOOH Composition. **ChemSusChem**, v. 15, 24 maio 2022.
- [102] GOLABI, S. M.; NOZAD, A. Electrocatalytic Oxidation of Methanol on a Nickel-Porphyrin IX Complex Modified Glassy Carbon Electrode in Alkaline Medium. **Electroanalysis**, v. 16, n. 3, p. 199–209, fev. 2004.
- [103] ROBERTSON, P. M. On the oxidation of alcohols and amines at nickel oxide electrodes: Mechanistic aspects. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 111, n. 1, p. 97–104, 25 jul. 1980.
- [104] OLIVEIRA, V. L. et al. Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 255–262, 20 jan. 2014.
- [105] XU, L. et al. Unveiling the mechanism of electrocatalytic oxidation of glycerol by in-situ electrochemical spectroscopy. **Chemical Engineering Journal**, v. 481, p. 148304, 1 fev. 2024.
- [106] LOPES, F. S. et al. Capillary Electrophoresis Assisted Flow System for In Situ Analysis of Products of Heterogeneous Electrocatalytic and Catalytic Processes: Application to the Oxidation of Glycerol. **Electroanalysis**, v. 23, n. 11, p. 2516–2519, 2011.
- [107] TKALYCH, A. J.; YU, K.; CARTER, E. A. Structural and Electronic Features of β -Ni(OH)₂ and β -NiOOH from First Principles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 43, p. 24315–24322, 29 out. 2015.
- [108] BODE, H.; DEHMELT, K.; WITTE, J. Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. **Electrochimica Acta**, v. 11, n. 8, p. 1079–1087, 1 ago. 1966.
- [109] SHUBAIR, A. et al. Impact of metal oxides on the selectivity of NiBi/C catalysts for high-value C-3 products in glycerol electrooxidation reaction. **Electrochimica Acta**, v. 507, p. 145045, dez. 2024.
- [110] ISMAIL, K. M. et al. A novel Ni-complex nanocatalyst for efficient electrochemical oxidation of alcohol in alkaline medium: Mechanism and DFT study. **Electrochimica Acta**, v. 504, p. 144954, 10 nov. 2024.
- [111] SULTAN, M. A. et al. Enhanced electrocatalytic alcohol oxidation with Ni-MOF for direct alcohol fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 100, p. 528–547, jan. 2025.
- [112] TOMCZYK, D.; SELIGER, P. Modification of Glassy Carbon Electrodes with Complexes of Manganese(II) with Some Phenanthroline Derivatives Immobilized in Nafion Layer. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 25, n. 4, p. 2348, 16 fev. 2024.

- [113] PAL, S. K. et al. Homoleptic Ni(ii) dithiocarbamate complexes as pre-catalysts for the electrocatalytic oxygen evolution reaction. **Dalton Transactions**, v. 51, n. 34, p. 13003–13014, 2022.
- [114] TOMCZYK, D.; BUKOWSKI, W.; BESTER, K. Redox processes in the solution of Ni(II) complex with salen type ligand and in the polymer films. **Electrochimica Acta**, v. 267, p. 181–194, mar. 2018.
- [115] MARTIN, C. S.; DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. Development of an electrochemical sensor for determination of dissolved oxygen by nickel–salen polymeric film modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 175, p. 111–117, dez. 2012.
- [116] TEDIM, J. et al. Correlating structure and ion recognition properties of [Ni(salen)]-based polymer films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 610, n. 1, p. 46–56, nov. 2007.
- [117] PASQUINI, L. et al. Nickel Complex Based Electrodes for Li-ion Batteries. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 28, n. 3, p. e202400649, 22 jan. 2025.
- [118] WAZIRI, I. et al. Nickel(II) Complexes Derived from Schiff Base Ligands Designed as Electrode Materials in Asymmetric Supercapacitor Coin Cells for Enhanced Energy Storage Performance. **Langmuir**, v. 42, n. 3, p. 2511–2528, 27 jan. 2026.
- [119] KAMBOJ, N.; METRE, R. K. Designing a Phenalenyl-Based Dinuclear Ni(II) Complex: An Electrocatalyst with Two Single Ni Sites for the Oxygen Evolution Reaction (OER). **Inorganic Chemistry**, v. 63, n. 21, p. 9771–9785, 27 maio 2024.
- [120] ALIGHOLIVAND, M. et al. Electrocatalytic water oxidation by a Ni(ii) salophen-type complex. **RSC Advances**, v. 9, n. 69, p. 40424–40436, 2019.
- [121] BAI, S. et al. Nickel(II) Porphyrin Complex-Derived Electrocatalysts for Oxygen Evolution. **ACS Omega**, v. 10, n. 46, p. 55816–55823, 25 nov. 2025.
- [122] ALEKSANDER CISZEWSKI; IZABELA STEPNIAK. Preparation, characterization and redox reactivity of glassy carbon electrode modified with organometallic complex of nickel. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 462–467, ago. 2012.
- [123] CRUZ-NAVARRO, J. A. et al. Progress in the use of electrodes modified with coordination compounds for methanol electro-oxidation. **Inorganica Chimica Acta**, v. 520, p. 120293, 24 maio 2021.
- [124] BELBACHA, W. et al. Elaboration of carbon paste electrode containing pentadentate Nickel-(II) Schiff base complex: Application to electrochemical oxidation of thiosulfate in alkaline medium. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 6072–6083, 1 jul. 2020.
- [125] JAFARIAN, M. et al. A comparative investigation of the electrocatalytic oxidation of methanol on poly-NiTCPP and poly-TCPP/Ni modified glassy carbon

- electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 663, n. 1, p. 14–23, dez. 2011.
- [126] BEIGI, Z. et al. Synthesis, characterization and spectroscopic studies of nickel (II) complexes with some tridentate ONN donor Schiff bases and their electrocatalytic application for oxidation of methanol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 117–125, 1 jan. 2018.
- [127] SZLYK, E. et al. Spectroscopy and stereochemistry of the optically active copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases N,N'-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(3-methylbenzylideneiminato) and N,N'-(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(5-methylbenzylideneiminato). **Polyhedron**, v. 21, n. 27–28, p. 2711–2717, dez. 2002.
- [128] WANG, W. et al. Electrocatalytic oxidation of methanol on glassy carbon electrode modified with nickel–manganese salen complexes encapsulated in mesoporous zeolite A. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 742, p. 110–121, abr. 2015.
- [129] HONG, X.-S. et al. Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Evolution by Ni(II) and Cu(II) Schiff Base Complexes. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 24, p. 4956–4962, 2020.
- [130] NOZAD GOLIKAND, A. et al. Electrocatalytic oxidation of methanol on a Nickel(II)-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol complex modified glassy-carbon electrode in alkaline medium. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, n. 2, p. 167–172, fev. 2006.
- [131] WANG, W. et al. Mesoporous zeolite LTA-encapsulated Ni(II)-Schiff base complex: an efficient heterogeneous catalyst for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline media. **Ionics**, v. 21, n. 9, p. 2591–2602, 1 set. 2015.
- [132] OURARI, A. et al. Elaboration of new electrodes with carbon paste containing polystyrene functionalized by pentadentate nickel(II)-Schiff base complex – Application to the electrooxidation reaction of methanol and its aliphatic analogs. **Electrochimica Acta**, v. 170, p. 311–320, jul. 2015.
- [133] KUZNETSOV, N. et al. Electrochemical transformations of polymers formed from nickel (II) complexes with salen-type ligands in aqueous alkaline electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 271, p. 190–202, maio 2018.
- [134] CATALDI, T. R. I.; CENTONZE, D.; RICCIARDI, G. Electrode modification with a poly(NiII-tetramethyldibenzotetraaza[14]annulene) film. Electrochemical behavior and redox catalysis in alkaline solutions. I. **Electroanalysis**, v. 7, n. 4, p. 312–318, 1995.
- [135] PAL, S. K. et al. Ni(II)-Dithiocarbamate and -diphosphine coordination complexes as pre-catalysts for electrochemical OER activity. **Dalton Transactions**, v. 54, n. 4, p. 1597–1609, 21 jan. 2025.

- [136] BOTT-NETO, J. L. et al. Electrocatalytic Oxidation of Methanol, Ethanol, and Glycerol on Ni(OH)₂ Nanoparticles Encapsulated with Poly[Ni(*salen*)] Film. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 34, p. 30810–30818, 28 ago. 2019.
- [137] NI, Y.-R. et al. Effect of Chalcogen Ligands on the Redox Activity of Nickel Complexes for the Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 21, n. 2, p. e70592, 2026.
- [138] PORTA, B.; KHAMSI, J.; NOVERON, J. Metallomesogens: Supramolecular Design via Alkane-rich Metal Complexes. **Current Organic Chemistry**, v. 12, n. 15, p. 1298–1321, 1 out. 2008.
- [139] GŁĘBOWSKA, A. et al. Mesogenic Ni(ii) and Cu(ii) complexes of barbituric acid derivatives—toward one-dimensional magnets. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 29, p. 3419–3421, 1 jan. 2008.
- [140] DAWSON, G. A. et al. Redox Activity and Potentials of Bidentate N-Ligands Commonly Applied in Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 63, n. 48, p. e202411110, 2024.
- [141] OTTENWAELDER, X. et al. From metal to ligand electroactivity in nickel(II) oxamato complexes. **Chemical Communications**, n. 5, p. 504–505, 19 fev. 2004.
- [142] NOVOA-RAMÍREZ, C. S. et al. N/N Bridge Type and Substituent Effects on Chemical and Crystallographic Properties of Schiff-Base (Salen/Salphen) Ni(II) Complexes. **Crystals**, v. 10, n. 7, p. 616, jul. 2020.
- [143] MORE, M. S. et al. Syntheses, structural characterization, luminescence and optical studies of Ni(II) and Zn(II) complexes containing salophen ligand. **Journal of Molecular Structure**, v. 1128, p. 419–427, 15 jan. 2017.
- [144] COSSAR, E. et al. Comparison of electrochemical active surface area methods for various nickel nanostructures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 870, p. 114246, ago. 2020.
- [145] NACEF, M. et al. Electrodeposited Ni on pencil graphite electrode for glycerol electrooxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, International Symposium on Sustainable Hydrogen 2019. v. 46, n. 75, p. 37670–37678, 29 out. 2021.
- [146] LAVIRON, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 101, n. 1, p. 19–28, 25 jul. 1979.
- [147] RIZK, M. R.; ABD EL-MOGHNY, M. G. Controlled galvanic decoration boosting catalysis: Enhanced glycerol electro-oxidation at Cu/Ni modified macroporous films. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 645–655, 1 jan. 2021.

- [148] NGOUNOUE KAMGA, F. A. et al. Ni(II)-Salophen—Comprehensive Analysis on Electrochemical and Spectral Characterization and Biological Studies. **Molecules**, v. 28, n. 14, p. 5464, jan. 2023.
- [149] ZANELLO, P.; NERVI, C.; FABRIZI DE BIANI, F. **Inorganic electrochemistry: theory, practice and application**. 2nd ed ed. Place of publication not identified: Royal Society of Chemistry, 2011.
- [150] YANG, D. et al. Efficient electrocatalytic oxidation of glycerol toward formic acid over well-defined nickel nanoclusters capped by ligands. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 76, p. 185–197, 1 set. 2025.
- [151] ABDEL-ATY, M. M. et al. Molybdenum Carbide/Ni Nanoparticles Embedded into Carbon Nanofibers as an Effective Non-Precious Catalyst for Green Hydrogen Production from Methanol Electrooxidation. **Polymers**, v. 15, n. 11, p. 2430, jan. 2023.
- [152] PANDEY, S. K. et al. Electrocatalytic Water Oxidation by Ni(II) Complexes of Tridentate Differently Substituted Hydrazine-1-carbothioamides: Synthesis and Structural Characterizations. **Langmuir**, v. 41, n. 33, p. 22246–22256, 26 ago. 2025.
- [153] BRAVO-SÁNCHEZ, A. I. et al. Automation of the drop-casting deposition method for polymeric sensing films over a quartz crystal microbalance. **Discover Applied Sciences**, v. 7, n. 7, p. 676, 21 jun. 2025.
- [154] OBRADOVIĆ, M. D.; GOJKOVIĆ, S. LJ. Challenges in determining the electrochemically active surface area of Ni-oxides in the oxygen evolution reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 918, p. 116479, ago. 2022.
- [155] ZIDE, D. et al. Electrochemical Studies of the Nickel-based Hydroxide Electrode for the Oxygen Evolution Reaction and Coulombic Efficiency of the Electrode. **Electroanalysis**, v. 32, n. 12, p. 2703–2712, 2020.
- [156] KORMÁNYOS, A. et al. Pairing electrochemical CO₂ reduction with glycerol oxidation: Bottlenecks today, opportunities tomorrow. **Joule**, v. 9, n. 9, p. 102096, set. 2025.
- [157] WANG, H. et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon nanosheet network entrapped nickel nanoparticles as an efficient catalyst for electro-oxidation of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28821–28835, 30 out. 2020.
- [158] OLIVEIRA, V. L. et al. Kinetic Investigations of Glycerol Oxidation Reaction on Ni/C. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 447–454, 1 set. 2015.
- [159] A novel Ni–Schiff base complex for motivating glucose electrooxidation in alkaline solutions. **Materials Advances**, v. 5, n. 3, p. 1264–1283, 5 fev. 2024.
- [160] HOUACHE, M. S. E. et al. Electrochemical Valorization of Glycerol on Ni-Rich Bimetallic NiPd Nanoparticles: Insight into Product Selectivity Using in Situ

- Polarization Modulation Infrared-Reflection Absorption Spectroscopy. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 17, p. 14425–14434, 3 set. 2019.
- [161] LAZANAS, A. CH.; PRODROMIDIS, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, v. 3, n. 3, p. 162–193, 21 jun. 2023.
- [162] BREDAR, A. R. C. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 1, p. 66–98, 27 jan. 2020.
- [163] SANGINARIO, A.; HERNÁNDEZ, S. Diagnostics of electrocatalytic systems by electrochemical impedance spectroscopy. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 39, p. 100727, 1 fev. 2023.
- [164] DANAEE, I. et al. Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GC/NiCu electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 2, p. 859–869, 1 jan. 2009.
- [165] HABIBI, E.; RAZMI, H. Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, HySafe 1. v. 37, n. 22, p. 16800–16809, 1 nov. 2012.
- [166] CÓRDOBA-TORRES, P.; KEDDAM, M.; NOGUEIRA, R. P. On the intrinsic electrochemical nature of the inductance in EIS: A Monte Carlo simulation of the two-consecutive-step mechanism: The flat surface 2 D case. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 518–523, 30 dez. 2008.
- [167] LIAQAT, R. et al. Fabrication of Metal (Cu and Cr) Incorporated Nickel Oxide Films for Electrochemical Oxidation of Methanol. **Crystals**, v. 11, n. 11, p. 1398, 16 nov. 2021.
- [168] HASAN, M. et al. Ni nanowire supported 3D flower-like Pd nanostructures as an efficient electrocatalyst for electrooxidation of ethanol in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 218, p. 148–156, 15 nov. 2012.
- [169] QI, Y. et al. Insights into the activity of nickel boride/nickel heterostructures for efficient methanol electrooxidation. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 4602, 6 ago. 2022.
- [170] ZHANG, W. et al. Structural functionalization of TEMPO modified Ni-MOF for electrocatalytic applications. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 42694, 28 nov. 2025.
- [171] BRIX, A. C. et al. Electrocatalytic Oxidation of Glycerol Using Solid-State Synthesised Nickel Boride: Impact of Key Electrolysis Parameters on Product Selectivity. **ChemElectroChem**, v. 8, n. 12, p. 2336–2342, 2021.
- [172] MIAO, F.; TAO, B. Methanol and ethanol electrooxidation at 3D ordered silicon microchannel plates electrode modified with nickel–palladium nanoparticles in alkaline. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 19, p. 6709–6714, jul. 2011.

- [173] JUD, W. et al. Electrochemical Oxidation of Alcohols Using Nickel Oxide Hydroxide as Heterogeneous Electrocatalyst in Batch and Continuous Flow. **Organic Process Research & Development**, v. 26, n. 5, p. 1486–1495, 20 maio 2022.
- [174] XU, Q. et al. Electrical Double Layer in Electrocatalysis: Definitions, Characterization, and Influencing Factors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 17, n. 50, p. 67415–67425, 17 dez. 2025.
- [175] MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11185–11194, 1 ago. 2012.
- [176] GOTHANDAPANI, K. et al. Nickel nanoparticles supported on carbon surface as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 52, p. 1137–1146, 2 jan. 2024.
- [177] VAN DER HEIJDEN, O. et al. Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions. **ACS Energy Letters**, v. 9, n. 4, p. 1871–1879, 12 abr. 2024.
- [178] ASHOK, A. et al. Single Step Synthesis of Porous NiCoO₂ for Effective Electrooxidation of Glycerol in Alkaline Medium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 15, p. J3301, 8 nov. 2018.
- [179] WATSON, N. I. et al. The Influence of Metal Impurities on NiOOH Electrocatalytic Activity in the Oxygen Evolution Reaction. **ChemElectroChem**, v. 11, n. 13, p. e202400223, 2024.
- [180] HESSEL, C. et al. Methanol, ethylene glycol, and glycerol photoelectrochemical oxidation reactions on BiVO₄: Zr,Mo/Pt thin films: A comparative study. **Electrochimica Acta**, v. 509, p. 145300, 1 jan. 2025.

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DOS COMPLEXOS

A.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os espectros de ^1H e ^{13}C NMR dos complexos foram obtidos no espectrômetro Bruker - AC 200 MHz, localizados na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. O preparo das amostras foi realizado com 600 μL de CDCl_3 em tubos de 5 mm, com medidas em ppm empregando o referencial tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm).

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos em espectrofotômetro da Bruker, modelo Alpha, localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. As medidas foram realizadas na faixa de 4000 a 550 cm^{-1} , com as amostras preparadas na forma de pastilhas de brometo de potássio (KBr). Os espectros foram corrigidos pela subtração do background, e as bandas registradas em número de onda (cm^{-1}).

Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis dos complexos foram obtidos no espectrofotômetro UV-Vis UV-1900i da Shimadzu, localizado no LaSiNC no Departamento de Química da UFSC. As medidas foram realizadas em solução de DCM, na faixa de 250 a 800 nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) foram calculados a partir da Lei de Beer-Lambert (Equação 12).

$$A = \epsilon bc \quad (12)$$

Onde, A é absorvância, b é o caminho óptico da cubeta (1 cm) e c a concentração do complexo. Construiu-se uma curva de calibração interna utilizando cinco concentrações distintas: $2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,24 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para **Ni04**, $1,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para **Ni30**, $2,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ até $8,35 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para **Ni34**. Os valores de ϵ foram calculados a partir do coeficiente angular da regressão linear dos pontos de absorção máxima (**Ni04**, 385 nm; **Ni30**, 383 nm; **Ni34**, 384 nm), que permitiu a normalização de absorvância para ϵ ($\text{mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) em toda a faixa de comprimento de onda varrida.

A.2 DADOS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização estrutural dos complexos de níquel sintetizados foi realizada para confirmar a eficácia da rota sintética e a pureza dos materiais obtidos. Para todos os complexos os dados de FTIR indicam a formação da base de Schiff pela presença da banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ (Figura 40), e os dados de NMR ^1H corroboram a estequiometria proposta¹⁴³ (Figura 41 a Figura 43). A análise de UV-Vis revelou transições intraligante ($\pi \rightarrow \pi^*$), de transferência de carga ($n \rightarrow \pi^*$) e transições de campo ligante ($d-d$), consistentes com a simetria quadrado-planar dos centros de Ni(II) ^{142,148} (Figura 44).

Ni04: IR (ATR, cm^{-1}): 2910 (m, ν C-H), 2845 (m, ν C-H), 1598 (s, ν C=N), 1507 (s, ν C=C). NMR de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ): 8,07 (s, 2H, CH_{im}), 7,63-7,61 (m, 2H, CH_{ar}), 7,19 (d, $J = 7,8$ Hz, 4H, CH_{ar}), 6,61 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H, CH_{ar}), 6,31 (dd, $J = 2,4$ Hz, 2H, CH_{ar}), 3,95 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, CH_2O), 1,77 (m, 4H, CH_2), 1,46-1,40 (m, 4H CH_2), 1,30-1,24 (m, 32H CH_2) 0,92-0,84 (m, 6H, CH_3). UV-Vis ($\lambda_{\text{máx}}$ / nm, ϵ / $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 314 ($\pi \rightarrow \pi^*$, 30.464); 383 ($n \rightarrow \pi^*$, 35.260); 445 ($^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$, 18.836).

Ni30: IR (ATR, cm^{-1}): 2915 (m, ν C-H), 2847 (m, ν C-H), 1606 (s, ν C=N), 1529 (s, ν C=C). NMR de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ) = 7,97 (s, 2H, CH_{im}), 7,31 (m, 4H, CH_{ar}), 7,15 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7,08 (s, 2H, CH_{ar}), 6,63 (m, 2H, CH_{ar}), 4,04 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2O), 1,85 (m, 4H, CH_2), 1,49 (m, 4H, CH_2), 1,33-1,24 (m, 32H, CH_2) 0,92-0,84 (m, 6H, CH_3). UV-Vis ($\lambda_{\text{máx}}$ / nm, ϵ / $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 298 ($\pi \rightarrow \pi^*$, 26.569); 384 ($n \rightarrow \pi^*$, 45.435); 485 ($^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$, 17.211).

Ni34: IR (ATR, cm^{-1}): 2929 (m, ν C-H), 2858 (m, ν C-H), 1616 (s, ν C=N), 1516 (s, ν C=C). NMR de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ): 7,77 (s, 2H, CH_{im}), 7,15 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7,01 (s, 2H, CH_{ar}), 6,58 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H, CH_{ar}), 6,27 (dd, $J = 2,3$ Hz, 2H CH_{ar}), 4,01 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, CH_2O), 3,92 (t, $J = 6,6$ Hz, 4H, CH_2O), 8H, CH_2O), 1,81 (m, 8H, CH_2), 1,48 (m, 8H, CH_2), 1,26 (m, 64H, CH_2), 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 12H, CH_3). UV-Vis ($\lambda_{\text{máx}}$ / nm, ϵ / $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 317 ($\pi \rightarrow \pi^*$, 26.310); 384 ($n \rightarrow \pi^*$, 30.697); 443 ($^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$, 19.705).

Figura 40 - Espectro vibracional na região do infravermelho, em cm^{-1} , dos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34**, em modo ATR.

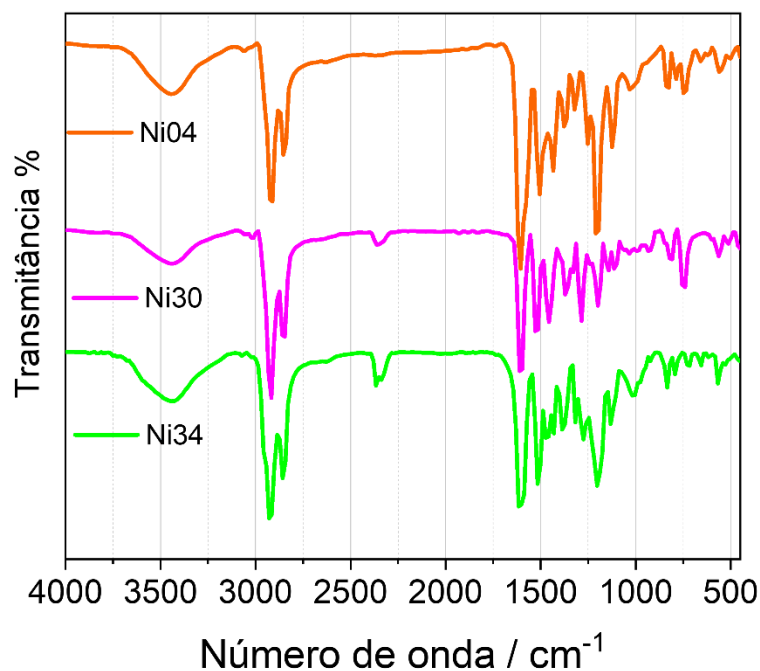


Figura 41 - Espectro de ^1H NMR, 200 MHz, em CDCl_3 para o **Ni04**. O *inset* mostra o zoom na região dos aromáticos.

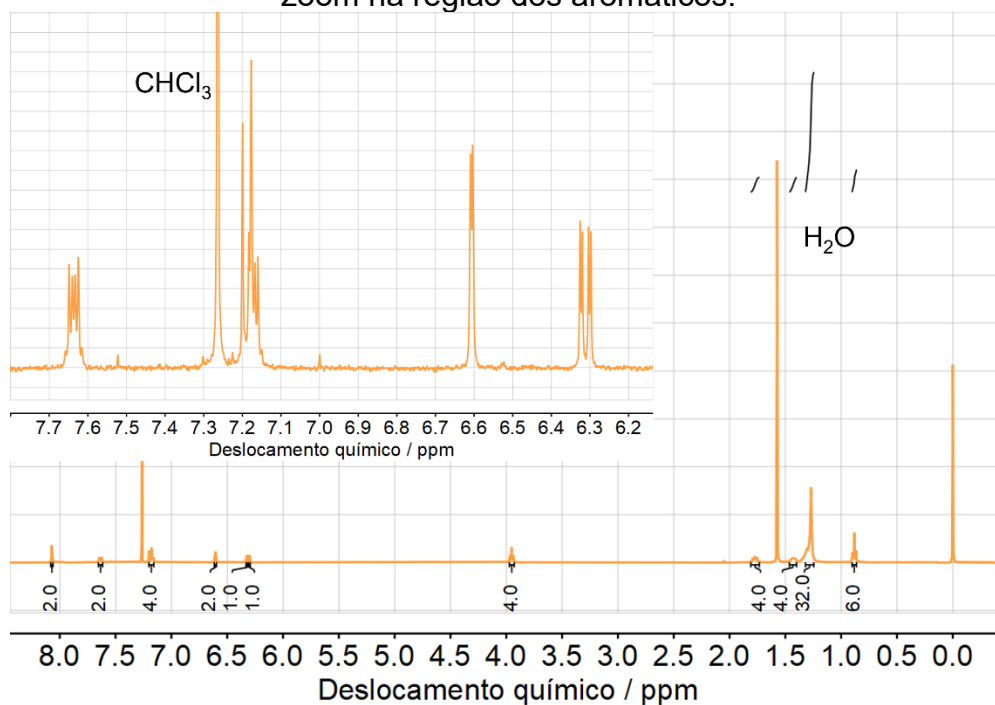


Figura 42 - Espectro de ^1H NMR, 200 MHz, em CDCl_3 para o **Ni30**. O *inset* mostra o zoom na região dos aromáticos.

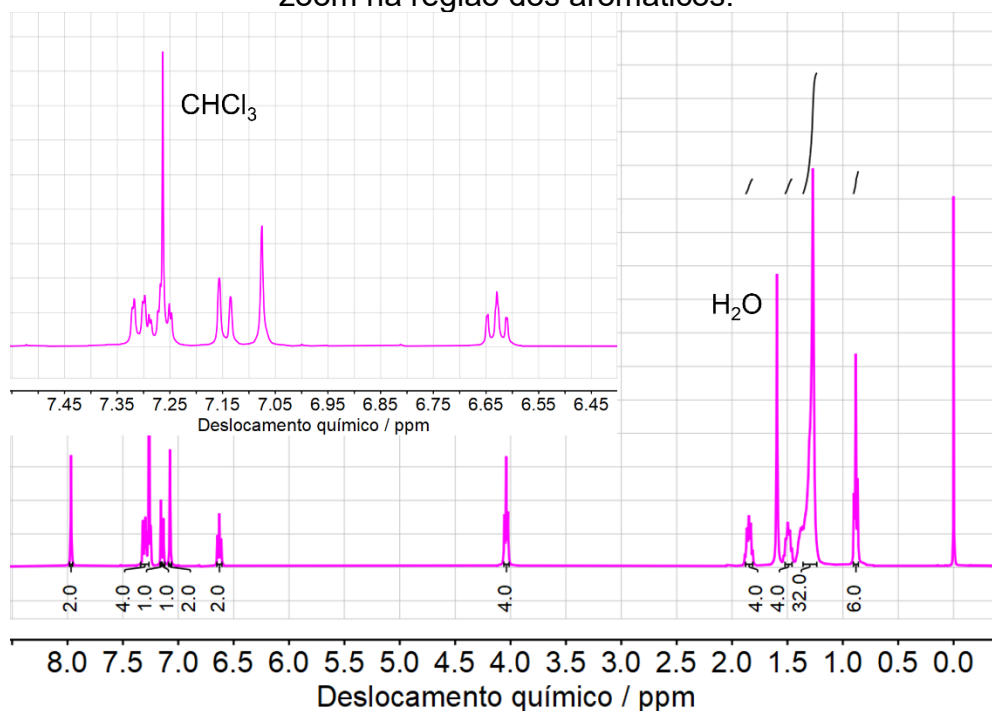


Figura 43 - Espectro de ^1H NMR, 200 MHz, em CDCl_3 para o **Ni34**. O *inset* mostra o zoom na região dos aromáticos.

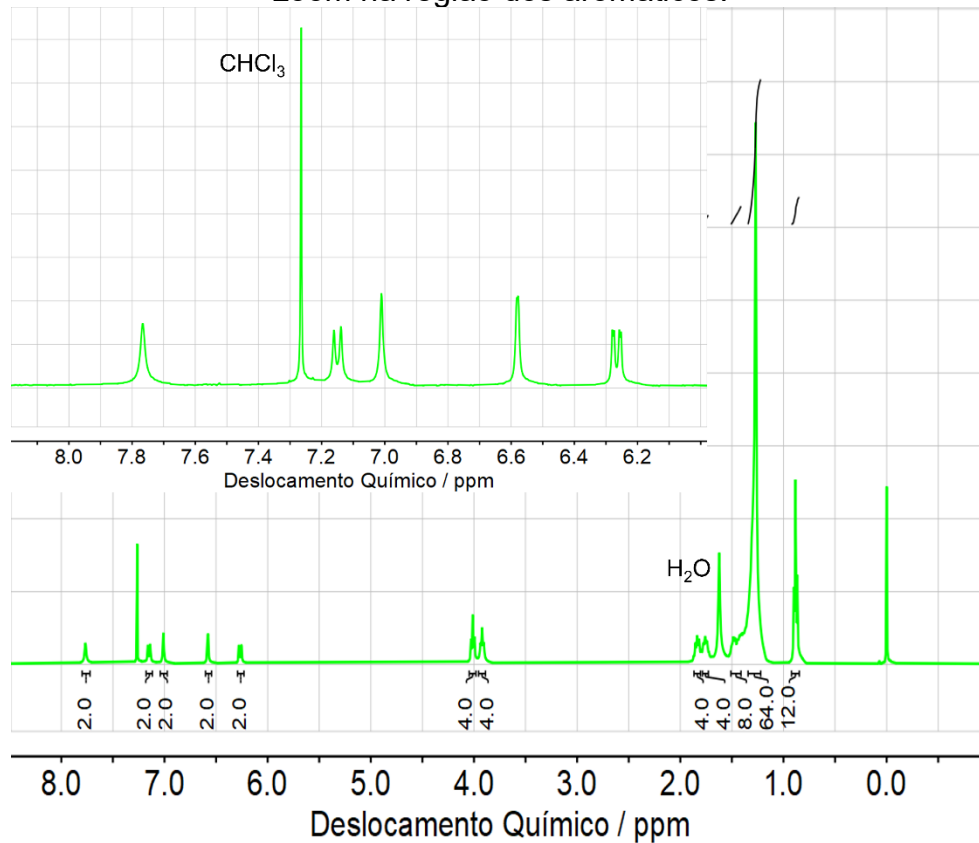


Figura 44 - Espectro de absorção na região de UV-Vis dos complexos **Ni04**, **Ni30** e **Ni34** em DCM. As absorvidades molares foram calculadas utilizando concentrações na ordem de 10^{-5} a 10^{-6} mol L $^{-1}$ para todos os complexos.

