UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

WANDERSON SIRLEY REIS TEIXEIRA

**Análise da influência de condições experimentais
sobre o comportamento eletroquímico e a distribuição
dos produtos da oxidação eletroquímica de glicerol**

Versão Corrigida

São Paulo

Data de depósito na SPG:

23/07/2015

WANDERSON SIRLEY REIS TEIXEIRA

**Análise da influência de condições experimentais sobre o
comportamento eletroquímico e a distribuição dos produtos da
oxidação eletroquímica de glicerol**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
Obtenção do título de Mestre em Química
Orientador: Prof. Dr. Jonas Gruber*

São Paulo

2015

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Teixeira, Wanderson Sirley Reis
T266a Análise da influência de condições experimentais sobre o
comportamento eletroquímico e a distribuição dos produtos da
oxidação eletroquímica de glicerol / Wanderson Sirley Reis
Teixeira. -- São Paulo, 2015.
108p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Gruber, Jonas

1. Síntese : Química orgânica I. T. II. Gruber, Jonas,
orientador.

547.2 CDD

“Análise da influência de condições experimentais sobre o comportamento eletroquímico e a distribuição dos produtos da oxidação eletroquímica de glicerol”

Wanderson Sirley Reis Teixeira

Aprovado em: __/__/__

Banca Examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*A todos que em algum momento me ajudaram,
Especialmente à minha mãe, Léia Reis Pinto*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jonas Gruber pela confiança em mim depositada, pelas proveitosas discussões, ensinamentos transferidos e constante ajuda ao longo de todo o período que temos trabalhado juntos.

Aos Profs. Drs. Hans Viertler, Rosamaria Wu Chi Li e Claudimir Lucio Lago pelas discussões valiosas, doação de reagentes e disponibilização de instrumentos analíticos e laboratórios.

Agradecimento especial deve ser dado ao Dr. Fernando Silva Lopes e Me. Guilherme Minoru Hotta, pelo empréstimo de eletrodos, no desenvolvimento do método analítico e pelo constante auxílio e rápida manutenção nos equipamentos de análise instrumental.

Aos professores do IQ-USP que colaboraram com a minha formação e fizeram aumentar em mim o gosto pela Química e pela Pesquisa. Aos meus antigos e atuais colegas de laboratório, especialmente, Wellington Gonçalves, Elaine Yamauchi e Juliana Cordeiro que me ajudaram tanto no Mestrado quanto na Iniciação Científica.

Aos meus amigos de longa data, William R. da Silva e João M. Fogaça, por todos esses maravilhosos anos de amizade e aos grandes parceiros conquistados durante os primeiros anos de USP, Diogo S. Soares, Diolan G. Araújo e Márcia Oliveira, vocês foram fundamentais nessa jornada.

Aos antigos e atuais moradores e frequentadores da Antiga República Favela pelos bons anos de convivência e crescimento pessoal, em especial, Robson Guimarães (Robgol), João Dias (Johnny), Eli da Silva e Daniel Suzuki (Zozó).

Aos meus tios, Jeferson Padilha e Darlene Teixeira, e primos, Ana Larissa Padilha e Lucas Padilha, por toda ajuda, disponibilidade e atenção durante os dois últimos anos que temos estado tão próximos.

Ao meu pai, Paulo Barreto Teixeira, que me ensinou a ter responsabilidade e a ter bom humor para enfrentar os problemas da vida.

À minha mãe, Léia Reis Pinto, pela educação, por me ensinar a correr atrás dos meus objetivos, por ser, de longe, a minha maior apoiadora e por toda confiança que ela sempre depositou em mim. Agradeço também ao meu padrasto Marco van den Akker por toda ajuda.

À minha irmã, Singrid Reis Teixeira, pela grande companheira que ela é e pela imensa ajuda que ela sempre está disposta a me dar.

À minha namorada e grande amiga Daniele Camaliente, por estar tão presente em minha vida, pelo enorme carinho e cumplicidade ao longo dos últimos anos.

Por fim, ao CNPq e à FAPESP pela bolsa e projetos financiados.

RESUMO

Teixeira, W. S. R. **Análise da influência de condições experimentais sobre o comportamento eletroquímico e a distribuição dos produtos da oxidação eletroquímica de glicerol.** 2015. 108 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O glicerol, 1,2,3-propanotriol, é o principal subproduto da indústria do biodiesel, cerca de 10% em massa. Apesar das inúmeras aplicações que o glicerol tem na indústria, a oferta desse poliálcool, devido ao grande aumento da produção de biodiesel nos últimos anos, tem crescido tanto que o produto tem se acumulado nas usinas, levando a um desequilíbrio entre produção e consumo.

Dessa forma, muita pesquisa vem sendo feita na tentativa de utilizar essa abundante, barata e não tóxica matéria prima como base para a obtenção de energia e outros produtos de maior valor agregado. Dentre os vários processos para a conversão do glicerol, a eletro-oxidação recebe atenção especial devido à sua versatilidade, simplicidade e baixo custo.

Neste trabalho, utilizou-se a voltametria cíclica para a análise do comportamento eletroquímico do glicerol e dos possíveis produtos obtidos pela sua eletro-oxidação sobre diversos eletrodos e a influência de variáveis experimentais, tais como, solvente, eletrólito de suporte, concentrações de substrato e eletrólito de suporte, na atividade eletrocatalítica do sistema.

As técnicas de eletroforese capilar, coulometria e voltametria cíclica foram utilizadas para a determinação da taxa de conversão e análise quantitativa do glicerol e dos produtos obtidos por

meio de eletrólise exaustiva e como esses parâmetros são influenciados pelas variáveis experimentais.

Além disso, é importante citar que o método analítico baseado na técnica de eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato foi desenvolvido e otimizado durante o projeto de mestrado e tem grande relevância para este trabalho.

Palavras Chaves: síntese eletroquímica, oxidação eletroquímica, glicerol, eletroforese capilar.

ABSTRACT

Teixeira, W. S. R. **Analysis of the influence of experimental conditions on electrochemical behavior and the distribution of products obtained by electrooxidation of glycerol.** 2015. 108 p. Master Dissertation. Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Glycerol, 1,2,3-propanetriol, is the main by-product of biodiesel industry, around 10% w/w. Despite of several glycerol applications in industry, the offer of this polyalcohol has increased so much in the last years that it has accumulated in the mills, leading to an unbalance between its production and consumption.

Thus, a lot of research has been done trying to use this abundant, cheap and non-toxic raw material as the basis for energy production and synthesis of other more value-added compounds. Among the several conversion processes, the electrooxidation has drawn attention due to its versatility, simplicity and low cost.

Cyclic voltammetry is used for analyzing the electrochemical behavior of glycerol and the possible electroconversion products on several electrodes, as well as the influence of experimental variables, such as, solvent, supporting electrolyte and its concentration, substrate concentration on the electrocatalytic activity of the system.

Capillary electrophoresis, coulometry and cyclic voltammetry were used for determination of rate conversion and quantitative analyses of glycerol and the obtained products through bulk electrolysis and how these parameters are influenced by experimental conditions.

Besides, it is noteworthy that the analytical method based on capillary electrophoresis technique with contactless conductometric detection was developed and optimized along this Master project and it has large relevance for this work.

Keywords: Electrochemical synthesis, electrooxidation, glycerol, capillary electrophoresis.

LISTA DE SÍMBOLOS

j : densidade de corrente

j_{pico} : densidade de corrente de pico

E : potencial de eletrodo

E_{pico} : potencial de pico

$j_{\text{média}}$: densidade de corrente média

Q = carga elétrica

k = constante de velocidade da reação

F = constante de Faraday, 96500 C/mol

R = coeficiente de correlação linear

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

TEMPO: *N*-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

DHA: dihidroxiacetona

CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência

UV-VIS: ultravioleta- visível

MES: ácido 2-morfolinoetanossulfônico

CHES: ácido 2-(ciclohexilamino)etanossulfônico

TRIS: tris(hidroximetil)aminometano

Polibrene: brometo de hexadimetrina

CTAB: brometo de cetiltrimetilamônio

[emim]EtSO₄: etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio

DSA- TiM: ânodo dimensionalmente estável de titânio modificado

GC: carbono vítreo

LI: líquidos iônicos

PCA: análise de componente principal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: esquema dos possíveis produtos obtidos pela oxidação direta do glicerol.

Figura 2: voltamogramas de soluções aquosas de KOH 0,5 mol.L⁻¹ sem e com glicerol 5 mmol.L⁻¹, empregando eletrodos de trabalho de A) Au; B) Pt; C) Cu e D) Ag.

Figura 3: voltamogramas de soluções aquosas de KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sem e com glicerol 5 mmol.L^{-1} , empregando eletrodos de trabalho de A) aço inoxidável; B) DSA- TiM C) GC e D) grafite.

Figura 4: voltamogramas de soluções de metanol + KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sem glicerol; com glicerol $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

Figura 5: voltamogramas de soluções de ácido acético + LiCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ sem glicerol; com glicerol $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

Figura 6: voltamogramas de soluções de dioxano + perclorato de tetrabutilamônio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; dioxano + perclorato de tetrabutilamônio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ + glicerol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; dioxano/água, 80/20%, + perclorato de tetrabutilamônio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ + glicerol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

Figura 7: voltamogramas de [emim]EtSO₄; soluções de [emim]EtSO₄ + glicerol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; [emim]EtSO₄/água, 50/50%, + glicerol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

Figura 8: voltamogramas de soluções aquosas de glicerol $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ + várias concentrações de KOH empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

Figura 9: voltamogramas de soluções aquosas de KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ + várias concentrações de glicerol empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

Figura 10: voltamogramas empregando eletrodos de trabalho de Au, Pt, Cu e GC para soluções aquosas de KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sem e com A) dihidroxiacetona 5 mmol.L^{-1} e B) gliceraldeído 5 mmol.L^{-1} .

Figura 11: voltamogramas empregando eletrodos de trabalho de Au, Pt, Cu e GC para soluções aquosas de KOH 0,5 mol.L⁻¹ sem e com os ácidos A) glicérico 5 mmol.L⁻¹ B) hidroxipirúvico 5 mmol.L⁻¹ C) tartrônico 5 mmol.L⁻¹ e D) mesoxálico 5 mmol.L⁻¹.

Figura 12: voltamogramas empregando eletrodos de trabalho de Au, Pt, Cu e GC para soluções aquosas de KOH 0,5 mol.L⁻¹ sem e com os ácidos A) glicólico 5 mmol.L⁻¹; B) glioxílico 5 mmol.L⁻¹; C) oxálico 5 mmol.L⁻¹ e D) fórmico 5 mmol.L⁻¹.

Figura 13: voltamogramas empregando eletrodo de Au para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 2.

Figura 14: curvas de A) j_{pico1} ; B) j_{pico2} ; C) E_{pico1} e D) E_{pico2} extraídos dos voltamogramas da Figura 13.

Figura 15: $j_{média}$ e Q durante as eletrólises empregando eletrodo de Au para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 2.

Figura 16: curvas de concentração de glicerol e produtos observados durante eletrólises exaustivas empregando eletrodo de Au para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 2.

Figura 17: voltamogramas empregando eletrodo de Pt para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 4.

Figura 18: curvas de A) j_{pico1} , B) j_{pico2} , C) j_{pico3} , D) E_{pico1} , E) E_{pico2} e F) E_{pico3} extraídos dos voltamogramas da Figura 17.

Figura 19: $j_{média}$ e Q durante as eletrólises empregando eletrodo de Pt para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 4.

Figura 20: curvas de concentração de glicerol e produtos observados durante eletrólises exasutivas empregando eletrodo de Pt para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 4.

Figura 21: A) voltamogramas de soluções aquosas de KOH 0,5 mol.L⁻¹ e glicerol 0,2 mol.L⁻¹ com eletrodos de aço, DSA- TiM e grafite no início e fim da eletrólise e B) $j_{\text{média}}$ e Q durante as eletrólises com eletrodos de aço, DSA- TiM e grafite.

Figura 22: curvas de concentração de glicerol e produtos observados durante eletrólises exasutivas com eletrodos de A) aço, B) DSA- TiM e C) grafite.

Figura 23: eletroferogramas obtidos para glicerol, dihidroxiacetona e gliceraldeído 5mmol.L⁻¹ em uma única corrida para os dois detectores condutométricos com tampão de corrida de H₃BO₃ 60 mmol.L⁻¹/LiOH 30 mmol.L⁻¹.

Figura 24: curvas de calibração, equação da reta e valores de coeficiente de correlação obtidos para glicerol, dihidroxiacetona e gliceraldeído.

Figura 25: eletroferogramas obtidos para espécies iônicas 1 mmol.L⁻¹, com os tampões de A) CHES 30 mmol.L⁻¹/LiOH 10 mmol.L⁻¹ e B) TRIS 30 mmol.L⁻¹/HCl 10 mmol.L⁻¹.

Figura 26: eletroferogramas obtidos para espécies iônicas 1 mmol.L⁻¹, com os tampões de A) H₃BO₃ 60 mmol.L⁻¹/LiOH 30 mmol.L⁻¹ e B) MES 30 mmol.L⁻¹/histidina 30 mmol.L⁻¹ - polibrene 5% em volume.

Figura 27: eletroferogramas obtidos para espécies iônicas 1 mmol.L⁻¹, com os tampões de A) MES 30 mmol.L⁻¹/histidina 30 mmol.L⁻¹ - CTAB 200 μmol.L⁻¹ e B) Eletroferogramas de alíquotas coletadas durante a eletrólise do glicerol com Pt como eletrodo de trabalho.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: eletrodo de trabalho, volume de H₂O, quantidades de KOH e glicerol, intervalo de potencial utilizados nas voltametrias cíclicas, potenciais de trabalho utilizados nas amperometrias, intervalo de coleta das alíquotas em cada um dos ensaios realizados.

Tabela 2: condições experimentais utilizadas durante as eletrólises exaustivas empregando Au como eletrodo de trabalho.

Tabela 3: valores de k, ordem decrescente dos valores de k e número médio de elétrons transferidos por mol de glicerol para cada um dos ensaios da Tabela 2.

Tabela 4: condições experimentais utilizadas durante as eletrólises exaustivas empregando Pt como eletrodo de trabalho.

Tabela 5: valores de k, ordem decrescente dos valores de k e número médio de elétrons transferidos por mol de glicerol para cada um dos ensaios da Tabela 4.

Tabela 6: condições experimentais utilizadas durante as eletrólises exaustivas com materiais não nobres como eletrodo de trabalho.

Tabela 7: valores de k, ordem decrescente dos valores de k e número médio de elétrons transferidos por mol de glicerol para cada um dos ensaios da Tabela 6.

Sumário

1- Introdução	21
1.1- Biorrefinaria do glicerol	21
1.2- Oxidação do glicerol	22
1.3- Eletrossíntese orgânica	25
1.4- Eletro-oxidação de glicerol e álcoois similares	26
1.4.1- Conceitos gerais	26
1.4.2- Condições experimentais	27
1.4.3- Análise dos produtos	33
2- Objetivos	35
3- Materiais e Métodos	36
3.1 Materiais	36
3.1.1- Reagentes	36
3.1.2- Eletrodos	36
3.1.3- Célula eletroquímica	37
3.1.4- Equipamentos e softwares	38
3.2- Técnicas eletroquímicas e analíticas utilizadas	38
3.2.1- Voltametria cíclica	38
3.2.2- Cronoamperometria	39
3.2.3- Eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato	39
3.3- Metodologia	40
4- Parte experimental	42

4.1- Procedimentos Gerais	42
4.1.1- Limpeza dos eletrodos	42
4.1.2- Síntese do eletrodo de DSA- TiM	42
4.2- Análise do comportamento eletroquímico do glicerol e produtos da eletro-oxidação do glicerol sob diversas condições experimentais	43
4.2.1- Eletrodos de trabalho	43
4.2.2- Análise dos solventes	44
4.2.2.1- Metanol	44
4.2.2.2- Ácido acético	45
4.2.2.3- Dioxano	45
4.2.2.4- Líquido iônico	46
4.2.3- Eletrólito de suporte	47
4.2.4- Glicerol	48
4.2.5- Produtos da eletro-oxidação	49
4.3- Eletrólise	50
4.3.1- Voltametrias	53
4.3.2- Amperometrias	53
4.3.3- Quantificação do glicerol e produtos da reação	54
4.3.4- Determinação da constante de velocidade da reação	55
4.3.5- Determinação do número médio de elétrons transferidos por mol de glicerol convertido	56
4.4- Análise dos produtos	56
4.4.1- Espécies não ionizáveis	56

4.4.2- Espécies ionizáveis	57
4.4.2.1- LiOH/CHES	57
4.4.2.2- LiOH/H ₃ BO ₃	57
4.4.2.3- TRIS/HCl	57
4.4.2.4- MES/Histidina- polibrene	58
4.4.2.5- MES/Histidina- CTAB	58
5- Resultados e discussão	59
5.1- Análise do comportamento eletroquímico do glicerol e produtos da eletro-oxidação do glicerol sob diversas condições experimentais	59
5.1.1- Análise do comportamento eletroquímico do glicerol sob diversas condições experimentais	59
5.1.1.1- Eletrodos de trabalho	59
5.1.1.2- Solventes	65
a) Metanol	65
b) Ácido acético	66
c) Dioxano	67
d) Líquido iônico	68
5.1.1.3- Eletrólito de suporte e pH	70
5.1.1.4- Glicerol	71
5.1.2- Análise do comportamento eletroquímico dos produtos da eletro-oxidação do glicerol com diferentes eletrodos	71
5.2- Eletrólises	77
5.2.1- Eletrodo de trabalho: Ouro	77

5.2.2- Eletrodo de trabalho: Platina	87
5.2.3- Eletrodos de trabalho: Aço, DSA-TiM e grafite	95
5.3- Análise dos produtos	98
5.3.1- Análise das espécies não ionizáveis	98
5.3.2- Análise das espécies iônicas	100
6- Conclusão	104
7- Referências	107

1- Introdução

1.1- Biorrefinaria do glicerol

Nas últimas décadas, pesquisas focadas na utilização de biomassa como fonte renovável de energia e insumo para a indústria química têm se intensificado cada vez mais. Na área energética, um dos biocombustíveis de maior relevância é o biodiesel, que é obtido comercialmente por meio da trans-esterificação entre triacilglicerídeos, óleos vegetais ou gorduras animais, e álcoois na presença de um catalisador, normalmente hidróxidos de metais alcalinos, obtendo-se biodiesel e glicerol, 1,2,3-propanotriol, como principal subproduto, em cerca de 10% em massa [1].

Apesar de o glicerol ter vasta aplicação comercial, seja como matéria-prima ou como aditivo, em vários segmentos industriais, tais como: cosméticos, alimentos, farmacêuticas, resinas sintéticas, entre outros, a intensificação na produção de biodiesel, e consequentemente a do subproduto, tem aumentado tanto que o glicerol tem se acumulado nas usinas, levando a um desequilíbrio entre sua produção e seu consumo, o que já é tratado como um entrave para o mercado do próprio biodiesel, além de um problema ambiental [2].

¹ Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006, 10, 248-268.

² Cirimina, R.; Pina, C. D.; Rossi, M.; Pagliaro, M. Understanding glycerol market. European Journal of Lipid. Science and Technology, 2014, 116, 1432-1439.

Em 2004, o Departamento de Energia dos Estados Unidos elaborou uma lista das 14 moléculas mais promissoras, tanto por preço quanto disponibilidade, para o estabelecimento de bioplataformas, moléculas provenientes de biomassa que serviriam como base para a obtenção de produtos químicos, estando o glicerol entre elas [3,4].

O principal problema técnico para a conversão do glicerol em outros compostos de maior valor agregado é a grande simetria entre as funcionalidades da molécula, o que dificulta a transformação de forma seletiva. No entanto, muita pesquisa vem sendo feita nessa área e muitas reações envolvendo o glicerol como substrato têm sido estudadas, tais como: redução, halogenação, desidratação, esterificação, eterificação e oxidação, e até processos de conversão em escala industrial já foram obtidos e vêm sendo utilizados [5].

1.2- Oxidação do glicerol

Vários trabalhos relacionados à oxidação direta do glicerol por vias química, biológica e eletroquímica levando a diversos produtos já foram publicados, Figura 1, todos com aplicação na indústria e considerável valor de mercado [5].

³ Wepy, T.; Pedersen, G. Top value added Chemicals from biomass. US Department of Energy, 2005, 1.

⁴ Rodrigues, J. A. R. Do Engenho à Biorefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. Química Nova, Revisão, 2011, 34, 1242-1254.

⁵ Pagliaro, M.; Rossi, M. The Future of Glycerol, 2nd Edition, 2010, RSC publishing.

Figura 1: esquema dos possíveis produtos obtidos pela oxidação direta do glicerol.

Nas oxidações químicas clássicas, é necessário o uso de fortes agentes oxidantes que, na maioria dos casos, geram resíduos tóxicos e de difícil tratamento [6]. Devido a isso, cada vez mais a catálise heterogênea tem ganhado espaço. No entanto, os catalisadores utilizados têm

⁶ Berka, A.; Procházková, I. The oxidation of organic substances by compounds of tervalent manganese- I Oxidation of mandelic acid, ethylene glycol, glycerol and D-mannitol by the pyrophosphate complex of manganese (III) and by manganese (III) sulphate. Talanta, 1974, 21, 157-161.

síntese dispendiosa e são baseados em metais nobres de alto custo. Além disso, a reação é pouco seletiva e misturas de produtos são obtidas [7,8].

Inúmeros micro-organismos são capazes de fermentar o glicerol, dentre eles o *Gluconobacter oxidans*, que oxida seletivamente o poliol a dihidroxicetona (DHA), sendo este o principal processo industrial para obtenção dessa cetona. Apesar de, em geral, as rotas bioquímicas serem bastante seletivas a um determinado produto, algumas características problemáticas da maioria dos processos bioquímicos são a inoculação tediosa, complexa engenharia de reatores e etapas de separação sofisticadas e, muitas vezes, alto efeito inibitório do produto gerado sobre o micro-organismo [9].

A oxidação eletroquímica, assim como a química, é pouco seletiva e metais nobres são os principais materiais utilizados para a construção dos eletrodos. No entanto, a via eletroquímica tem algumas vantagens, tais como: a distribuição dos produtos pode ser controlada pelas condições experimentais, nenhum, ou pouco, resíduo é gerado e baixos custos de operação [10].

⁷ Prati, L.; Villa, A.; Porta, F.; Wang, D.; Su, D. Single-phase gold/palladium catalyst: The synergistic effect. *Catalysis Today*, 2007, 122, 386- 390.

⁸ Worz, N.; Brandner, A.; Claus, P. Platinum-Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: Kinetics and the Origin of Selective Deactivation. *Journal of Physical Chemistry- C* 2010, 114, 1164–1172.

⁹ Bauer, R.; Katsikis, N.; Varga, S.; Hekmat, D. Study of the inhibitory effect of the product dihydroxyacetone on *Gluconobacter oxidans* in a semi-continuous two stage repeated-fed-batch process. *Bioprocess and Biosystem Engineering*, 2005, 28, 37-43.

¹⁰ Simões, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C. Electrochemical Valorisation of Glycerol. *ChemSusChem*, 2012, 5, 2106-2124.

1.3- Eletrossíntese orgânica

Apesar de a eletroquímica ter nascido como um método sintético, com o passar dos séculos, o avanço da ciência e sua divisão em áreas bem delimitadas e o fato de geralmente os conteúdos teóricos e práticos de eletroquímica serem abordados dentro de disciplinas relacionadas à físico-química e química analítica, respectivamente, faz com que muitos químicos orgânicos se distanciem e deixem de usar essa importante ferramenta sintética, que, muitas vezes, dependendo da transformação desejada, pode apresentar várias vantagens em relação às reações orgânicas convencionais, tais como: alta economia atômica, condições reacionais amenas, muitas vezes apenas prótons e elétrons são os reagentes envolvidos, disponibilidade de métodos analíticos para predizer ou elucidar os mecanismos e/ou formação de produtos, distribuição de produtos controlada pelas condições experimentais utilizadas, pequena geração de resíduo e baixos custos de operação [11].

Muitos trabalhos utilizando a eletrossíntese orgânica como principal ferramenta sintética estão presentes na literatura [12], inclusive alguns específicos para a conversão de moléculas provenientes da biomassa, como por exemplo, ligninas [13], celulose [14] e furfural [15]. No que

¹¹ Lund, H.; Hammerich, O. Organic Electrochemistry, 4th edition, 2001, New York.

¹² Yoshida, J.; Kataoka, K.; Horcajada, R.; Nagaki, A. Moderning Strategies in Electroorganic Synthesis. Journal of Chemical Reviews, 2008, 108, 2265-2299.

¹³ Pardini, V. L.; Vargas, R. R.; Viertler, H.; Utley, J. H. P. Anodic cleavage of lignin model dimers in methanol. Tetrahedron, 1992, 48, 7221-7228.

¹⁴ Sugano, Y.; Vestergaard, M.; Yoshikawa, H.; Saito, M.; Tamiya, E. Direct Electrochemical Oxidation of Cellulose: A Cellulose-Based Fuel Cell System. Electroanalysis, 2010, 22, 1688-1694.

diz respeito à utilização da eletrossíntese em escala industrial, poucos processos têm relevância, possivelmente, devido aos problemas técnicos intrínsecos da técnica e o alto custo inicial para a construção da planta. Alguns exemplos de processos bem-sucedidos são: hidrodimerização de acrilonitrila (Monsanto), oxidação de aromáticos metílicos (BASF) e metoxilação de furanos (Otsuka) [16].

1.4- Eletro-oxidação de glicerol e álcoois similares

1.4.1- Conceitos gerais

Vários álcoois já foram testados como substrato para a eletro-oxidação a fim de se obter produtos de maior valor agregado e/ou geração de energia elétrica através de células a combustível. Quando comparado com outros álcoois e polialcoóis comuns, o glicerol é o que se mostrou mais ativo sobre eletrodos de ouro [17], platina [18] e paládio [19], devido à quantidade de hidroxilas e o arranjo estérico da molécula [18].

¹⁵ Parpot, P.; Bettencourt, A. P.; Chamoulaud, G.; Kokoh, K. B.; Belsir, E. M. Electrochemical investigations of the oxidation–reduction of furfural in aqueous medium: Application to electrosynthesis. *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 397-403.

¹⁶ Pletcher, D.; Walsh, F. C. *Industrial Electrochemistry*; 2nd edition, 1993, Springer Netherlands.

¹⁷ Zhang, J.; Liang, Y.; Li, N.; Li, Zhuo, Xu, C.; Jiang, S. P. A remarkable activity of glycerol electrooxidation on gold in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 2012, 59, 156-159.

¹⁸ Jin, C.; Sun, X.; Chen, Z. Electrocatalytic oxidation of C₃ alcohols on Au, Pt, and Pt- modified electrodes. *Chemical Engineering Technology*, 2012, 6, 1064-1068.

¹⁹ Bambagioni, V.; Bianchini, C.; Marchionni, A.; Filippi, J.; Vizza, F.; Teddy, J.; Serp, P.; Zhian, M. Pd and Pt- Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol

Além disso, o glicerol apresenta outras grandes vantagens: renovável, abundante e de baixo custo, baixa toxicidade, alto ponto de ebulição, altas estabilidades química e térmica, fácil de armazenar e transportar, alta densidade energética teórica, 5 kWh/kg, e, se completamente oxidado, 14 elétrons são transferidos por molécula de substrato [20,18].

1.4.2- Condições experimentais

Como já destacado, o rendimento e a seletividade da oxidação de glicerol por via eletroquímica são totalmente dependentes das condições experimentais utilizadas: eletrodo, potencial de trabalho, programa de potencial, solvente, eletrólito e concentração do eletrólito de suporte, concentração de glicerol, pH do meio reacional, temperatura, pressão de oxigênio, estrutura da célula eletroquímica, entre outros.

De fato, o eletrodo de trabalho é o principal parâmetro a ser considerado, pois é sobre ele que ocorre a adsorção do substrato e a transferência de elétrons, logo, é natural que a maioria dos trabalhos a respeito da eletro-oxidação do glicerol esteja relacionada à síntese e caracterização de novos materiais para eletrodos.

A utilização de metais nobres, Au, Pd e Pt, como ânodos em células eletroquímicas é bastante comum, além disso, esses metais apresentam grande atividade catalítica para a

fuel cells with an anion exchange membrane (alcohol= methanol, ethanol, glycerol). Journal of Power Source, 2009, 190, 241-251.

²⁰ Oliveira, V. L.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Tremiliosi Filho, G.; Kokoh, K. B. Studies of the reactions products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. Electrochimica Acta, 2014, 117, 255-262.

conversão de glicerol [21]. Os metais nobres têm a vantagem de não passivarem com facilidade sob as condições experimentais, no entanto, principalmente sobre a platina e paládio, é comum a adsorção de resíduos que reduzem a atividade do eletrodo obrigando a constante limpeza de sua superfície [22]. Contudo, certamente o principal problema na utilização de metais nobres como eletrodos é que esses materiais são muito caros [17]. Diversas ligas e outros materiais para eletrodos podem ser obtidos pela mistura de dois ou mais metais ou óxidos metálicos, gerando novas superfícies que apresentam propriedades completamente diferentes daquelas do metal puro [23].

Nos últimos anos, com a consolidação da nanotecnologia e o desenvolvimento de técnicas para síntese de nanopartículas, os eletrodos propriamente metálicos, têm sido substituídos por eletrodos constituídos por uma matriz inerte sobre a qual se depositam as nanopartículas metálicas, visto que para as reações eletrocatalisadas apenas a área superficial do eletrodo é relevante [21].

Dessa forma, alterando algumas variáveis sintéticas, tais como: metal(is) utilizado(s) e proporção relativa entre eles, matriz, razão entre metal e matriz, forma da nanopartícula, forma de deposição, entre outras, é possível a construção de diversos novos materiais metálicos ou multimetálicos que possuem atividades eletrocatalíticas e seletividades bastante diferentes. Dessa

²¹ Razmi, H.; Habibi, E. Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 16800-16809.

²² Yildiz, G.; Kadirgan, F. Electrocatalytic Oxidation of Glycerol- Behavior of Palladium in Alkaline Medium. *Journal of Electrochemical Society*, 1994, 141, 725-730.

²³ Avramov-Ivić, M.; Jovanić, V.; Vljanić, G.; Popić, J. The electrocatalytic properties of the oxides of noble metals in the electro-oxidation of some organic molecules. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 423, 119-124.

forma, Kim e col. mostraram que eletrodos multimetálicos de PtRuSn são mais ativos e estáveis que o eletrodo de Pt para conversão do glicerol [24] e Kopper e col., utilizando um sistema bimetalico de platina e bismuto obtiveram a oxidação 100% seletiva da hidroxila secundária do glicerol, levando a dihidroxiacetona, enquanto que o eletrodo comum de platina oxida preferencialmente as hidroxilas primárias [25].

Simplificadamente, para que ocorra a transferência de elétrons entre o substrato e o eletrodo, dois fatores devem ser levados em consideração: a sobreposição efetiva dos orbitais, ou seja, o material que constitui o eletrodo e a molécula do substrato devem ter orbitais simétricos entre si, o que é uma característica intrínseca do material e do substrato; e as energias dos dois orbitais devem ser próximas. A princípio, energia do orbital do substrato não pode ser alterada, no entanto, a energia do material do eletrodo de trabalho pode ser alterada por meio da variação de seu potencial [26].

O potencial do eletrodo de trabalho, que é um valor relativo, é sempre comparado a um eletrodo de referência e pode ser ajustado por meio de um potenciostato. Para a oxidação do glicerol, muitos trabalhos utilizando várias faixas de potencial já foram descritos. Por exemplo,

²⁴ Kim, H. J.; Choi, S. M.; Green, S.; Tompsett, G. A.; Lee, S. H.; Huber, G. W.; Kim, W. B. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidation of ethylene glycol and glycerol. *Applied Catalysis B*, 2011, 101, 366-375.

²⁵ Kwon, Y.; Birdja, Y.; Spanos, I.; Rodriguez, P.; Koper, M. T. M. Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth. *Catalysis*, 2012, 2, 759-764.

²⁶ Bard, A. J; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods and Applications*. 2nd edition, 2000, John Wiley & Sons, Inc.

Li e col. [27] e Otomo e col. [28] realizaram eletrólises de glicerol com eletrodos de Au e Pt, respectivamente, sob vários potenciais e mostraram que quanto maior o potencial, maior a seletividade a produtos mais oxidados e de menor cadeia carbônica [29].

Como já mencionado, vários materiais utilizados como eletrodos de trabalho perdem rapidamente a atividade catalítica devido à adsorção de óxidos sobre sua superfície, fenômeno conhecido como envenenamento do eletrodo [29]. Por isso, quando se conduz uma eletrólise exaustiva, é necessário a constante limpeza da superfície por meio da aplicação de potenciais diferentes daquele no qual o substrato é de fato oxidado. Potenciais mais altos servem para a oxidação do material adsorvido e potenciais mais baixos servem para a redução do material adsorvido e para a adsorção de novas moléculas do substrato. Os potenciais utilizados, ordem e intervalo de tempo que o sistema fica em um determinado potencial geram uma sequência conhecida como programa de potencial, que é outra variável que altera o rendimento e a seletividade da reação. Belgsir et al., trabalhando com moléculas orgânicas oxigenadas mostraram como a forma do programa de potencial interfere na eletro-oxidação de etilenoglicol e propanodiol [30].

²⁷ Xin, L.; Zhang, Z.; Wang, Z.; Li, W. Simultaneous Generation of Mesoxalic Acid and Electricity From Glycerol on a Gold Anode Catalyst in Anion- Exchange Membrane fuel Cells. *Chemcatchem*, 2012, 8, 1105-1114.

²⁸ Ishiyama, K.; Kosaka, F.; Shimada, I.; Oshima, Y.; Otomo, J. Glycerol electro-oxidation on carbon- supported platinum catalyst at intermediate temperatures. *Journal of Power Sources*, 2013, 225, 141-149.

²⁹ Kwon, Y.; Schouten, K. J. P.; Koper, M. T. M. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. *Chemcatchem*, 2011, 3, 1176-1185.

³⁰ Belgsir, E. M.; Bouhier, E.; Yei, H. E.; Kokoh, K. B.; Beden, B.; Huser, H. Leger, J-M.; Lamy, C. Electrosynthesis in aqueous medium: a kinetic study of electrocatalytic oxidation of oxygenated organic molecules. *Electrochimica Acta*, 1991, 36, 1157-1164.

Li e col. demonstraram que, utilizando Au em meio alcalino, quanto maior a concentração do substrato na célula eletroquímica, maior é a corrente observada [31]. No entanto, para o eletrodo de Pd em meio básico, quando se utiliza concentrações de glicerol acima de 1 mol.L⁻¹, há a diminuição da corrente que atravessa o sistema [21].

No que diz respeito ao eletrólito de suporte, a maioria dos trabalhos utiliza hidróxidos de metais alcalinos em concentrações da ordem de 0,1 a 1 mol.L⁻¹. Acredita-se que esses eletrólitos auxiliam na formação de óxidos metálicos na superfície do eletrodo metálico e, principalmente sobre o ouro, exercem um papel fundamental no processo catalítico. Utilizando ácidos como eletrólito de suporte, apenas a platina é ativa para a oxidação de glicerol, no entanto, a densidade de corrente observada é muito menor [22]. O aumento do pH leva ao aumento da densidade de corrente e ao deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos, facilita a desprotonação do álcool e aumenta o recobrimento da superfície do eletrodo pelo íon OH⁻, levando à melhora da cinética da reação [32,21].

Em alguns trabalhos, utilizam-se mediadores eletroquímicos como agentes oxidantes. Mediadores são espécies químicas que se oxidam ou se reduzem na superfície do eletrodo, gerando intermediários ativos que reagem com o substrato no seio da solução. Pagliaro et al. utilizaram o radical *N*-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) como mediador, obtendo alta

³¹ Zhang, Z.; Xin, L.; Li, W. Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion- exchange membrane- direct glycerol fuel cell (AEM- DGFC). International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 9393-9401.

³² Xin, L.; Zhang, Z.; Qi, J.; Chadderton, D.; Li, W. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on supported Pt and Au catalysts in alkaline media: Reaction pathway investigation in three- electrode cell and fuel cell reactors. Applied Catalysis B, 2012, 125, 85-94.

seletividade para a dihidroxiacetona após 20 horas. Já em reações mais prolongadas, 200 h, a DHA é oxidada a ácido mesoxálico [33].

A temperatura da célula eletroquímica também é uma variável relevante. Normalmente, em temperaturas mais elevadas, o transporte de massa pelo sistema é mais efetivo e as energias médias das moléculas são maiores, levando a maiores densidades de corrente e, portanto, à maiores taxas de conversão [21].

Outros fatores relevantes para reações de eletrossíntese orgânica são: solvente, estrutura da célula eletroquímica, pressão parcial e concentração de oxigênio dissolvido. Cabe ressaltar, no entanto, que não foram encontrados na literatura trabalhos sobre a eletro-oxidação de álcoois similares ao glicerol, nos quais é discutida a influência dessas variáveis.

Pelo fato de a transferência de carga ocorrer apenas na fronteira entre o eletrodo e o meio que conduz a corrente elétrica, certamente o solvente, ou mistura de solventes, é de extrema importância em qualquer reação eletroquímica e certos fatores, tais como: janela de potencial, constante dielétrica, pKa, viscosidade, habilidade para dissolver o substrato e eletrólito de suporte, formação de pares iônicos, solvatação e complexação de intermediários, podem interferir significativamente na conversão e distribuição dos produtos de uma reação [11].

A estrutura, compartimentos divididos ou não e material utilizado para a construção da célula eletroquímica podem interferir na taxa de conversão do glicerol e na seletividade da reação. Normalmente, células eletroquímicas de compartimentos divididos apresentam maior resistência à passagem de corrente elétrica do que as não-divididas, levando a uma menor

³³ Ciriminna, R.; Palmisano, G.; Pina, C. D.; Rossi, M.; Pagliaro, M. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47, 6993-6995.

corrente e, conseqüentemente, menor taxa de conversão. Além disso, costuma-se isolar os compartimentos do ânodo e cátodo em eletrólises exaustivas para que os produtos gerados no eletrodo de trabalho não sofram reações adicionais, ou até o produto retorne ao substrato, no caso das reações reversíveis, no eletrodo auxiliar [34]. No caso específico da eletro-oxidação de glicerol, apesar de a reação não ser reversível, na maioria dos trabalhos foram utilizadas células de compartimentos divididos [32].

O oxigênio é considerado um sério problema em uma eletrólise exaustiva pois, sendo muito reativo, pode formar óxidos sobre a superfície do eletrodo ou intermediários e radicais oxigenados que podem reagir com o substrato, formando vários subprodutos. Por essa razão, normalmente, a célula eletroquímica é purgada com gases inertes antes e durante a eletrólise [11, 26].

1.4.3- Análise dos produtos

A grande maioria dos trabalhos sobre eletro-oxidação do glicerol faz uso da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para a análise da conversão de glicerol e formação de produtos, utilizando as seguintes condições experimentais: coluna HPX 87H (biorad), solução aquosa de ácido sulfúrico diluído como fase móvel e os detectores de índice de refração e absorbância no UV-Vis [35,27].

³⁴ Gallone, P.; Giuffré, L.; Modica, G. Developments in separator technology for electrochemical reactors. *Electrochimica Acta*, 1983, 28, 1299-1307.

³⁵ Kwon, Y.; Koper, M. T. M. Combining Voltametry with HPLC: Application to Electro-oxidation of Glycerol. *Analytical Chemistry*, 2010, 82, 5420-5424.

Muitas vezes a espectroscopia no infravermelho também é utilizada como ferramenta para a determinação dos produtos formados e elucidação dos mecanismos envolvidos nas reações [36,37].

³⁶ Schnaidt, J.; Heinen, M.; Denot, D.; Jusys, Z.; Behm, R. J.; Electrooxidation of glycerol studied by combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry under continuous flow conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 661, 250-264.

³⁷ Bott Neto, J. L.; Garcia, A. C.; Oliveira, V. L.; de Souza, N. E.; Tremiliosi Filho, G. Au/C catalyst prepared by a green method towards C3 alcohol electrooxidation: A cyclic voltametry and in situ FTIR spectroscopy study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 735, 57- 62.

2- Objetivos

Os objetivos deste trabalho de mestrado são:

- 1- Análise, por meio de voltametria cíclica, do comportamento eletroquímico do glicerol e dos possíveis produtos da eletro-oxidação do glicerol e estudo da atividade catalítica do sistema eletrodo/solução quando submetido a diversas condições experimentais.
- 2- Análises do comportamento eletroquímico do sistema, determinação da taxa de conversão e da distribuição dos produtos durante a eletrólise exaustiva do glicerol sob diversas condições experimentais.
- 3- Desenvolvimento de um método analítico, visando a determinação e análise quantitativa do glicerol e dos produtos de eletro-oxidação, utilizando a eletroforese capilar com detector condutométrico sem contato.

3- Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1- Reagentes

Sigma-Aldrich: glicerol 99,0%, DL-gliceraldeído 90,0%, ácido glioxílico mono-hidratado 98,0%, 1,3 dihidroxiacetona dímero 97,0%, ácido beta-hidroxi pirúvico 95,0%, ácido fórmico 95,0%, ácido oxálico 97,0%, mesoxalato de sódio mono-hidratado 98,0%, ácido oxálico 99,0%, cloreto de lítio 99,0%, hidróxido de lítio 98,0%, ácido 2-morfolinoetanossulfônico (MES) hidratado 99,5%, L-histidina 99,0%, ácido 2-(ciclohexilamino)etanossulfônico (CHES) 99,0%, tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) 99,8%, brometo de hexadimetrina (polibrene) 94,0% e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 99,0%. Fluka: ácido tartrônico 97,0% e perclorato de tetrabutilamônio 99,0%. Alfa Aesar: DL- glicerato de cálcio di-hidratado 98,0%. Iolitec: etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio 99,0% VETEC: dioxano 99,0%. Labsynth: hidróxido de potássio 100,0%, metanol P.A., ácido acético glacial 100,0%, ácido clorídrico 37,0%. F. Maia: ácido perclórico 72,0%, bicarbonato de potássio 99,5%. Água desionizada ~ 18 MΩ.cm.

3.1.2- Eletrodos

Eletrodo de trabalho: Diversos eletrodos de trabalho foram utilizados nos vários ensaios realizados durante este projeto. Ouro: disco 0,2 cm², fio 0,02 cm² e chapa 8,7 cm². Platina: disco 0,2 cm², fio 0,02 cm² e chapa 11,5 cm². Cobre: disco 0,2 cm². Prata: fio 0,02 cm². Aço inoxidável 304: fio 0,5 cm² e chapa 30,8 cm². DSA-TiM: chapa 0,5 cm². Carbono vítreo: 0,2 cm². Grafite:

bastões de 0,5 e 5,7 cm². As áreas descritas correspondem às áreas geométricas dos eletrodos e os valores são aproximados.

Eletrodo de referência: Durante todo o trabalho o eletrodo de referência utilizado foi um fio de prata sobre o qual foi depositado AgCl, que foi mantido imerso em solução saturada de KCl e separado da solução por uma membrana semipermeável.

Eletrodo auxiliar: Vários eletrodos foram utilizados como eletrodos auxiliares durante este trabalho. Platina: fio 0,7 cm² e rede 25 cm². Aço inoxidável 304: chapa 55,8 cm². As áreas descritas correspondem às áreas geométricas dos eletrodos e os valores são aproximados.

3.1.3- Célula eletroquímica

As células eletroquímicas foram: frasco de polietileno de 30 mL, para os ensaios em que foram realizadas eletrólises exaustivas, e béquer de vidro 10 mL, para os ensaios voltamétricos rápidos. Os eletrodos foram fixados com garras e tampas de acrílico. Em ambas as células utilizadas o ânodo e o cátodo foram posicionados no mesmo compartimento, célula sem divisão. Durante as eletrólises, a solução foi agitada com o auxílio de um agitador magnético. Os ensaios foram conduzidos com atmosfera ambiente, ou seja, não foi utilizado gás inerte para remover oxigênio da célula eletroquímica.

3.1.4- Equipamentos e softwares

O potenciostato utilizado foi um Metrohm Autolab 100N com software de controle GPES versão 4.9. O aparelho de eletroforese capilar foi construído no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica Instrumental do IQ- USP sob coordenação dos Profs. Drs. Claudimir L. Lago, Ivano G. R. Gutz e Lúcio Angnes. O sistema de detecção é duplo e baseia-se na análise condutométrica sem contato. O *software* de controle também foi desenvolvido nesse laboratório, utilizando-se a plataforma *Labview*.

3.2 - Técnicas eletroquímicas e analíticas utilizadas

3.2.1- Voltametria cíclica [26]

A voltametria é uma ferramenta eletroanalítica poderosa, é uma técnica de perturbação na qual o potencial de um eletrodo é variado ciclicamente em função do tempo, e a corrente que flui pelo sistema, que é dependente do potencial, é registrada em um gráfico corrente x potencial, conhecido como voltamograma. A velocidade de varredura e o número de ciclos podem ser controlados a fim da otimização dos resultados.

Por meio da voltametria é possível a obtenção de diversas informações cinéticas e termodinâmicas importantes, tais como, coeficientes de difusão, constante de transferência eletrônica e potencial padrão do par redox. Dessa forma, a técnica é útil tanto para análises qualitativas, identificação de processos redox na superfície de eletrodos, quanto quantitativas, determinação da concentração do substrato eletroativo em solução, através das equações pertinentes.

3.2.2- Cronoamperometria [26]

A cronoamperometria também é uma técnica de perturbação, no entanto, ao contrário da voltametria, nesta técnica mantém-se o potencial do eletrodo constante ao longo do tempo ou se faz variar de acordo com um programa de potencial, enquanto se observa as correntes que passam pelo sistema. Um gráfico de corrente em função do tempo é construído. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos importantes também podem ser obtidos.

3.2.3- Eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato

A eletroforese capilar é uma técnica de separação que se baseia na migração diferencial de espécies carregadas por um capilar, quando sobre esse se aplica um potencial elétrico. A técnica é bastante conhecida e utilizada para a separação de íons, no entanto, quando se pretende analisar espécies sem carga a cromatografia líquida é comumente utilizada, porém, se derivatizadas de alguma forma, espécies neutras também podem ser separadas e quantificadas por eletroforese capilar.

Os detectores utilizados em um instrumento de eletroforese capilar são, normalmente, os mesmos de um sistema de CLAE e, comumente, apresentam as mesmas desvantagens do sistema cromatográfico, somadas ao fato de ser difícil acoplar o detector à saída do capilar.

Na detecção condutométrica sem contato, um sinal alternado de alta frequência é aplicado a um ou dois eletrodos na cela de detecção. Como a reatância capacitiva diminui com o aumento da frequência, a impedância do capilar é reduzida, permitindo que as variações de condutividade da solução no interior do capilar sejam observadas mesmo com os eletrodos posicionados do lado

externo do capilar. Assim, a resposta do detector depende de diversos fatores, tais como, mobilidade do analito e do contra-íon do eletrólito, frequência e amplitude do sinal aplicado entre os eletrodos e geometria dos mesmos [38].

3.3- Metodologia

Primeiramente, os diferentes parâmetros analisados durante este trabalho: eletrodos, solventes, concentrações de eletrólito de suporte e glicerol, substratos e potencial de trabalho, além dos tampões de corrida utilizados nas análises por eletroforese capilar, foram escolhidos por estarem disponíveis no laboratório ou pelo baixo custo e pela fácil adaptação dos mesmos.

Em toda a primeira parte do trabalho, onde o objetivo era analisar o comportamento eletroquímico do sistema, a voltametria cíclica foi a única técnica utilizada. Dessa forma, nesses ensaios a atividade do sistema foi avaliada pela presença de picos anódicos no voltamograma e os valores j_{pico} e E_{pico} relacionados ao voltamograma.

As eletrólises exaustivas foram conduzidas com controle de potencial. Os potenciais de trabalho utilizados foram aqueles nos quais picos anódicos foram observados nos voltamogramas. A voltametria cíclica também foi utilizada para analisar como o comportamento eletroquímico do sistema varia ao transcorrer da reação, se o perfil do voltamogramas se mantém o mesmo ou até se há o surgimento ou desaparecimento de picos anódicos. As correntes obtidas durante as eletrólises foram registradas e integradas em função do tempo resultando na carga acumulada.

³⁸ Da Silva, J. A. F. Detecção condutométrica sem contato (oscilométrica) para eletroforese capilar de zona e cromatografia micelar eletrocinética. Tese de doutorado, Instituto de Química da USP- SP, 2001.

Durante a reação alíquotas de solução foram retiradas da célula eletroquímica e as concentrações de glicerol e dos ácidos glicérico, glicólico e fórmico foram determinadas por meio de eletroforese capilar. Conhecendo as concentrações de glicerol durante a reação, valores de constante de velocidade da reação puderam ser calculadas. Além disso, tendo a carga acumulada ao longo da reação e a quantidade de glicerol convertido foi possível obter o número médio de elétrons transferidos por mol de glicerol.

Por fim, na terceira parte do trabalho, vários tampões de corrida foram utilizados na tentativa de se obter um método analítico com linha de base estável, boa resolução entre picos, boa sensibilidade e baixo tempo de corrida para os analitos não ionizáveis e ionizáveis.

4- Parte experimental

4.1- Procedimentos Gerais

4.1.1- Limpeza dos eletrodos

Antes de cada ensaio os eletrodos foram limpos de acordo com os seguintes procedimentos: os eletrodos de disco foram polidos com suspensão de alumina 0,3 μm de granulometria. Os eletrodos de prata, DSA-TiM grafite e aço inoxidável foram lavados com clorofórmio e água desionizada. O restante dos eletrodos foram limpos por meio de chama no bico de Bunsen.

4.1.2- Síntese do eletrodo de DSA- TiM

O eletrodo de DSA- TiM é uma liga e foi sintetizado pelo seguinte método: em um erlenmeyer dotado de agitação magnética foram introduzidos: 1,192 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 0,682 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,0745 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 0,63 mL de HCl concentrado, 0,1700 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. A mistura foi agitada por 5 min, adicionando-se em seguida 5,580 g de $\text{Ti}(\text{BuO})_4$, 11,22 g de n-BuOH e 0,5624 g de Tween 80. A solução resultante foi aplicada com pincel sobre uma placa de titânio, previamente limpa com clorofórmio. A placa foi aquecida em estufa a 175 °C por 3 min, esfriada, pesada e uma nova camada da solução aplicada sobre a anterior. O processo foi repetido até o depósito atingir 5 mg/cm^2 . A placa foi colocada numa mufla a 500 °C por 10 min esfriada lentamente (aproximadamente 2 horas) até temperatura ambiente.

4.2- Análise do comportamento eletroquímico do glicerol e produtos da eletro-oxidação do glicerol sob diversas condições experimentais

4.2.1- Eletrodos de trabalho

Um béquer de vidro de 10 mL foi utilizado como célula eletroquímica. O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, fio de platina de $0,7 \text{ cm}^2$ foi o eletrodo auxiliar e disco de Au $0,2 \text{ cm}^2$ foi o eletrodo de trabalho, os eletrodos foram fixados com auxílio de garras. 4,45 mL de água desionizada, 0,5 mL de solução aquosa de KOH 5 mol.L^{-1} e uma barra magnética foram adicionados à célula eletroquímica. A solução foi agitada magneticamente. O comportamento eletroquímico da solução foi analisado por meio de voltametria cíclica, os parâmetros experimentais utilizados foram: potencial inicial de -1,0 V, velocidade de varredura 50 mV/s e no sentido positivo de potencial, os limites máximo e mínimo de potencial foram, respectivamente, -1,0 e 1,0 V. Durante as voltametrias a solução não foi agitada.

À célula foram adicionados 0,05 mL de solução aquosa de glicerol $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, a solução foi agitada e outra voltametria, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada.

Os outros eletrodos de trabalho testados foram: disco de platina $0,2 \text{ cm}^2$, disco de cobre $0,2 \text{ cm}^2$, fio de Prata $0,02 \text{ cm}^2$, fio de aço inoxidável $0,5 \text{ cm}^2$, chapa de DSA-TiM $0,5 \text{ cm}^2$, disco de carbono vítreo $0,2 \text{ cm}^2$ e bastão de grafite $0,5 \text{ cm}^2$. Procedimento idêntico foi repetido para cada um dos eletrodos de trabalho testados.

4.2.2- Análise dos solventes

4.2.2.1- Metanol

Um béquer de vidro de 10 mL foi utilizado como célula eletroquímica. O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, fio de platina de $0,7 \text{ cm}^2$ foi o eletrodo auxiliar e fio de Au $0,02 \text{ cm}^2$ foi o eletrodo de trabalho, os eletrodos foram fixados com auxílio de garras. 1,8 mL de metanol, 0,056 g de KOH e uma barra magnética foram adicionados à célula eletroquímica. A solução foi agitada magneticamente. O comportamento eletroquímico da solução foi analisado por meio de voltametria cíclica, os parâmetros experimentais utilizados foram: potencial inicial de 0,0 V, velocidade de varredura 50 mV/s e no sentido positivo de potencial, os limites máximo e mínimo de potencial foram, respectivamente, -1,0 e 1,0 V. Durante as voltametrias a solução não foi agitada.

À célula foram adicionados 0,2 mL de solução de glicerol 2 mol.L^{-1} em metanol, a solução foi agitada e outra voltametria, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada. Por fim, mais 0,2 mL de solução de glicerol 2 mol.L^{-1} em metanol foi adicionada à célula eletroquímica e mais uma voltametria cíclica foi realizada.

Mesmo procedimento foi repetido utilizando fio de platina $0,02 \text{ cm}^2$ como eletrodo de trabalho. As condições experimentais foram idênticas às utilizadas com o eletrodo de ouro.

4.2.2.2- Ácido acético

Um béquer de vidro de 10 mL foi utilizado como célula eletroquímica. O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, fio de platina de $0,7 \text{ cm}^2$ foi o eletrodo auxiliar e fio de Au $0,02 \text{ cm}^2$ foi o eletrodo de trabalho, os eletrodos foram fixados com auxílio de garras. 1,8 mL de ácido acético, 0,085 g de LiCl e uma barra magnética foram adicionados à célula eletroquímica. A solução foi agitada magneticamente. O comportamento eletroquímico da solução foi analisado por meio de voltametria cíclica, os parâmetros experimentais utilizados foram: potencial inicial de 0,0 V, velocidade de varredura 50 mV/s e no sentido positivo de potencial, os limites máximo e mínimo de potencial foram, respectivamente, -1,0 e 1,0 V. Durante as voltametrias a solução não foi agitada.

À célula foram adicionados 0,2 mL de solução glicerol de 2 mol.L^{-1} em ácido acético, a solução foi agitada e outra voltametria, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada. Por fim, mais 0,2 mL de solução de glicerol 2 mol.L^{-1} em ácido acético foi adicionada à célula eletroquímica e mais uma voltametria cíclica foi realizada.

Mesmo procedimento foi repetido utilizando fio de platina $0,02 \text{ cm}^2$ como eletrodo de trabalho. As condições experimentais foram idênticas às utilizadas com o eletrodo de ouro.

4.2.2.3- Dioxano

Um béquer de vidro de 10 mL foi utilizado como célula eletroquímica. O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, fio de platina de $0,7 \text{ cm}^2$ foi o eletrodo auxiliar e fio de Au $0,02 \text{ cm}^2$ foi o eletrodo de trabalho, os eletrodos foram fixados com auxílio de garras. 1,9 mL

de dioxano, 0,137 g de perclorato de tetrabutylamônio e uma barra magnética foram adicionados à célula eletroquímica. A solução foi agitada magneticamente. O comportamento eletroquímico da solução foi analisado por meio de voltametria cíclica, os parâmetros experimentais utilizados foram: potencial inicial de 0,0 V, velocidade de varredura 50 mV/s e no sentido positivo de potencial, os limites máximo e mínimo de potencial foram, respectivamente, -1,0 e 1,0 V. Durante as voltametrias a solução não foi agitada.

À célula foram adicionados 0,1 mL de solução de glicerol 2 mol.L⁻¹ em dioxano, a solução foi agitada e outra voltametria, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada. Por fim, 0,5 mL de água desionizada foi adicionado à célula eletroquímica e mais uma voltametria cíclica foi realizada.

Mesmo procedimento foi repetido utilizando fio de platina 0,02 cm² como eletrodo de trabalho. As condições experimentais foram idênticas às utilizadas com o eletrodo de ouro.

4.2.2.4- Líquido iônico

Um béquer de vidro de 10 mL foi utilizado como célula eletroquímica. O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, fio de platina de 0,7 cm² foi o eletrodo auxiliar e fio de Au 0,02 cm² foi o eletrodo de trabalho, os eletrodos foram fixados com auxílio de garras. 1 mL de etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio e uma barra magnética foram adicionados à célula eletroquímica. O comportamento eletroquímico da solução foi analisado por meio de voltametria cíclica, os parâmetros experimentais utilizados foram: potencial inicial de 0,0 V, velocidade de

varredura 50 mV/s e no sentido positivo de potencial, os limites máximo e mínimo de potencial foram, respectivamente, -2,0 e 2,0 V. Durante as voltametrias a solução não foi agitada.

À célula foram adicionados 9,2 mg de glicerol, a solução foi agitada e outra voltametria, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada. Por fim, mais 9,2 mg de glicerol e 1 mL de água desionizada foram adicionados à célula eletroquímica e mais uma voltametria cíclica foi realizada, para essa última voltametria o potencial inicial foi 0,0 V, velocidade de varredura 50 mV/s e no sentido positivo de potencial e os limites máximo e mínimo de potencial foram, respectivamente, -1,0 e 1,0 V.

Mesmo procedimento foi repetido utilizando fio de platina 0,02 cm² como eletrodo de trabalho. As condições experimentais foram idênticas às utilizadas com o eletrodo de ouro.

4.2.3- Eletrólito de suporte

Um béquer de vidro de 10 mL foi utilizado como célula eletroquímica. O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, fio de platina de 0,7 cm² foi o eletrodo auxiliar e disco de Au 0,2 cm² foi o eletrodo de trabalho, os eletrodos foram fixados com auxílio de garras. 4,80 mL de água desionizada, 0,20 mL de solução aquosa de glicerol 5 mol.L⁻¹, 10 µL de solução aquosa de KOH 5 mol.L⁻¹ e uma barra magnética foram adicionados à célula eletroquímica. A solução foi agitada magneticamente. O comportamento eletroquímico da solução foi analisado por meio de voltametria cíclica, os parâmetros experimentais utilizados foram: potencial inicial de 0,0 V, velocidade de varredura 50 mV/s e no sentido positivo de potencial, os limites máximo e mínimo

de potencial foram, respectivamente, - 0,7 e 0,7 V. Durante as voltametrias a solução não foi agitada.

À célula foram adicionados 40 μL de solução aquosa de KOH 5 mol.L^{-1} , a solução foi agitada e outra voltametria, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada. Em seguida foram adicionados à célula eletroquímica 50, 100, 350 e 650 μL de solução aquosa de KOH 5 mol.L^{-1} . Junto à terceira adição de KOH foi adicionado também 30 μL de solução aquosa de glicerol 5 mol.L^{-1} a fim de manter a concentração do substrato próxima à 0,2 mol.L^{-1} . A solução foi agitada após cada adição e uma voltametria cíclica, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada.

Mesmo procedimento foi repetido utilizando fio de platina 0,02 cm^2 como eletrodo de trabalho. As condições experimentais foram idênticas às utilizadas com o eletrodo de ouro.

4.2.4- Glicerol

Um béquer de vidro de 10 mL foi utilizado como célula eletroquímica. O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, fio de platina de 0,7 cm^2 foi o eletrodo auxiliar e fio de Au 0,02 cm^2 foi o eletrodo de trabalho, os eletrodos foram fixados com auxílio de garras. 4,5 mL de água desionizada, 0,5 mL de solução aquosa KOH 5 mol.L^{-1} e uma barra magnética foram adicionados à célula eletroquímica. A solução foi agitada magneticamente. O comportamento eletroquímico da solução foi analisado por meio de voltametria cíclica, os parâmetros experimentais utilizados foram: potencial inicial de 0,0 V, velocidade de varredura 50 mV/s e no

sentido positivo de potencial, os limites máximo e mínimo de potencial foram, respectivamente, -0,7 e 0,7 V. Durante as voltametrias a solução não foi agitada.

À célula foram adicionados 10 μL de solução aquosa de glicerol 5 mol.L^{-1} , a solução foi agitada e outra voltametria, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada. Em seguida foram adicionados à célula eletroquímica 40, 50, 100, 350 e 650 μL de solução aquosa de glicerol 5 mol.L^{-1} . Junto à quarta adição de KOH foi adicionado também 50 μL de solução aquosa de KOH 5 mol.L^{-1} a fim de manter a concentração do eletrólito próxima à 0,5 mol.L^{-1} . A solução foi agitada após cada adição e uma voltametria cíclica, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada.

Mesmo procedimento foi repetido utilizando fio de platina 0,02 cm^2 como eletrodo de trabalho. As condições experimentais foram idênticas às utilizadas com o eletrodo de ouro.

4.2.5- Produtos da eletro-oxidação

Um béquer de vidro de 10 mL foi utilizado como célula eletroquímica. O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, fio de platina de 0,7 cm^2 foi o eletrodo auxiliar e fio de Au 0,02 cm^2 foi o eletrodo de trabalho, os eletrodos foram fixados com auxílio de garras. 0,4 mL de água desionizada, 0,1 mL de solução aquosa de KOH 5 mol.L^{-1} e uma barra magnética foram adicionados à célula eletroquímica. A solução foi agitada magneticamente. O comportamento eletroquímico da solução foi analisado por meio de voltametria cíclica, os parâmetros experimentais utilizados foram: potencial inicial de -1,0 V, velocidade de varredura 50 mV/s e no

sentido positivo de potencial, os limites máximo e mínimo de potencial foram, respectivamente, -1,0 e 1,0 V. Durante as voltametrias a solução não foi agitada.

À célula foram adicionados 500 μL de solução aquosa de dihidroxiacetona 10 mmol.L^{-1} , a solução foi agitada e outra voltametria, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada.

Mesmo procedimento foi repetido utilizando disco de platina 0,2 cm^2 , disco de cobre 0,2 cm^2 e disco de carbono vítreo 0,2 cm^2 como eletrodos de trabalho. As condições experimentais foram idênticas às utilizadas com o eletrodo de ouro.

As soluções aquosas de todos os outros analitos estudados, gliceraldeído, ácidos glicérico, hidroxipirúvico, glioxílico, glicólico, mesoxálico, tartrônico, fórmico e oxálico, tinham a mesma concentração, 10 mmol.L^{-1} , dessa forma, o procedimento utilizado para análise do comportamento eletroquímico desses compostos foi idêntico àquele utilizado para a dihidroxiacetona.

4.3- Eletrólise

O procedimento descrito a seguir corresponde ao ensaio A com eletrodo de Au. No entanto, procedimento semelhante foi adotado para todos os ensaios conduzidos neste trabalho.

A tabela completa contendo as condições experimentais utilizadas e as exceções, quando houver, são mostradas na Tabela 1. As diluições das alíquotas foram ajustadas a fim de se obter uma linha base estável e boa resposta do detector. Para a análise dos produtos, o volume de

solução padrão adicionado foi ajustado a fim de se obter uma diferença satisfatória entre as respostas obtidas para as soluções da alíquota e alíquota + padrão.

Tabela 1: eletrodo de trabalho, volume de H₂O, quantidades de KOH e glicerol, intervalo de potencial utilizados nas voltametrias cíclicas, potenciais de trabalho utilizados nas amperometrias, intervalo de coleta das alíquotas em cada um dos ensaios realizados.

Eletrodo	Ensaio	H ₂ O (mL)	Volume de KOH 5 molL ⁻¹ adicionado (mL)	Volume de glicerol 5 molL ⁻¹ adicionado (mL)	Voltametria Intervalo de potencial (V)	Amperometrias- programa de potencial (V)/ tempo (s)	Alíquotas (h)
Au	A	28,74	0,06	1,20	-0,7 a 0,7	0,10/20; 0,60/5; -0,60/5	0; 1; 2; 4
Au	B	25,80	3,00	1,20	-0,7 a 1,0	0,10/20; 0,60/5; -0,60/5	0; 1; 2; 4; 8; 16
Au	C	10,80	18,00	1,20	-0,7 a 0,7	0,35/20; 0,60/5; -0,60/5	0; 1; 2; 4; 16
Au	D	26,94	3,00	0,06	-1,0 a 1,0	0,30/20; 0,60/5; -0,60/5	0; 1; 2; 4
Au	E	9,00	3,00	18,00	-0,7 a 0,7	0,05/20; 0,60/5; -0,60/5	0; 1; 2; 4; 16
Au	F	25,80	3,00	1,20	-0,7 a 0,7	0,55/20; 0,80/5; -0,60/5	0; 2; 4; 6; 12
Pt	A	28,74	0,06	1,20	-0,7 a 0,7	-0,20/20; 0,50/5; -0,50/5	0; 1; 2; 4; 6
Pt	B	25,80	3,00	1,20	-0,7 a 0,7	0,00/20; 0,50/5; -0,50/5	0; 1; 2; 4; 8; 16
Pt	C	10,80	18,00	1,20	-1,0 a 1,0	-0,15/20; 0,50/5; -0,50/5	0; 1; 2; 4; 16
Pt	D	26,94	3,00	0,06	-0,8 a 0,8	0,10/20; 0,50/5; -0,50/5	0; 1; 2; 4
Pt	E	9,00	3,00	18,00	-0,7 a 0,7	-0,25/20; 0,50/5; -0,50/5	0; 1; 2; 4; 6; 16
Pt	F	25,80	3,00	1,20	-0,7 a 0,7	0,40/20; 0,70/5; -0,5/5	0; 1; 2; 4; 6; 16
Aço ¹	-	25,80	3,00	1,20	-1,0 a 2,0	1,75/25; -0,5/5	0; 1; 4; 16
DAS- TiM	-	8,60	1,00	0,40	-1,0 a 1,0	1,30/25; -0,5/5	0; 2; 4; 16
Grafite	-	25,80	3,00	1,20	-1,0 a 2,0	1,30/25; -0,5/5	0; 16

1- Uma chapa de aço inoxidável 304 de 55,8 cm² foi utilizada como eletrodo auxiliar.

4.3.1- Voltametrias

Um béquer de polietileno de 30 mL foi utilizado como célula eletroquímica. O eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência, rede de platina de 25 cm² foi o eletrodo auxiliar e chapa de ouro 8,7 cm² foi o eletrodo de trabalho, os eletrodos foram fixados com auxílio da tampa de acrílico. 28,74 mL de água desionizada, 0,06 mL de solução aquosa de KOH 5 mol.L⁻¹ e uma barra magnética foram adicionados à célula eletroquímica. A solução foi agitada magneticamente. O comportamento eletroquímico da solução foi analisado por meio de voltametria cíclica, os parâmetros experimentais utilizados foram: potencial inicial de 0,0 V, velocidade de varredura 50 mV/s e no sentido positivo de potencial, os limites máximo e mínimo de potencial foram, respectivamente, -0,7 e 0,7 V. Durante as voltametrias a solução não foi agitada.

À célula foram adicionados 1,20 mL de solução aquosa de glicerol 5 mol.L⁻¹, a solução foi agitada e outra voltametria, utilizando as mesmas condições experimentais já descritas, foi realizada. Antes de se iniciar a eletrólise uma alíquota de 0,5 mL da solução foi retirada da célula eletroquímica.

4.3.2- Amperometrias

A eletrólise exaustiva foi realizada utilizando o seguinte programa de potencial: 0,10 V durante 20 s, 0,60 V por 5 s, seguido por -0,60 V durante 5 s. O ciclo foi repetido várias vezes. Apenas o intervalo de tempo em que o potencial de trabalho é aplicado ao sistema é considerado para contabilizar o tempo transcorrido de reação. Durante a eletrólise a solução foi agitada.

Após uma hora de reação, 0,3 mL de solução foram retirados da célula eletroquímica, e outra voltametria, utilizando as condições experimentais já descritas, foi realizada. Mesmo procedimento foi repetido após duas e quatro horas do início da reação.

Os valores de densidade de corrente de pico e potencial de pico dos voltamogramas, densidade de corrente média e a carga acumulada ao longo da eletrólise foram determinados com a ajuda do software Origin 6.0.

4.3.3- Quantificação do glicerol e produtos da reação

As concentrações dos analitos em solução foram determinados de forma quantitativa. O glicerol foi determinado por comparação, ou seja, o sinal obtido para a alíquota inicial, na qual o glicerol não foi convertido, é tomado como valor máximo e os sinais das outras alíquotas são comparados a este.

O método analítico otimizado para a análise do glicerol foi: capilar de 60 cm de comprimento e diâmetro interno de 50 μm , tampão de corrida foi solução de H_3BO_3 60 mmol.L^{-1} e LiOH 30 mmol.L^{-1} , pH 9,1, tensão da fonte 25 kV, modo contrafluxo, e a amostra foi diluída 50 vezes antes de ser injetada e o tempo de injeção foi 10 s. Os picos referentes ao glicerol aparecem em aproximadamente 0,7 min e 2,4 min, respectivamente, no primeiro e segundo detector. Os valores utilizados nos cálculos foram os obtidos no segundo detector.

As concentrações dos ácidos glicérico, glicólico e fórmico foram determinados por adição de padrão. Duas soluções foram analisadas, uma contendo apenas a amostra coletada ao fim da reação, alíquota que possui maior concentração do analito, e a outra contendo a amostra mais um

dado volume de solução de concentração conhecida do analito em análise. Os sinais obtidos para as duas soluções foram comparados e por meio de álgebra básica foi possível determinar a concentração do analito na amostra. As concentrações dos analitos ao longo da eletrólise puderam ser facilmente determinadas comparando os sinais obtidos para as alíquotas coletadas durante a reação e a alíquota coletada ao fim da eletrólise, e que já possui concentração conhecida. Procedimento semelhante foi repetido para cada um dos analitos.

O método analítico otimizado para a análise dos produtos da reação foi: capilar de 75 cm de comprimento e diâmetro interno de 50 μm , tampão de corrida foi solução de MES 30 mmol.L^{-1} /histidina 30 mmol.L^{-1} , pH 6,0, e CTAB 200 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ como inversor de fluxo, tensão da fonte 25 kV, o tempo de injeção foi 10 s, a amostra foi diluída 25 vezes antes de ser injetada. Para a análise do ácido glicérico no ensaio A com eletrodo de Au, por exemplo, a amostra contendo o padrão foi preparada adicionando 40 μL da alíquota coletada ao fim da eletrólise mais 10 μL da solução estoque de ácido glicérico 10 mmol.L^{-1} a um frasco tipo eppendorf e completando o volume com água até um volume total de 1 mL de solução. O mesmo procedimento foi repetido para cada um dos analitos, todas as soluções estoque tinham a concentração de 10 mmol.L^{-1} . Apenas os sinais obtidos no primeiro detector foram utilizado para a quantificação das espécies ionizáveis, os picos referentes aos ácidos fórmico, glicólico e glicérico aparecem em aproximadamente 2,00 min; 2,15 min e 2,30 min, respectivamente.

4.3.4- Determinação da constante de velocidade da reação

De acordo com a equação 1, a função matemática $\ln$ foi aplicada aos valores pré-determinados das concentrações de glicerol ao longo da reação. Dessa forma, foi possível plotar

um gráfico de $\ln[\text{glicerol}]$ em função do tempo. A curva obtida é uma reta e o coeficiente angular da reta é a constante de velocidade, k . É importante levar em consideração a área do eletrodo de trabalho, pois, quanto maior a área mais substrato é convertido e, conseqüentemente, maior o k , portanto, a fim de comparar, de forma mais precisa, os eletrodos de trabalho utilizados neste trabalho, o valor da constante de velocidade obtido foi dividido pela área do eletrodo.

4.3.5- Determinação do número médio de elétrons transferidos por mol de glicerol convertido

Conhecendo a carga acumulada e a concentração de glicerol ao fim da eletrólise, o número médio de elétrons transferidos por mol de glicerol convertido foi facilmente determinado por meio da equação 2. O volume médio utilizado nos cálculos foi a média entre o volume inicial e final da solução da célula eletroquímica.

4.4- Análise dos produtos

4.4.1- Espécies não ionizáveis

As condições experimentais para a construção da curva padrão das espécies não ionizáveis foram: capilar de 60 cm de comprimento e diâmetro interno de 50 μm , tampão de corrida foi solução de H_3BO_3 60 mmol.L^{-1} e LiOH 30 mmol.L^{-1} , pH 9,1, tensão da fonte 25 kV, modo contrafluxo, 10 s de injeção. As concentrações de glicerol, dihidroxiacetona e gliceraldeído

utilizadas foram: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mol.L⁻¹. Os valores utilizados nos cálculos foram os obtidos no segundo detector.

4.4.2- Espécies ionizáveis

4.4.2.1- LiOH/CHES

As condições experimentais utilizadas foram, CHES 30 mmol.L⁻¹/LiOH 10 mmol.L⁻¹, pH 9,2, capilar de comprimento 70 cm e diâmetro interno 50 µm, tensão 25 kV, modo contrafluxo e 10 s de injeção. Os ácidos analisados foram: glicérico, hidroxipirúvico, glioxílico, glicólico, mesoxálico, fórmico e tartrônico, todos com concentração de 1 mmol.L⁻¹.

4.4.2.2- LiOH/H₃BO₃

As condições experimentais utilizadas foram H₃BO₃ 60 mmol.L⁻¹/LiOH 30 mmol.L⁻¹, pH 9,1, capilar de comprimento 60 cm e diâmetro interno 50 µm, tensão 25 kV, modo contrafluxo e 10 s de injeção. Os ácidos analisados foram: glicérico, hidroxipirúvico, glioxílico, glicólico, mesoxálico, fórmico e tartrônico, todos com concentração de 1 mmol.L⁻¹.

4.4.2.3- TRIS/HCl

As condições experimentais utilizadas foram TRIS 30 mmol.L⁻¹/HCl 10 mmol.L⁻¹, pH 8,0, capilar de comprimento 50 cm e diâmetro interno 50 µm, tensão 25 kV, modo contrafluxo e 10 s

de injeção. Os ácidos analisados foram: glicérico, hidroxipirúvico, glioxílico, glicólico, mesoxálico, fórmico e tartrônico, todos com concentração de 1 mmol.L^{-1} .

4.4.2.4- MES/Histidina- polibrene

Para as análises feitas com polibrene como inversor de fluxo, as condições experimentais foram MES 30 mmol.L^{-1} /Histidina 30 mmol.L^{-1} - polibrene 5%, pH 6,0, sendo que a solução de polibrene foi utilizada para condicionar o capilar antes da análise, o capilar de comprimento 60 cm e diâmetro interno $50 \text{ }\mu\text{m}$, tensão 25 kV, no modo normal e 10 s de injeção. Os ácidos analisados foram: glicérico, hidroxipirúvico, glioxílico, glicólico, mesoxálico, fórmico e tartrônico, todos com concentração de 1 mmol.L^{-1} .

4.4.2.5- MES/Histidina- CTAB

Utilizando CTAB como inversor de fluxo, as condições experimentais foram MES 30 mM/Histidina 30 mM- CTAB 200 μM , pH 6,0, o inversor é adicionado à solução do tampão de corrida, o capilar de comprimento 75 cm e diâmetro interno $50 \text{ }\mu\text{m}$, tensão 25 kV, no modo normal e 10 s de injeção. Os ácidos analisados foram: glicérico, hidroxipirúvico, glioxílico, glicólico, mesoxálico, fórmico e tartrônico, todos com concentração de 1 mmol.L^{-1} .

5- Resultados e discussão

5.1- Análise do comportamento eletroquímico do glicerol e produtos da eletro-oxidação do glicerol sob diversas condições experimentais

5.1.1- Análise do comportamento eletroquímico do glicerol sob diversas condições experimentais

5.1.1.1- Eletrodos de trabalho

As Figuras 2- A, B, C e D mostram os voltamogramas obtidos utilizando os metais ouro, platina, cobre e prata, respectivamente, como eletrodos de trabalho em meio básico. Apesar de os mecanismos envolvidos na eletro-oxidação de glicerol não estarem totalmente elucidados, acredita-se que para esses metais, óxidos formados na superfície do eletrodo exerçam funções importantes na adsorção do substrato e na transferência de carga entre o substrato e o eletrodo [22,23].

Figura 2: voltamogramas de soluções aquosas de KOH 0,5 mol.L⁻¹ sem e com glicerol 5 mmol.L⁻¹, empregando eletrodos de trabalho de A) Au; B) Pt; C) Cu e D) Ag.

Com o eletrodo de Au, na ausência de glicerol (linha preta, Figura 2-A), dois processos redox são observados. Durante a varredura positiva de potencial, de -1,0 a 1,0 V, observa-se um pequeno aumento na densidade de corrente entre -0,2 e 0,2 V (região 1) seguido por um outro pequeno aumento de corrente entre 0,2 e 0,6 V (região 2), essas regiões correspondem à formação de dois óxidos diferentes do metal, óxidos 1 e 2, respectivamente. As reduções dos óxidos 1 e 2 estão relacionadas aos picos catódicos visualizados em aproximadamente -0,18 V

(pico 3) e 0,08 V (pico 4), respectivamente [39]. A partir de 0,70 V, observa-se o aumento de densidade de corrente tanto na ausência quanto na presença de glicerol, dessa forma, acredita-se que nesta região de potencial ocorra a formação de óxidos mais estáveis do metal ou a oxidação do solvente. Na presença de glicerol (linha vermelha, Figura 2-A) dois picos anódicos são observados. Um deles, obtido durante a varredura positiva em aproximadamente 0,24 V (pico 5), está relacionado à oxidação do substrato na faixa em que o primeiro óxido é formado e o outro pico, obtido no sentido negativo da varredura, em aproximadamente 0,04 V (pico 6) [21,22].

Empregando eletrodo de Pt na voltametria da solução contendo apenas o eletrólito de suporte (linha preta, Figura 2-B), apesar de nenhum aumento de densidade de corrente ser observado entre -1,00 e 0,50 V, possivelmente, óxidos metálicos são formados durante a varredura positiva, pois, durante a varredura no sentido reverso de potencial é observado um intenso pico negativo em aproximadamente -0,40 V (pico 1) que estaria relacionado à redução dos óxidos previamente formados [40]. A partir de 0,50 V nas corridas sem e com glicerol, observa-se o aumento de densidade de corrente que, possivelmente, está relacionado à formação de óxidos mais estáveis do metal ou oxidação do solvente. Adicionando glicerol ao sistema (linha vermelha, Figura 2-B), observa-se o surgimento de três picos anódicos, dois deles durante a varredura positiva, o mais intenso em aproximadamente -0,25 V (pico 2) e o outro, de altura pouco acentuada, em 0,20 V (pico 3). Por fim, o pico observado no sentido contrário da varredura

³⁹ Burke, L. D.; Nugent, P. F. The Electrochemistry of Gold: I The Redox Behaviour of the Metal in Aqueous Media. *Gold Bulletin*, 1997, 30, 43-53.

⁴⁰ Beden, B.; Cetin, I.; Kahyaoglu, A.; Takky, D.; Lamy, C. Electrocatalytic Oxidation of Saturated Oxygenated Compounds on Gold Electrodes. *Journal of Catalysis*, 1987, 104, 37-46.

em aproximadamente -0,30 V (pico 4), é devido à oxidação do substrato no potencial em que o óxido de metal começa a se reduzir [41].

Com o eletrodo de cobre vários processos de transferência de carga são observados, na ausência de glicerol (linha preta, Figura 2-C) observam-se pequenos aumentos de corrente durante a varredura positiva de potencial em -0,40 (região 1); 0,10 (pico 2) e 0,60 V (região 3), essas regiões estão relacionadas às oxidações de Cu a Cu^+ , Cu a Cu^{2+} e Cu^{2+} a Cu^{3+} , respectivamente [42]. Durante a varredura negativa, três picos catódicos são observados, um deles em 0,57 V (pico 4), que corresponde à redução de Cu^{3+} a Cu^{2+} e os outros dois picos em potenciais menores que -0,5 V são referentes às reduções dos dois outros cátions do cobre. Na presença de glicerol (linha vermelha, Figura 2-C), observa-se um aumento de corrente na faixa de 0,60 V (pico 5), além disso, o pico 4 não é mais observado, o que pode ser atribuído ao consumo de íons Cu^{3+} pelo glicerol, o que sugere a participação desse cátion no processo eletrocatalítico [43].

Diferentemente do descrito por Popić e col. [23] que, utilizando eletrodos de prata, observaram uma pequena atividade catalítica do metal para a eletro-oxidação de glicerol e outras

⁴¹ Roquet, E.; Belgsir, E. M.; Léger, J.-M.; Lamy, C. Kinetics and Mechanisms of the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol as investigated by chromatographic analysis of the Reaction Products: Potential and pH Effects. *Electrochimica Acta*, 1994, 39, 2387-2394.

⁴² Paixão, T. R. L. C.; Ponzio, E. A.; Torresi, R. M.; Bertotti, M. EQMC Behavior of Copper Anode in Alkaline Medium and Characterization of the Electrocatalysis of Ethanol Oxidation by Cu (III). *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2006, 17, 374-381.

⁴³ Dantas, L. M. F.; De Souza, A. P. R.; Castro, P. S.; Paixão, T. R. L. C.; M. Bertotti. SECM Studies on the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol at Copper Electrodes in Alkaline Medium. *Electroanalysis*, 2012, 24, 1778-1782.

moléculas orgânicas, pouca diferença foi observada entre os voltamogramas obtidos para as soluções sem e com glicerol empregando Ag como eletrodo de trabalho (Figura 2-D). Possivelmente, essa discordância entre os resultados está relacionada às diferentes concentrações de glicerol utilizadas nos dois trabalhos.

Eletrodos de aço inoxidável 304, DSA- TiM, carbono vítreo (GC) e grafite também foram testados como eletrodos de trabalho, Figuras 3- A, B, C e D, respectivamente. Esses eletrodos não apresentam atividade catalítica para a eletro-oxidação do glicerol e os grandes valores de densidade de corrente observados em altos potenciais são devido às oxidações do material e da água. Para o eletrodo de DSA- TiM, observa-se um pequeno pico anódico em aproximadamente -0,04 V tanto na ausência quanto na presença do substrato.

Figura 3: voltamogramas de soluções aquosas de KOH 0,5 mol.L⁻¹ sem e com glicerol 5 mmol.L⁻¹, empregando eletrodos de trabalho de A) aço inoxidável; B) DSA- TiM C) GC e D) grafite.

Exceto os eletrodos de metais nobres e o de DSA-TiM, que é utilizado para oxidar Cl⁻ a ClO⁻ em piscinas, os outros materiais se passivam com facilidade no meio reacional, inviabilizando, portanto, a utilização desses materiais como eletrodos de trabalho em eletrólises exaustivas.

5.1.1.2- Solventes

Quase a totalidade dos trabalhos relacionados à eletro-oxidação de glicerol e outros álcoois utiliza água como solvente da reação, por diversas razões, tais como: alta poder de dissolução do substrato e do eletrólito, disponibilidade de oxigênio, conhecimento do comportamento eletroquímico da água sobre diversos eletrodos de trabalho, entre outras. Dessa forma, houve o interesse de verificar qual seria o comportamento eletroquímico do glicerol em meio não aquoso.

a) Metanol

O metanol é um solvente muito utilizado em eletroquímica, possui características similares às da água. Assim como para o glicerol, picos anódicos são observados nos voltamogramas de metanol com Au e Pt como eletrodos de trabalho, Figuras 4- A e B, respectivamente. Para ambos os materiais, o pico no sentido positivo da varredura de potencial é devido à oxidação das espécies recém adsorvidas sobre o eletrodo. O pico no sentido reverso, bem menos intenso, está possivelmente associado à oxidação do substrato que ainda permanece sobre o eletrodo [44,45].

⁴⁴ Liu, J.; Ye, J.; Xu, C.; Jiang, S. P.; Tong, Y. Electro-oxidation of methanol, 1-propanol and 2-propanol on Pt and Pd in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 2008, 177 67–70.

⁴⁵ Borkowska, Z. ; Zielinska, A. T.; Shul, G. Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrodes. *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 1209–1220.

Com o eletrodo de Au, adicionando-se glicerol à célula, observa-se o deslocamento do potencial de pico a valores mais positivos e o aumento do pico de oxidação, possivelmente devido à maior atividade eletrocatalítica do poliálcool. No entanto, com eletrodo de Pt, adicionando glicerol ao sistema observa-se a redução do pico de densidade de corrente.

Figura 4: voltamogramas de soluções de metanol + KOH 0,5 mol.L⁻¹ sem glicerol; com glicerol 0,2 mol.L⁻¹ e 0,4 mol.L⁻¹ empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

b) Ácido acético

Utilizando ácido acético como solvente de reação, nenhum pico anódico foi observado para o eletrodo de trabalho de ouro, Figura 5- A. Com o eletrodo de platina, Figura 5- B, dois picos estreitos são observados em aproximadamente 0,8 V. Estudos adicionais são necessários para verificar se esses picos são referentes à oxidação do substrato ou apenas ruídos do sistema.

Figura 5: voltamogramas de soluções de ácido acético + LiCl 1,0 mol.L⁻¹ sem glicerol; com glicerol 0,2 mol.L⁻¹ e 0,4 mol.L⁻¹ empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

c) Dioxano

O glicerol é bastante solúvel em dioxano, dessa maneira, utilizando dioxano como solvente e perclorato de tetrabutylamônio como eletrólito de suporte, foi analisada a atividade catalítica dos eletrodos de Au e Pt, Figuras 6- A e B, respectivamente. Com os dois eletrodos testados, os sistemas sem e com glicerol se comportam da mesma forma e nenhum pico anódico é observado. Quando água é adicionada à célula eletroquímica, ambos eletrodos apresentam sinais de transferência de carga, no entanto, esses sinais são, possivelmente, devido à oxidação/redução da água.

Figura 6: voltamogramas de soluções de dioxano + perclorato de tetrabutilamônio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; dioxano + perclorato de tetrabutilamônio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ + glicerol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; dioxano/água, 80/20%, + perclorato de tetrabutilamônio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ + glicerol $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

d) Líquido iônico

A princípio, uma outra opção não aquosa é a utilização de líquidos iônicos como solvente da reação. Os líquidos iônicos são sais orgânicos em estado líquido à temperatura ambiente, e dessa forma, apresentam elevada condutividade elétrica, podendo atuar como solvente e/ou eletrólito de suporte, além disso, em alguns casos, os LI's também podem apresentar propriedades eletrocatalíticas interessantes [46]. O líquido iônico testado foi o etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio, [emim]EtSO₄, pois ele é solúvel em água e estável em larga faixa de potencial.

Utilizando Au como eletrodo de trabalho e o líquido iônico como solvente e eletrólito de suporte não foram observadas alterações significativas entre os voltamogramas obtidos na ausência e na presença de glicerol, Figura 7- A. Para o eletrodo de platina, Figura 7-B,

⁴⁶ Feng, Y. Y.; Yin, Q. Y.; Lu, G. P.; Yang, H. F.; Zhu, X.; Kong, D. S.; You, J. M. Enhanced catalytic performance of Pd catalyst for formic acid electrooxidation in ionic liquid aqueous solution. *Journal of Power Source*, 2014, 272, 606-613.

comparando os voltamogramas obtidos sem e com glicerol na célula eletroquímica, no último caso é possível observar um significativo aumento da corrente em aproximadamente 1,2 V, este fato necessita ser investigado mais detalhadamente no futuro.

Para ambos os eletrodos de trabalho, ao adicionar água à célula, dois fatos são observados, a significativa redução da janela de potencial de trabalho do líquido iônico [47], e o surgimento de dois picos próximos, aproximadamente 0,0 V, com formas parecidas e sinais opostos, o que indica um sistema reversível. Esse fenômeno pode estar relacionado à oxidação do glicerol, da água ou até mesmo do líquido iônico, e maiores investigações necessitam ser conduzidas para verificar qual, ou quais, o fator responsável por esse comportamento.

Figura 7: voltamogramas de [emim]EtSO₄; soluções de [emim]EtSO₄ + glicerol 0,1 mol.L⁻¹; [emim]EtSO₄/água, 50/50%, + glicerol 0,1 mol.L⁻¹ empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

⁴⁷ O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2008, 53, 2884–2891.

5.1.1.3- Eletrólito de suporte e pH

Aumentando a concentração de KOH na solução, conseqüentemente o pH, a densidade de corrente também aumenta, como pode ser visto nas Figuras 8- A e B para eletrodos de Au e Pt, respectivamente. Esta observação está de acordo com a hipótese de que o aumento do pH favorece a transferência de carga, devido à diminuição da resistência elétrica do meio, pelo maior recobrimento da superfície do eletrodo pelo óxido eletroativo e pela maior facilidade na desprotonação do glicerol [48]. Para ambos os eletrodos, o aumento do pH desloca os potenciais de pico para valores menores, o que indica o favorecimento da cinética do processo [21].

Figura 8: voltamogramas de soluções aquosas de glicerol $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ + várias concentrações de KOH empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

⁴⁸ Zhang, Z.; Xin, L.; Qi, J.; Wang, Z.; Li, W. Selective electro-conversion of glycerol to glycolate on carbon nanotube supported gold catalyst. *Green Chemistry*, 2012, 14, 2150-2152.

5.1.1.4- Glicerol

É sabido que a corrente de pico observada em um voltamograma está relacionada com a concentração da substância eletroativa [26]. Dessa forma, é esperado que quanto maior a concentração do glicerol maior a transferência de elétrons entre o metal e o substrato e, conseqüentemente, a corrente observada. As Figuras 9- A e B confirmam essa expectativa para os eletrodos de Au e Pt, respectivamente.

Figura 9: voltamogramas de soluções aquosas de KOH 0,5 mol.L⁻¹ + várias concentrações de glicerol empregando os eletrodos de A) Au e B) Pt.

5.1.2- Análise do comportamento eletroquímico dos produtos da eletro-oxidação do glicerol com diferentes eletrodos

Como já mencionado na seção 3.2.1, a voltametria é uma técnica eletroanalítica quantitativa e qualitativa, e, em princípio, é possível confirmar a presença, ou ausência, de um determinado analito em solução pela simples comparação entre os voltamogramas obtidos para a solução padrão e a amostra. Dessa forma, foram realizadas voltametrias cíclicas utilizando alguns

dos possíveis compostos obtidos pela eletro-oxidação do glicerol como substrato na tentativa de observar picos característicos e assim, ter condições de estimar quais produtos estariam sendo formados durante a eletrólise na própria célula eletroquímica, sem a necessidade de técnicas analíticas adicionais.

Os compostos testados foram: dihidroxiacetona, gliceraldeído e os ácidos: glicérico, hidroxipirúvico, tartrônico, mesoxálico, glicólico, glioxílico, oxálico e fórmico, em meio básico sobre eletrodos de trabalho de ouro, platina, cobre e carbono vítreo, os três eletrodos metálicos foram selecionados devido à atividade demonstrada para o eletro-oxidação do glicerol. Mesmo o carbono vítreo não sendo eletroativo para o glicerol, ele foi testado como eletrodo de trabalho na tentativa de se obter um eletrodo específico a algum dos substratos.

É importante lembrar que nas condições experimentais, pH aproximadamente 13,7, todos os ácidos estão desprotonados. Além disso, será dada apenas uma visão geral sobre os processos eletroquímicos observados, visto que a discussão detalhada dos processos de transferência de carga entre cada um dos substratos e os eletrodos está muito além do escopo deste trabalho.

Utilizando os compostos carbonílicos, dihidroxiacetona e gliceraldeído, como substratos, Figuras 10-A e B, respectivamente, nenhuma mudança nas formas dos voltamogramas foi observada para os eletrodos de Au e Pt. Apenas para o Cu, na faixa de formação do cátion Cu^{3+} , picos anódicos foram observados, porém, bem menores e de tamanhos semelhantes para ambos os compostos carbonílicos, apesar de Lamy e col., trabalhando com diversos dióis, terem mostrado que para os eletrodos de Au e Pt, dióis vicinais são mais ativos para a eletro-oxidação

do que dióis isolados [49]. Sobre o eletrodo de carbono vítreo, nenhum processo redox foi observado.

Figura 10: voltamogramas empregando eletrodos de trabalho de Au, Pt, Cu e GC para soluções aquosas de KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sem e com A) dihidroxiacetona 5 mmol.L^{-1} e B) gliceraldeído 5 mmol.L^{-1} .

Os voltamogramas obtidos para os ácidos carboxílicos de cadeia C_3 : glicérico, hidroxipirúvico, tartrônico e mesoxálico são mostrados nas Figuras 11- A, B, C, D, respectivamente.

Utilizando os ácidos glicérico, hidroxipirúvico e tartrônico como substrato na concentração de 5 mmol.L^{-1} , os eletrodos de Au e Pt apresentam baixa, ou nenhuma, atividade. Enquanto o mesoxálico, mesmo sem possuir hidroxilas livres, apresentou pequenos picos anódicos para ambos os eletrodos nobres.

Com o eletrodo de Cu, apenas o ácido tartrônico, que é um monoálcool secundário, se mostrou inativo. Entre os ácidos eletroativos, o glicérico é o que apresenta a maior densidade de corrente, maior que aquela observada para o gliceraldeído (Figura 10-B) e próxima àquela

⁴⁹ Hilmi, A.; Belgsir, E. M.; Léger, J. M.; Lamy, C. Electrocatalytic oxidation of aliphatic diols on platinum and gold Part I: Effects of chain length and isomeric position. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 380,177-184.

observada para o glicerol (Figura 2-C), o que sugere que o grupo carboxilato favorece a transferência de carga, enquanto a carbonila desfavorece o processo redox. Assim como observado com os eletrodos de Au e Pt, o mesoxálico também é eletroativo com o Cu. Com o eletrodo de GC nenhum processo redox foi observado.

Figura 11: voltamogramas empregando eletrodos de trabalho de Au, Pt, Cu e GC para soluções aquosas de KOH 0,5 mol.L⁻¹ sem e com os ácidos A) glicérico 5 mmol.L⁻¹ B) hidroxipirúvico 5 mmol.L⁻¹ C) tartrônico 5 mmol.L⁻¹ e D) mesoxálico 5 mmol.L⁻¹.

Os voltamogramas obtidos para os ácidos carboxílicos de cadeias menores: glicólico, glioxílico, oxálico e fórmico são mostrados nas Figuras 12- A, B, C e D, respectivamente. O ácido glicólico apresenta atividade catalítica sobre os três eletrodos metálicos. Os ácidos glioxílico e fórmico se mostraram ativos apenas sobre o Cu, possivelmente devido à baixa

concentração de substrato utilizada, visto que vários trabalhos mostram a atividade de ambos substratos sobre diversos eletrodos [50,51]. Assim como demonstrado por trabalhos prévios [32,40] o ácido oxálico é inativo com eletrodos de Au e Pt em meio básico, para o eletrodo de Cu, observa-se um pequeno aumento na corrente na presença desse substrato, porém, não suficiente para afirmar a sua atividade. Mais uma vez, nenhum dos substratos testados se mostrou eletroativo sobre o eletrodo de GC.

⁵⁰ Lamy, C. Electrocatalytic Oxidation of Organic Compounds on Noble Metals in Aqueous Solution. *Electrochimica Acta*, 1984, 29, 1581-1588.

⁵¹ Chen, G.; Liao, M.; Yu, B.; Li, Y.; Wang, D.; You, G.; Zhong, C. J. Pt decorated PdAu/C nanocatalysts with ultralow Pt loading for formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 9959-9966.

Figura 12: voltamogramas empregando eletrodos de trabalho de Au, Pt, Cu e GC para soluções aquosas de KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sem e com os ácidos A) glicólico 5 mmol.L^{-1} ; B) glioxílico 5 mmol.L^{-1} ; C) oxálico 5 mmol.L^{-1} e D) fórmico 5 mmol.L^{-1} .

De maneira geral, analisando os voltamogramas para cada um dos substratos analisados, é evidente a semelhança entre os perfis das curvas obtidas, dessa maneira, a utilização da voltametria cíclica convencional como ferramenta de análise não é satisfatória, uma possível alternativa para a diferenciação dos produtos gerados durante a eletrólise usando a voltametria cíclica seria o tratamento dos dados obtidos com o auxílio de cálculos quimiométricos, como por exemplo, a análise de componentes principais (PCA) [52].

⁵² Bhattacharyya, R.; Tudu, B.; Das, S. C.; Bhattacharyya, N.; Bandyopadhyay, R.; Pramanik, P. Classification of black tea liquor using cyclic voltammetry. *Journal of Food Engineering*, 2012, 109, 120–126.

5.2- Eletrólises

5.2.1- Eletrodo de trabalho: Ouro

Eletrólises exaustivas com Au como eletrodo de trabalho foram realizadas, utilizando vários arranjos de condições experimentais, Tabela 2.

Tabela 2: condições experimentais utilizadas durante as eletrólises exaustivas com Au como eletrodo de trabalho.

Ensaio	Eletrodo de trabalho	[glicerol] (mol.L⁻¹)	Eletrólito de suporte	[eletrólito de suporte] (mol.L⁻¹)	Razão [eletrólito]/[glicerol]	Potencial de trabalho (V vs Ag/AgCl)	V_{médio} (ml)
A	Au	0,01	KOH	0,50	50	~ 0,10	29,05
B	Au	0,20	KOH	0,50	2,5	~ 0,10	28,75
C	Au	3,00	KOH	0,50	0,17	~ 0,35	28,90
D	Au	0,20	KOH	0,01	0,05	~ 0,30	28,95
E	Au	0,20	KOH	3,00	15	~ 0,05	28,90
F	Au	0,20	KOH	0,50	2,5	~ 0,55	28,90

Em determinados intervalos de tempo, as eletrólises foram interrompidas e voltametrias cíclicas foram realizadas, as curvas obtidas estão mostradas nas Figuras 13-A, B, C, D, E e F, os índices são respectivos a cada um dos ensaios descritos na Tabela 2.

Figura 13: voltamogramas empregando eletrodo de Au para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 2.

Analisando a Figura 13 observa-se que as curvas voltamétricas apresentam aproximadamente a mesma forma. No entanto, as intensidades dos picos são bastante diferentes.

Para a Figura 13-E, as densidades de corrente dos voltamogramas iniciais da eletrólise foram tão altas que ultrapassam a escala do aparelho.

Para o Au foi atribuído que o pico 1 é aquele observado em potenciais mais baixos e no sentido negativo da varredura de potencial, enquanto o pico 2 é aquele observado em potenciais mais altos e durante a varredura positiva. Os parâmetros $j_{\text{pico 1}}$, $j_{\text{pico 2}}$, $E_{\text{pico 1}}$ e $E_{\text{pico 2}}$ são mostrados nas Figuras 14- A, B, C e D, respectivamente. No geral, para ambos os picos observam-se a queda da j_{pico} e o aumento do E_{pico} com o transcorrer da reação, o que é esperado, visto o consumo do substrato e a possível saturação da superfície do eletrodo, o que dificulta a cinética de transferência de carga [11].

Figura 14: curvas de A) j_{pico1} ; B) j_{pico2} ; C) E_{pico1} e D) E_{pico2} extraídos dos voltamogramas da Figura 13.

Como já citado, os parâmetros de densidade de corrente e potencial do processo redox são altamente influenciados pelas concentrações do substrato e eletrólito de suporte. Das Figuras 14- A e B, observa-se o aumento da corrente de pico com o aumento da concentração de glicerol no intervalo de 0,01 a 0,2 mol.L⁻¹. No entanto, sob altas concentrações de glicerol, 3 mol.L⁻¹, ocorre a queda da corrente, possivelmente devido à saturação da superfície do eletrodo pela adsorção do substrato ou resíduos do substrato, o que impede a adsorção do hidróxido, e, conseqüentemente, a formação do óxido [21]. No que diz respeito ao potencial de pico, observa-se o aumento contínuo desse parâmetro com o aumento da concentração do glicerol (Figuras 14- C e D).

Em relação ao eletrólito de suporte, aumentando a concentração de base na solução, observa-se o aumento das densidades de corrente e a diminuição do potencial para ambos os picos.

Apesar de os ensaios B e F serem exatamente iguais, exceto pelo potencial de trabalho utilizado na eletrólise exaustiva, durante toda a reação, os valores de j_{pico} e E_{pico} são, respectivamente, maiores e menores para o sistema no qual menor potencial foi utilizado para conduzir a conversão. Essa constatação necessita de investigações futuras.

Durante as eletrólises, cronoamperometrias repetidas em ciclos, é possível observar a corrente que flui através da célula e integrando a corrente em função do tempo é possível calcular a carga transferida durante a reação. As Figuras 15- A, B, C, D, E e F, os índices são respectivos a cada um dos ensaios descritos na Tabela 2, trazem os valores da corrente média e a carga calculada ao transcorrer da reação. Os valores que foram utilizados como potenciais de trabalho durante as eletrólises exaustivas seguem a tendência dos potenciais de pico obtidos nos

voltamogramas, como esses valores variaram durante a reação, os potenciais apresentados na tabela 2 são valores aproximados.

Figura 15: $j_{\text{média}}$ e Q durante as eletrólises empregando eletrodo de Au para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 2.

Nas Figuras 15-A e D observam-se pequenos valores de $j_{\text{média}}$ e Q para os ensaios conduzidos com baixas concentrações de substrato e eletrólito de suporte. Para os ensaios B e C, respectivamente 0,2 e 3 mol.L⁻¹ de glicerol, os valores de $j_{\text{média}}$ são parecidos, e a carga transferida é um pouco maior para a solução mais concentrada de substrato. Para o ensaio E, no qual se utiliza alta concentração de KOH, observa-se uma $j_{\text{média}}$ inicial bastante elevada que, no entanto, se reduz a valores próximos a zero conforme o desenvolvimento da reação. Para o ensaio F, em que se utiliza o potencial de trabalho mais positivo, a $j_{\text{média}}$ inicial é cerca de 2,5 vezes maior que para o ensaio B. No entanto, com o transcorrer da reação, os valores se tornam próximos e as cargas finais acumuladas para os dois ensaios não são muito diferentes entre si.

Durante as eletrólises, alíquotas foram retiradas da célula eletroquímica e analisadas por meio de eletroforese capilar com detecção condutométrica. As curvas de conversão do glicerol e distribuição dos produtos obtidos são mostradas nas Figuras 16- A, B, C, D, E e F. Os índices são respectivos a cada um dos ensaios descritos na Tabela 2.

Figura 16: curvas de concentração de glicerol e produtos observados durante eletrólises exaustivas empregando eletrodo de Au para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 2.

Analisando a Figura 16, fica evidente a tendência do eletrodo de Au em oxidar o substrato a produtos resultantes da quebra da cadeia principal, levando a compostos menores, como os ácidos glicólico e fórmico.

Para os ensaios A e B, as conversões foram de aproximadamente 85%, sendo o ácido glicólico o produto principal em ambas as reações. Para o ensaio C, apesar das consideráveis densidades de corrente média e carga transferida, a conversão foi de aproximadamente 5%, sendo o principal produto, também, o ácido glicólico.

Como esperado, devido às baixas $j_{\text{média}}$ e Q transferida, o ensaio D apresenta uma pequena taxa de conversão, cerca de 10%, sendo o ácido fórmico o principal produto da reação. Para o ensaio E, apesar da alta $j_{\text{média}}$, a taxa de conversão do glicerol é de aproximadamente 65%, o principal produto dessa reação é o ácido glicérico.

No ensaio F não foi possível a quantificação do glicerol ao final da reação, 12,5 horas. Dessa forma, pode-se supor que todo glicerol foi convertido. O ácido glicólico é o principal produto da conversão, aproximadamente 270 mmol.L^{-1} .

Desconsiderando os efeitos da concentração de eletrólito de suporte, pH e do potencial de trabalho sobre a cinética da eletro-oxidação, e supondo uma reação de primeira ordem para o glicerol em todas as eletrólises realizadas é possível calcular a constante de velocidade da reação para cada um dos ensaios, Equação 1.

$$\ln[\text{glicerol}]_t = kt + \ln[\text{glicerol}]_{\text{inicial}} \quad (1)$$

Onde, k é a constante de velocidade e t é o tempo. Os valores obtidos para k estão descritos na Tabela 3.

Por fim, conhecendo a carga transferida durante a reação, a variação da concentração de glicerol e o volume médio da solução, é possível calcular a quantidade de elétrons transferidos por mol de substrato, Equação 2, o que em uma conversão sem reações secundárias já é suficiente para fornecer uma ideia a respeito do mecanismo da reação. Em reações nas quais ocorre formação de vários intermediários eletroativos, a elucidação dos mecanismos envolvidos é uma tarefa mais complexa. No entanto, pode ser alcançada por meio da estequiometria da reação, quantificação exata dos produtos gerados e solução de sistemas algébricos. Para este trabalho, esse parâmetro será apenas qualitativo, visto que os intermediários gerados também podem ser oxidados. Dessa forma, o valor é usado apenas para confirmar se o ensaio em questão é de caráter eletroquímico ou não.

$$n = Q / \Delta[\text{glicerol}] \times F \times V \quad (2)$$

Onde, F é a constante de Faraday, e tem valor numérico aproximado de 96500 C.mol^{-1} , e V é o volume médio da solução durante a reação. Os valores calculados para $n^\circ_{\text{médio}}$ de elétrons também estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: valores de k , ordem decrescente dos valores de k e número médio de elétrons transferidos por mol de glicerol para cada um dos ensaios da Tabela 2.

Ensaio	$k \text{ (s}^{-1}.\text{cm}^{-2})$	Ordem de k	n° elétrons
A	1,95E-5	1	4
B	3,77E-6	4	5
C	2,63E-7	5	7
D	1,90E-6	-	0
E	4,08E-6	3	8
F	1,61E-5	2	6

De acordo com a constante de velocidade e desconsiderando o ensaio D, por motivo que será discutido posteriormente, é possível concluir que para o eletrodo de Au, os arranjos de condições experimentais que apresentam as cinéticas de reação mais e menos favorecidas são, respectivamente, aqueles de maior e menor razão entre a $[KOH]/[substrato]$, ensaios A e C.

Apesar disso, comparando as constantes de velocidade dos ensaios B e E, percebe-se que utilizando uma concentração elevada de eletrólito de suporte a cinética não sofre uma melhora significativa, o que sugere que a influência desse parâmetro sobre o processo é limitada. Para o ensaio F, no qual foi utilizado potencial de trabalho mais positivo que para os outros ensaios, obteve-se a segunda maior constante de velocidade.

Observando o número médio de elétrons transferidos para o ensaio D, é possível afirmar que a reação observada não é de caráter eletroquímico, pois mesmo os produtos menos oxidados, o gliceraldeído ou a dihidroxiacetona, são gerados por meio da transferência de no mínimo dois elétrons do substrato para o eletrodo. Possivelmente, nesse caso, o glicerol tenha sido convertido e os produtos observados tenham sido gerados por meio de oxidação química catalisada pelo metal, assim como descrito por Gutz e col. com eletrodos de Pd [53]. De fato, a oxidação de caráter não eletroquímico também pode estar presente nos outros ensaios e ter sido responsável por parte do glicerol convertido.

⁵³ Lopes, F. S.; Nogueira, T. Do Lago, C. L.; Gutz, I. G. R. Capillary electrophoresis assisted flow system for in situ analysis of products of heterogeneous electrocatalytic and catalytic processes: application to the oxidation of glycerol. *Electroanalysis*, 2011, 23, 2516-2519.

5.2.2- Eletrodo de trabalho: Platina

Eletrólises exaustivas utilizando Pt como eletrodo de trabalho também foram realizadas seguindo vários conjuntos de condições experimentais, Tabela 4.

Tabela 4: condições experimentais utilizadas durante as eletrólises exaustivas com Pt como eletrodo de trabalho.

Ensaio	Eletrodo de trabalho	[glicerol] (mol.L ⁻¹)	Eletrólito de suporte	[eletrólito de suporte] (mol.L ⁻¹)	Razão [eletrólito]/[glicerol]	Potencial de trabalho (V vs Ag/AgCl)	V _{médio} (ml)
A	Pt	0,01	KOH	0,50	50	~ -0,20	28,90
B	Pt	0,20	KOH	0,50	2,5	~ 0,00	28,75
C	Pt	3,00	KOH	0,50	0,17	~ -0,15	28,90
D	Pt	0,20	KOH	0,01	0,05	~ 0,10	29,05
E	Pt	0,20	KOH	3,00	15	~ - 0,25	28,75
F	Pt	0,20	KOH	0,50	2,5	~ 0,40	28,75

Assim como para o eletrodo de Au, as eletrólises foram interrompidas e voltametrias cíclicas foram executadas. As curvas obtidas estão mostradas nas Figuras 17- A, B, C, D, E e F, os índices são respectivos a cada um dos ensaios descritos na Tabela 4. Apesar de os ensaios C e D apresentarem voltamogramas com picos bastante alargados, no geral, os voltamogramas apresentam perfis aproximadamente similares para todos os ensaios.

Figura 17: voltamogramas empregando eletrodo de Pt para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 4.

Para o eletrodo de Pt, os picos foram atribuídos da seguinte maneira: pico 1 é aquele mais intenso e observado em todos os ensaios, obtido durante a varredura positiva do potencial, entre -0,30 e 0,40 V, o pico 2 é aquele observado apenas em alguns ensaios em potenciais mais positivos que o pico 1, enquanto o pico 3 é observado durante a varredura negativa em potenciais

menores que o pico 1. Os parâmetros $j_{\text{pico 1}}$, $j_{\text{pico 2}}$, $j_{\text{pico 3}}$, $E_{\text{pico 1}}$, $E_{\text{pico 2}}$ e $E_{\text{pico 3}}$ são mostrados nas Figuras 18- A, B, C, D, E e F, respectivamente.

Figura 18: curvas de A) j_{pico1} , B) j_{pico2} , C) j_{pico3} , D) E_{pico1} , E) E_{pico2} e F) E_{pico3} extraídos dos voltamogramas da Figura

Para o ensaio A, não são observados os picos 2 e 3, no ensaio D não se observa o pico 2. Das Figuras 18- A, B e C observa-se que a variação das densidades de corrente de pico não é constante, para alguns ensaios ocorre a diminuição e para outros o aumento com o transcorrer da reação, mas no geral, a variação é bem menos acentuada que para o eletrodo de ouro. Assim como no caso do eletrodo de Au, o potencial do processo redox é altamente influenciado pelas concentrações do eletrólito de suporte e do substrato. Nas Figuras 18- D, E e F, observa-se que os maiores e menores potenciais de pico são obtidos, respectivamente, para os ensaios com a menor e maior concentração de base. Exceto para o ensaio D, os valores de E_{picos} sofrem poucas alterações ao longo da eletrólise.

Mais uma vez, os valores que foram utilizados como potenciais de trabalho durante as eletrólises exaustivas seguem a tendência dos potenciais de pico obtidos nos voltamogramas, como esses valores variaram durante a reação, os potenciais apresentados na tabela 4 são valores aproximados. As Figuras 19- A, B, C, D, E e F mostram os valores da corrente média e a carga calculada ao transcorrer da reação. Os índices são respectivos a cada um dos ensaios descritos na Tabela 4.

Figura 19: $j_{\text{média}}$ e Q durante as eletrólises empregando eletrodo de Pt para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 4.

Nas Figuras 19-A e D, observam-se pequenos valores de $j_{\text{média}}$ e Q para os ensaios conduzidos com baixas concentrações de substrato e eletrólito de suporte. Além disso, esses foram os únicos ensaios nos quais houve queda de $j_{\text{média}}$ ao longo da eletrólise. Para o ensaio F,

também se observa uma baixa, porém constante, densidade de corrente média durante toda a eletrólise, o que justifica a alta carga transferida. Para os ensaios B, C e E observa-se o aumento da $j_{\text{média}}$.

As curvas de conversão do glicerol e distribuição dos produtos obtidos são mostradas nas Figuras 20-A, B, C, D, E e F, os índices são respectivos a cada um dos ensaios da Tabela 4.

Figura 20: curvas de concentração de glicerol e produtos observados durante eletrólises exaustivas empregando eletrodo de Pt para os ensaios A, B, C, D, E e F da Tabela 4.

Para o ensaio A, no qual foi utilizada baixa concentração de glicerol, 10 mmol.L^{-1} , observou-se a conversão de aproximadamente 90%, no entanto, os ácidos glicérico, glicólico e fórmico não foram observados, e certamente outros produtos foram gerados. Por ser menos eletroativa que o ouro, a platina gerou o ácido glicérico como produto principal em três dos seis

ensaios realizados, B, E e F. O ácido glicólico é o produto principal quando baixas razões [eletrólito de suporte]/[substrato] são utilizadas, ensaios C e D.

Assim como para os ensaios com Au, os valores de k e número médio de elétrons transferidos também foram calculados e estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5: valores de k , ordem decrescente dos valores de k e número médio de elétrons transferidos por mol de glicerol para cada um dos ensaios da Tabela 4.

Ensaio	k ($s^{-1}.cm^{-2}$)	Ordem de k	nº elétrons
A	1,16E-5	1	3
B	9,76E-7	3	4
C	6,65E-6	2	3
D	1,00E-6	-	1
E	5,90E-7	5	5
F	9,70E-7	4	16

Primeiramente, comparando as constantes de velocidade de ensaios realizados nas mesmas condições para os dois eletrodos, observa-se que para todos os ensaios a Pt apresenta valores menores, comprovando mais uma vez a menor eletroatividade do material [17]. Novamente, o ensaio que tem a melhor cinética é aquele no qual foi utilizada maior razão entre a [eletrólito de suporte]/[substrato]. No entanto, para a Pt este fator parece não ser tão influente quanto para o Au, visto que os ensaios que apresentam a segunda melhor cinética e pior cinética são, respectivamente, o C, maior [glicerol], e o E, maior [eletrólito de suporte]. Para o ensaio F, o grande valor de número médio de elétrons obtido indica que boa parte da carga transferida foi devido à oxidação do solvente. Mais uma vez, o ensaio D, devido ao número de elétrons transferidos ser menor que 2, não se caracteriza como um processo eletrocatalítico. A ação catalítica da Pt também não deve ser descartada, podendo, em todos os ensaios, ter sido responsável por uma parte significativa da conversão do glicerol.

5.2.3- Eletrodos de trabalho: Aço, DSA-TiM e grafite

Como alternativa aos metais nobres que vêm sendo utilizados como ânodos nas reações de eletro-oxidação de álcoois, materiais comuns e baratos como, aço inoxidável, grafite e DSA-TiM, apesar dos dois primeiros serem materiais passíveis de oxidação, foram testados como eletrodos de trabalho para eletrólise do glicerol. Como mencionado na seção 5.1.1.1 esses eletrodos não são eletroativos à oxidação do glicerol. No entanto, em altos potenciais positivos, nos quais o material e a água são oxidados, é possível também a oxidação do glicerol. Os eletrodos e condições experimentais utilizadas nas reações são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: condições experimentais utilizadas durante as eletrólises exaustivas com materiais não nobres como eletrodo de trabalho.

Eletrodo de Trabalho	[glicerol] (mol.L⁻¹)	Eletrólito de suporte	[eletrólito de suporte] (mol.L⁻¹)	Razão [eletrólito]/[glicerol]	Potencial de trabalho (V vs Ag/AgCl)	V_{médio} (ml)
Aço inoxidável	0,2	KOH	2,5	2,5	1,75	29,2
DSA-TiM	0,2	KOH	0,5	2,5	1,30	9,2
Grafite	0,2	KOH	0,5	2,5	1,30	29,5

As voltametrias obtidas para os eletrodos de aço, DSA-TiM e grafite no início e no fim da eletrólise são mostradas na Figura 21-A. Para os três eletrodos observa-se a queda considerável das correntes nos limites positivos de potencial, possivelmente devido à passivação ou bloqueio dos sítios ativos do eletrodo. Para o DSA-TiM, ao fim da eletrólise não se observa mais o pequeno pico em -0,04 V.

A Figura 21- B apresenta os valores da corrente média e a carga calculada ao transcorrer da reação. Como esperado, a $j_{\text{média}}$ para os eletrodos de aço e grafite foi bastante acentuada e grande carga foi transferida para ambos eletrodos. Para o eletrodo de DSA-TiM, observou-se alta

densidade de corrente e baixo valor de carga, isso se explica devido à pequena área do eletrodo, $0,50 \text{ cm}^2$.

Figura 21: A) voltamogramas de soluções aquosas de KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e glicerol $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ com eletrodos de aço, DSA- TiM e grafite no início e fim da eletrólise e B) $j_{\text{média}}$ e Q durante as eletrólises com eletrodos de aço, DSA-TiM e grafite.

As curvas de conversão do glicerol e distribuição dos produtos obtidos para os eletrodos de aço, DSA-TiM e grafite são mostradas nas Figuras 22-A, B e C, respectivamente. Como esperado, devido aos altos potenciais de trabalho utilizados, os produtos obtidos preferencialmente, principalmente para os eletrodos de aço e DSA-TiM, foram compostos de cadeias menores.

Figura 22: curvas de concentração de glicerol e produtos observados durante eletrólises exaustivas com eletrodos de
A) aço, B) DSA- TiM e C) grafite

Por fim, os valores de k e $n^{\circ}_{\text{médio}}$ de elétrons transferidos foram calculados e estão descritos na Tabela 7. Para os eletrodos de aço e grafite, os baixos valores de k e as grandes quantidades de elétrons transferidos comprovam que a reação principal foi a oxidação da água. No entanto, para o eletrodo de DSA-TiM, o alto valor de k , o mais alto dentre todos os ensaios realizados, e a baixa quantidade de elétrons transferidos sugerem uma considerável especificidade do eletrodo em oxidar preferencialmente o substrato.

Tabela 7: valores de k, ordem decrescente dos valores de k e número médio de elétrons transferidos por mol de glicerol para cada um dos ensaios da Tabela 6.

Eletrodo	k (s⁻¹.cm⁻²)	Ordem de k	n° elétrons
Aço Inoxidável	6,01E-7	3	79
DSA-TiM	1,69E-4	1	5
Grafite	4,51E-6	2	69

5.3- Análise dos produtos

Como mencionado, a eletroforese capilar é uma técnica analítica bastante utilizada para a identificação e quantificação de compostos carregados e que migram com velocidades diferentes quando submetidos a um campo elétrico.

Neste trabalho foram estudados analitos não ionizáveis, glicerol, DHA e gliceraldeído, e ionizáveis, os ácidos carboxílicos provenientes da oxidação do glicerol. Dessa forma, foi necessário o desenvolvimento de métodos analíticos baseados na técnica eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato para as duas classes de compostos.

5.3.1- Análise das espécies não ionizáveis

A formação de ésteres (alguns trabalhos tratam as espécies geradas como complexos) entre dióis e compostos de boro em pH elevado é conhecida [54]. Tuma e col. utilizaram esta reação como técnica de derivatização para a análise de glicerol e manitol em amostras biológicas

⁵⁴ Bachelier, N.; Verchere, J. F. Formation of Neutral Complexes of Boric Acid with 1,3- Diols in Organic Solvents and in Aqueous Solution. Polyhedron, 1995, 14, 2009-2017.

e farmacológicas com detecção condutométrica sem contato. Várias concentrações de ácido bórico e hidróxido de lítio foram testadas como tampão de corrida e aquela que obteve resultados mais satisfatórios foi a de 60 mM de ácido e 30 mM de base, pH 9,1 [55].

Dessa forma, um tampão de corrida similar foi utilizado para a análise dos três analitos neutros: glicerol, dihidroxiacetona e gliceraldeído. A Figura 23 ilustra os eletroferogramas obtidos por cada um dos detectores, sendo que para o primeiro detector (localizado próximo ao local de injeção da amostra) os picos se mostram sobrepostos. Já no caso do detector 2, a separação é satisfatória. Os picos negativos são devido à mobilidade eletroforética dos ésteres ser menor que a do co-íon do tampão.

Figura 23: eletroferogramas obtidos para glicerol, dihidroxiacetona e gliceraldeído 5mmol.L⁻¹ em uma única corrida para os dois detectores condutométricos com tampão de corrida de H₃BO₃ 60 mmol.L⁻¹/LiOH 30 mmol.L⁻¹.

⁵⁵ Tuma, P.; Málková, K.; Wedellová, Z.; Samcová, E.; Stulík, K. The use of capillary electrophoresis with contactless conductivity detection for monitoring of glycerol in adipose tissues during a sporting performance. *Electrophoresis*, 2010, 31, 2037- 2043.

Curvas padrões, utilizando sinais obtidos de forma simultânea, foram construídas para cada analito. As concentrações variaram de 0,2 a 20 mmol.L⁻¹. As curvas e coeficientes de correlação (R) obtidos para cada uma das espécies analisadas são mostradas na Figura 24. Pelos altos valores de R, pode-se afirmar que o sistema responde de forma linear na faixa de concentração utilizada, sendo, portanto, um método analítico satisfatório.

Figura 24: curvas de calibração, equação da reta e valores de coeficiente de correlação obtidos para glicerol, DHA e gliceraldeído.

5.3.2- Análise das espécies iônicas

Vários tampões de corrida foram testados na tentativa de se obter uma linha base estável e boa razão sinal/ruído. A concentração dos analitos na solução padrão foi de 1 mmol.L⁻¹, todos os ácidos foram analisados, exceto o oxálico, que é difícil de ser observado devido à sua velocidade de migração elevada [53]. Utilizando como tampão de corrida solução CHES 30 mmol.L⁻¹/LiOH 10 mmol.L⁻¹, pH 9,2, Figura 25- A, observa-se a sobreposição e alargamento dos picos, além de

corrida demorada. Utilizando o tampão de TRIS 30 mmol.L⁻¹/HCl 10 mmol.L⁻¹, pH 8,0, Figura 25- B, a linha base é estável, porém, os analitos não são separados de forma satisfatória.

Figura 25: eletroferogramas obtidos para espécies iônicas 1 mmol.L⁻¹, com os tampões de A) CHES 30 mmol.L⁻¹/LiOH 10 mmol.L⁻¹ e B) TRIS 30 mmol.L⁻¹/HCl 10 mmol.L⁻¹.

Além de ser útil para a análise das espécies não ionizáveis, a solução de H₃BO₃ 30 mmol.L⁻¹ e LiOH 10 mmol.L⁻¹, pH 9,1, também serve de tampão de corrida para a análise das espécies iônicas, Figura 26- A, no entanto, a linha base não é estável, a corrida é demorada e a sensibilidade do método, principalmente para os íons de menor velocidade de migração, é bastante baixa. A grande vantagem desse método é a praticidade, visto que em uma única corrida é possível analisar tanto os analitos não ionizáveis quanto os ionizáveis.

Em eletroforese capilar a velocidade de migração de um analito é dependente de sua mobilidade eletroforética e do fluxo eletroosmótico [56]. É possível inverter o fluxo eletroosmótico, consequentemente, a velocidade de migração, por meio de surfactantes que alteram a carga na superfície interna do capilar.

⁵⁶ Tavares, M. F. M. Eletroforese capilar: conceitos básicos. Química Nova, 1996, 19, 173-181.

A Figura 26- B mostra o eletroferograma obtido para a solução padrão de 1 mmol.L⁻¹ das espécies iônicas, utilizando tampão de corrida de MES 30 mmol.L⁻¹/Histidina 30 mmol.L⁻¹, pH 6,0, e polibrene como inversor de fluxo. O capilar foi previamente condicionado com solução aquosa de 5% do surfactante. Comparando-se as Figuras 26- A e B, observa-se que a ordem dos picos é invertida, ou seja, o primeiro analito observado em um dos tampões é o último no outro, e vice-versa. As vantagens desse tampão são: linha base estável, alta sensibilidade e baixo tempo de corrida. A principal desvantagem é que durante uma série de corridas, o surfactante desorve do capilar e é levado pelo tampão de corrida, gerando o deslocamento dos picos no eletroferograma, fazendo necessário o condicionamento constante do capilar durante as análises.

Figura 26: eletroferogramas obtidos para espécies iônicas 1 mmol.L⁻¹, com os tampões de A) H₃BO₃ 60 mmol.L⁻¹/LiOH 30 mmol.L⁻¹ e B) MES 30 mmol.L⁻¹/histidina 30 mmol.L⁻¹- polibrene 5% em volume.

Outro surfactante, CTAB, com solução 200 µmol.L⁻¹ foi testado como inversor de fluxo, utilizando MES 30 mmol.L⁻¹/histidina 30 mmol.L⁻¹, pH 6,0, como tampão de corrida, Figura 27-A. As vantagens de se utilizar o CTAB são semelhantes àquelas com o polibrene somado ao fato de que o CTAB é adicionado à solução tampão, o que evita a variação da superfície interna do capilar e o interrompimento da análise para o condicionamento do capilar.

Figura 27: eletroferogramas obtidos para espécies iônicas 1 mmol.L^{-1} , com os tampões de A) MES

30 mmol.L^{-1} /histidina 30 mmol.L^{-1} - CTAB $200 \text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$ e B) Eletroferogramas de alíquotas coletadas durante a eletrólise do glicerol com Pt como eletrodo de trabalho.

Por todas as razões apresentadas, o tampão de corrida utilizado para a análise dos produtos iônicos gerados nesse trabalho foi MES/histidina- CTAB. A Figura 27- B ilustra os eletroferogramas obtidos pela injeção de alíquotas coletadas durante a eletrólise de solução KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e glicerol $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ com Pt como eletrodo de trabalho.

6- Conclusão

A eficiência da conversão e a distribuição dos produtos da eletro-oxidação do glicerol se mostraram altamente influenciadas pelas condições experimentais utilizadas durante os estudos voltamétricos e eletrólises exaustivas.

Os eletrodos de Au e Pt se mostraram eletroativos em meio básico, tendo o Au apresentado maiores densidades de corrente durante as voltametrias e eletrólises.

O eletrodo de Cu, no potencial de formação de Cu^{3+} , é ativo para a eletro-oxidação do glicerol, no entanto, devido à passivação desse eletrodo, a sua utilização como ânodo em eletrólises exaustivas é inviável. Os outros eletrodos testados: prata, aço inoxidável, DSA-TiM, GC e grafite não se mostraram eletroativos em meio básico.

Dentre os solventes testados, o metanol é oxidado em potencial próximo ao do glicerol. Com ácido acético, dioxano e etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio não foram observados picos anódicos referentes à oxidação do glicerol.

A cinética de transferência de carga é dependente das concentrações de substrato e eletrólito de suporte da solução na célula eletroquímica. Os valores de E_{pico} se deslocam para valores mais negativos com o aumento da concentração de KOH, enquanto os valores de j_{pico} aumentam com o aumento das concentrações de eletrólito e de glicerol.

Dentre os possíveis produtos obtidos pela eletro-oxidação de glicerol, os compostos carbonílicos se mostraram ativos somente com o eletrodo de Cu. Os ácidos carboxílicos de cadeia C_3 mostraram pouca, ou nenhuma, atividade com os eletrodos de Au e Pt. Com o eletrodo de Cu,

todos os ácidos C_3 são ativos, principalmente o glicérico. Apesar de não possuir hidroxilas livres, pequenos picos anódicos são observados nos voltamogramas do ácido mesoxálico e eletrodos de Au, Pt e Cu. Dentre os ácidos de cadeia C_2 , o ácido glicólico é eletroativo sobre os eletrodos de Au, Pt e Cu, enquanto os ácidos glioxílico e fórmicos são ativos apenas com o Cu. Aparentemente, o ácido oxálico é inativo para os três eletrodos. O eletrodo de GC é inativo para todos os substratos testados.

No que diz respeito às eletrólises exaustivas, os principais produtos obtidos com o Au como eletrodo de trabalho foram os ácidos glicólico e fórmico. O ensaio no qual foi observado o maior valor de constante de velocidade foi aquele com maior razão entre as [eletrólito de suporte]/[glicerol]. Para o ensaio em que baixa concentração de eletrólito de suporte foi utilizada, o $n^\circ_{\text{médio}}$ de elétrons transferidos/mol de glicerol é pequeno, levando à hipótese de que os produtos tenham sido gerados por reações de caráter não eletroquímico. Já para os outros ensaios, os valores de elétrons transferidos são coerentes.

Com o eletrodo de trabalho de Pt, o ácido glicérico foi o produto principal em três dos seis ensaios realizados. O ácido glicólico é o produto principal quando baixas razões [eletrólito de suporte]/[substrato] são utilizadas. Assim como no ouro, o ensaio que apresentou melhor cinética foi aquele com maior razão entre as [eletrólito de suporte]/[glicerol] e no ensaio em que baixa [eletrólito de suporte] foi utilizada a reação parece não ser de caráter eletroquímico.

Para os eletrodos de aço e grafite, os baixos valores de k e altos valores de $n^\circ_{\text{médio}}$ de elétrons transferidos/mol de glicerol indicam que a reação principal foi a oxidação da água. Enquanto que para o eletrodo de DSA-TiM, aparentemente, a reação principal é a oxidação do glicerol.

Em relação à análise dos produtos baseada na técnica de eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato, os métodos analíticos desenvolvidos, tanto para as espécies neutras quanto para as iônicas, se mostraram convenientes e foram utilizados de forma satisfatória ao longo de todo o trabalho.

7- Referências

- 1- Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006, 10, 248-268.
- 2- Cirimina, R.; Pina, C. D.; Rossi, M.; Pagliaro, M. Understanding glycerol market. *European Journal of Lipid. Science and Technology*, 2014, 116, 1432-1439.
- 3- Wepy, T.; Pedersen, G. Top value added Chemicals from biomass. US Department of Energy, 2005, 1.
- 4- Rodrigues, J. A. R. Do Engenho à Biorefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Química Nova, Revisão*, 2011, 34, 1242-1254.
- 5- Pagliaro, M.; Rossi, M. *The Future of Glycerol*, 2nd Edition, 2010, RSC publishing.
- 6- Berka, A.; Procházková, I. The oxidation of organic substances by compounds of tervalent manganese- I Oxidation of mandelic acid, ethylene glycol, glycerol and D-mannitol by the pyrophosphate complex of manganese (III) and by manganese (III) sulphate. *Talanta*, 1974, 21, 157-161.
- 7- Prati, L.; Villa, A.; Porta, F.; Wang, D.; Su, D. Single-phase gold/palladium catalyst: The synergistic effect. *Catalysis Today*, 2007, 122, 386- 390.
- 8- Worz, N.; Brandner, A.; Claus, P. Platinum-Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: Kinetics and the Origin of Selective Deactivation. *Journal of Physical Chemistry- C* 2010, 114, 1164–1172.
- 9- Bauer, R.; Katsikis, N.; Varga, S.; Hekmat, D. Study of the inhibitory effect of the product dihydroxyacetone on *Gluconobacter oxidans* in a semi-continuous two stage repeated-fed-batch process. *Bioprocess and Biosystem Engineering*, 2005, 28, 37-43.

- 10- Simões, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C. Electrochemical Valorisation of Glycerol. *ChemSusChem*, 2012, 5, 2106-2124.
- 11- Lund, H.; Hammerich, O. *Organic Electrochemistry*, 4th edition, 2001, New York.
- 12 Yoshida, J.; Kataoka, K.; Horcajada, R.; Nagaki, A. Moderning Strategies in Electrororganic Synthesis. *Journal of Chemical Reviews*, 2008, 108, 2265-2299.
- 13- Pardini, V. L.; Vargas, R. R.; Viertler, H.; Utley, J. H. P. Anodic cleavage of lignin model dimers in methanol. *Tetrahedron*, 1992, 48, 7221–7228.
- 14- Sugano, Y.; Vestergaard, M.; Yoshikawa, H.; Saito, M.; Tamiya, E. Direct Electrochemical Oxidation of Cellulose: A Cellulose-Based Fuel Cell System. *Electroanalysis*, 2010, 22, 1688-1694.
- 15- Parpot, P.; Bettencourt, A. P.; Chamoulaud, G.; Kokoh, K. B.; Belsir, E. M. Electrochemical investigations of the oxidation–reduction of furfural in aqueous medium: Application to electrosynthesis. *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 397-403.
- 16- Pletcher, D.; Walsh, F. C. *Industrial Electrochemistry*; 2nd edition, 1993, Springer Netherlands.
- 17- Zhang, J.; Liang, Y.; Li, N.; Li, Zhuo, Xu, C.; Jiang, S. P. A remarkable activity of glycerol electrooxidation on gold in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 2012, 59, 156-159.
- 18- Jin, C.; Sun, X.; Chen, Z. Electrocatalytic oxidation of C₃ alcohols on Au, Pt, and Pt-modified electrodes. *Chemical Engineering Technology*, 2012, 6, 1064-1068.
- 19- Bambagioni, V.; Bianchini, C.; Marchionni, A.; Filippi, J.; Vizza, F.; Teddy, J.; Serp, P.; Zhian, M. Pd and Pt- Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion exchange membrane (alcohol= methanol, ethanol, glycerol). *Journal of Power Source*, 2009, 190, 241-251.

- 20- Oliveira, V. L.; Morais, C.; Servat, K.; Napporn, T. W.; Tremiliosi Filho, G.; Kokoh, K. B. Studies of the reactions products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 2014, 117, 255-262.
- 21- Razmi, H.; Habibi, E. Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 16800-16809.
- 22- Yildiz, G.; Kadirgan, F. Electrocatalytic Oxidation of Glycerol- Behavior of Palladium in Alkaline Medium. *Journal of Electrochemical Society*, 1994, 141, 725-730.
- 23- Avramov-Ivić, M.; Jovanić, V.; Vlajnić, G.; Popić, J. The electrocatalytic properties of the oxides of noble metals in the electro-oxidation of some organic molecules. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 423, 119-124.
- 24- Kim, H. J.; Choi, S. M.; Green, S.; Tompsett, G. A.; Lee, S. H.; Huber, G. W.; Kim, W. B. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidation of ethylene glycol and glycerol. *Applied Catalysis B*, 2011, 101, 366- 375.
- 25- Kwon, Y.; Birdja, Y.; Spanos, I.; Rodriguez, P.; Koper, M. T. M. Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth. *Catalysis*, 2012, 2, 759-764.
- 26- Bard, A. J; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods and Applications*. 2nd edition, 2000, John Wiley & Sons, Inc.
- 27- Xin, L.; Zhang, Z.; Wang, Z.; Li, W. Simultaneous Generation of Mesoxalic Acid and Electricity From Glycerol on a Gold Anode Catalyst in Anion- Exchange Membrane fuel Cells. *Chemcatchem*, 2012, 8, 1105-1114.
- 28- Ishiyama, K.; Kosaka, F.; Shimada, I.; Oshima, Y.; Otomo, J. Glycerol electro-oxidation on carbon- supported platinum catalyst at intermediate temperatures. *Journal of Power Sources*, 2013, 225, 141-149.

- 29- Kwon, Y.; Schouten, K. J. P.; Koper, M. T. M. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. *Chemcatchem*, 2011, 3, 1176-1185.
- 30- Belgsir, E. M.; Bouhier, E.; Yei, H. E.; Kokoh, K. B.; Beden, B.; Huser, H. Leger, J-M.; Lamy, C. Electrosynthesis in aqueous medium: a kinetic study of electrocatalytic oxidation of oxygenated organic molecules. *Electrochimica Acta*, 1991, 36, 1157-1164.
- 31- Zhang, Z.; Xin, L.; Li, W. Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane- direct glycerol fuel cell (AEM- DGFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 9393-9401.
- 32- Xin, L.; Zhang, Z.; Qi, J.; Chadderdon, D.; Li, W. Electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on supported Pt and Au catalysts in alkaline media: Reaction pathway investigation in three- electrode cell and fuel cell reactors. *Applied Catalysis B*, 2012, 125, 85-94.
- 33- Ciriminna, R.; Palmisano, G.; Pina, C. D.; Rossi, M.; Pagliaro, M. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47, 6993-6995.
- 34- Gallone, P.; Giuffré, L.; Modica, G. Developments in separator technology for electrochemical reactors. *Electrochimica Acta*, 1983, 28, 1299-1307.
- 35- Kwon, Y.; Koper, M. T. M. Combining Voltametry with HPLC: Application to Electro-oxidation of Glycerol. *Analytical Chemistry*, 2010, 82, 5420-5424.
- 36- Schnaidt, J.; Heinen, M.; Denot, D.; Jusys, Z.; Behm, R. J.; Electrooxidation of glycerol studied by combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry under continuous flow conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 661, 250-264.
- 37- Bott Neto, J. L.; Garcia, A. C.; Oliveira, V. L.; de Souza, N. E.; Tremiliosi Filho, G. Au/C catalyst prepared by a green method towards C3 alcohol electrooxidation: A cyclic voltametry and in situ FTIR spectroscopy study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 735, 57- 62.
- 38- Da Silva, J. A. F. Detecção condutométrica sem contato (oscilométrica) para eletroforese capilar de zona e cromatografia micelar eletrocínética. Tese de doutorado, Instituto de Química da USP- SP, 2001.

- 39- Burke, L. D.; Nugent, P. F. The Electrochemistry of Gold: I The Redox Behaviour of the Metal in Aqueous Media. *Gold Bulletin*, 1997, 30, 43-53.
- 40- Beden, B.; Cetin, I.; Kahyaoglu, A.; Takky, D.; Lamy, C. Electrocatalytic Oxidation of Saturated Oxygenated Compounds on Gold Electrodes. *Journal of Catalysis*, 1987, 104, 37-46.
- 41- Roquet, E.; Belgsir, E. M.; Léger, J.-M.; Lamy, C. Kinetics and Mechanisms of the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol as investigated by chromatographic analysis of the Reaction Products: Potential and pH Effects. *Electrochimica Acta*, 1994, 39, 2387-2394.
- 42- Paixão, T. R. L. C.; Ponzio, E. A.; Torresi, R. M.; Bertotti, M. EQMC Behavior of Copper Anode in Alkaline Medium and Characterization of the Electrocatalysis of Ethanol Oxidation by Cu (III). *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2006, 17, 374-381.
- 43- Dantas, L. M. F.; De Souza, A. P. R.; Castro, P. S.; Paixão, T. R. L. C.; M. Bertotti. SECM Studies on the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol at Copper Electrodes in Alkaline Medium. *Electroanalysis*, 2012, 24, 1778-1782.
- 44- Liu, J.; Ye, J.; Xu, C.; Jiang, S. P.; Tong, Y. Electro-oxidation of methanol, 1-propanol and 2-propanol on Pt and Pd in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 2008, 177 67–70.
- 45- Borkowska, Z. ; Zielinska, A. T.; Shul, G. Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrodes. *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 1209–1220.
- 46- Feng, Y. Y.; Yin, Q. Y.; Lu, G. P.; Yang, H. F.; Zhu, X.; Kong, D. S.; You, J. M. Enhanced catalytic performance of Pd catalyst for formic acid electrooxidation in ionic liquid aqueous solution. *Journal of Power Source*, 2014, 272, 606-613.
- 47- O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2008, 53, 2884–2891.
- 48- Zhang, Z.; Xin, L.; Qi, J.; Wang, Z.; Li, W. Selective electro-conversion of glycerol to glycolate on carbon nanotube supported gold catalyst. *Green Chemistry*, 2012, 14, 2150-2152.

- 49- Hilmi, A.; Belgsir, E. M, Léger, J. M.; Lamy, C. Electrocatalytic oxidation of aliphatic diols on platinum and gold Part I: Effects of chain length and isomeric position. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 380,177-184.
- 50- Lamy, C. Electrocatalytic Oxidation of Organic Compounds on Noble Metals in Aqueous Solution. *Electrochimica Acta*, 1984, 29, 1581-1588.
- 51- Chen, G.; Liao, M.; Yu, B.; Li, Y.; Wang, D.; You, G.; Zhong, C. J. Pt decorated PdAu/C nanocatalysts with ultralow Pt loading for formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 9959-9966.
- 52- Bhattacharyya, R.; Tudu, B.; Das, S. C.; Bhattacharyya, N.; Bandyopadhyay, R.; Pramanik, P. Classification of black tea liquor using cyclic voltammetry. *Journal of Food Engineering*, 2012, 109, 120–126.
- 53- Lopes, F. S.; Nogueira, T. Do Lago, C. L.; Gutz, I. G. R. Capillary electrophoresis assisted flow system for in situ analysis of products of heterogeneous electrocatalytic and catalytic processes: application to the oxidation of glycerol. *Electroanalysis*, 2011, 23, 2516-2519.
- 54- Bachelier, N.; Verchere, J. F. Formation of Neutral Complexes of Boric Acid with 1,3- Diols in Organic Solvents and in Aqueous Solution. *Polyhedron*, 1995, 14, 2009-2017.
- 55- Tuma, P.; Málková, K.;Wedellová, Z.; Samcová, E.; Stulík, K. The use of capillary electrophoresis with contactless conductivity detection for monitoring of glycerol in adipose tissues during a sporting performance. *Electrophoresis*, 2010, 31, 2037- 2043.
- 56- Tavares, M. F. M. Eletroforese capilar: conceitos básicos. *Química Nova*, 1996, 19, 173-181.

Súmula Curricular

DADOS PESSOAIS

Nome: Wanderson Sirley Reis Teixeira

Nascido em 01 de Agosto de 1989

EDUCAÇÃO

Ensino Médio: ETEC Dr. Domingos Minicucci Filho, Botucatu (2004-2006)

Ensino Superior: Bacharel em Química, Instituto de Química USP (2008-2011)

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrato, CNPq, 2013-2015

PRODUÇÃO ACADÊMICA

Artigos:

Cordeiro, J. R.; Teixeira, W. S. R.; LIPPI, R.; LI, R. W. C.; VENTURA, L.; GRUBER, J.
Measuring air pressure with a polymeric gas sensor. Química Nova (Impresso), v. 33, p. 2272-2273, 2010.

Anais de Congressos:

Santos, M. S. F.; Teixeira, W. S. R.; Lopes, F. S.; Gruber, J.; Gutz, I. G. R. Developed of a Capillary Electrophoresis Method for the Separation of Neutral Species: An Assay for the Separation of Glycerol, Glyceraldehyde and Dihydroxyacetone. In: 21st International Symposium on Electro and Liquid Phase Separation Techniques (ITP) and 20th Latin-America Symposium on Biomedical, Biopharmaceutical, and Industrial Applications of Capillary Electrophoresis (LACE), 2014.