José Luiz Bott Neto

Estudo comparativo da eletro-oxidação de glicerol,
propano-1,2-diol e propanol em meio alcalino sobre Au/C
e $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$.

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: José Luiz Bott Neto
Data: 25/04/2014

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Bott Neto, José Luiz

Estudo comparativo da eletro-oxidação de glicerol, propano-1,2-diol e propanol em meio alcalino sobre Au/C e AgxAu1-x/C / José Luiz Bott Neto. - São Carlos, 2014.

84 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Carlos, 2014.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

1. Nanopartículas. 2. Ouro. 3. Prata. 4. Eletro-oxidação. 5. Glicerol. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

*Dedico este trabalho aos meus irmãos
Fernando Lincon Bott e Taynara Ingrid
Bott e em especial a minha mãe Ana
Claudia dos Santos que sempre me apoiou
em todos os meus passos.*

Agradecimentos

Primeiramente quero registrar os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para a realização desta obra no âmbito profissional e intelectual.

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho pela orientação e amizade durante o desenvolvimento deste projeto

Aos amigos de laboratório que conheci durante estes dois anos de mestrado.

Ao Instituto de Química de São Carlos por todo seu suporte estrutural (biblioteca, salas, oficinas de mecânica e de vidraria) e pessoal (corpo docente e funcionários que juntos proporcionaram auxílio na realização deste projeto.

Ao CNPq pela bolsa concedida e a FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto.

Por fim, agradeço a minha família, meus irmãos e minha mãe, dos quais não tenho palavras para descrever a importância de todos em minha vida, em minha formação pessoal e profissional.

Muito Obrigado!

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez.”
(George Bernard Shaw)

Resumo

No presente trabalho, foram sintetizadas nanopartículas mono e bimetalicas de ouro e prata ancoradas em carbono (Au/C, Ag/C e $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{C}$) empregando-se o glicerol em meio alcalino como agente redutor. Os materiais produzidos foram caracterizados por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Difractometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As avaliações da atividade eletrocatalítica foram realizadas por Cronoamperometria e Voltametria Cíclica. No estudo do mecanismo da eletro-oxidação do glicerol, propano-1,2-diol e propanol empregou-se a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*). O tamanho médio das nanopartículas, medidas por MET, são de 40,4 nm (Ag/C), 6,8 nm (Au/C), 5,7 nm ($\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}\text{C}$), 5,3 nm ($\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}\text{C}$) e 4,9 nm ($\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}\text{C}$). Para os bimetalicos, observou-se que com o aumento da quantidade de ouro presente nos catilísadores, obteve-se um aumento na atividade eletrocatalítica nas mesmas proporções para oxidação dos alcoóis. A prata por si só não apresentou atividade significativa para a oxidação dos alcoóis. Dentre os alcoóis estudados, o glicerol apresentou o menor potencial de inicio de oxidação (0,65 V), utilizando-se Au/C, seguido pelo propano-1,2-diol (0,67 V) e propanol (0,75 V). A maior densidade de corrente anódica foi observada para o álcool com menor pK_a e com maior número de hidroxilas. Formato, oxalato e glicolato foram os principais produtos da reação de oxidação do glicerol sobre Au/C. Para a oxidação propano-1,2-diol os produtos majoritários foram hydroxiacetona e o acetato e para a oxidação do propanol foi o propanoato, ambos também sobre sobre Au/C como indicado pelos experimentos de FTIR *in situ*.

Palavras-chaves: nanopartículas, ouro, prata, eletro-oxidação, glicerol.

Abstract

In the present study, gold and silver mono- and bimetallic nanoparticles anchored on carbon (Au/C, Ag/C and $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$) were synthesized using glycerol in alkaline medium as a reducing agent. The materials obtained were characterized by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy. The evaluation of the electrochemical performance was conducted by Chronoamperometry and Cyclic Voltammetry. *In Situ* Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR *in situ*) was performed to study the mechanism of electro-oxidation of glycerol, 1,2-propanediol and propanol. The average size of the nanoparticles, calculated from TEM, are 40.4 nm (Ag/C), 6.8 nm (Au/C), 5.7 nm ($\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$), 5.3 nm ($\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$) and 4.9 nm ($\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$). For the bimetallic, it was observed that with increasing the amount of gold present in catilisadores was obtained an increase in the electrocatalytic activity to the same extent for oxidation of alcohols. Among the alcohols, the glycerol oxidation catalyzed by Au/C showed the lower onset oxidation potential (0.65 V) followed by propane-1,2-diol (0.67 V) and propanol (0.75 V). The anodic current density was higher for the alcohol with lower pK_a and greater number of hydroxyl groups. Format, oxalate and glycolate were the main products of the glycerol oxidation using Au/C. For the 1,2-propanediol oxidation the hydroxiacetona and acetate were the major products; and for the propanol oxidation was propanoate, both also on Au/C as indicated by the *in situ* FTIR experiments.

Keywords: nanoparticles, gold, silver, electro-oxidation, glycerol.

Lista de Figuras

Figura 1 - Reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um monoálcool (metanol) obtendo-se como produtos: uma mistura de ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol	17
Figura 2 - Estrutura molecular do glicerol	18
Figura 3 - Principais setores da indústria de glicerol	18
Figura 4 - Mecanismo geral da eletro-oxidação de glicerol	22
Figura 5 - Representação esquemática de célula à combustível alcalina de oxidação direta de glicerol	24
Figura 6 - Princípio da técnica de Energia Dispersiva de Raios X.....	27
Figura 7 - Processos que ocorrem durante a excitação do átomo até a emissão de raios x.....	28
Figura 8 - Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica	30
Figura 9 - Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na Cronoamperometria	31
Figura 10 - Representação esquemática de uma célula espectroeletroquímica	32
Figura 11 - Célula eletroquímica.....	40
Figura 12 - Célula espectroeletroquímica empregada nas medidas de FTIR in situ	41
Figura 13 - Difrátogramas dos materiais eletródicos Au/C, Ag/C e $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$	45
Figura 14 - Distribuição de tamanho de partículas em função da composição	46
Figura 15 - Micrografias e histograma de distribuição de tamanho de partícula obtidos por MET para os materiais Ag/C (A), Au/C (B), $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$ (C), $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$ (D) e $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$ (E) (continua)	47
Figura 16 - Imagem com contraste em Z correspondente as nanopartículas $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$ obtidas pela técnica de EDX.....	49
Figura 17 - Análise química obtida a partir da imagem com contraste em Z correspondente a nanopartícula $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$	49
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos do Carbono Vulcan em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ na ausência (---) e presença (---) de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . V = 50 mV s ⁻¹	50

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos de Ag/C em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ na ausência (---) e presença (---) de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . V = 50 mV s ⁻¹	51
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos de Ag/C em solução de (a) NaOH 0,1 mol L ⁻¹ (quinto ciclo) e (b) glicerol 0,1 mol L ⁻¹ (quinto ciclo) em diferentes potenciais finais. V = 50 mV s ⁻¹	52
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos de Au/C em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ na ausência (---) e presença (---) de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . V = 50 mV s ⁻¹	53
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos de Ag/C e Ag _x Au _{1-x} /C em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ . V = 50 mV s ⁻¹	55
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos de (a) Ag ₇₅ Au ₂₅ /C (A), Ag ₅₀ Au ₅₀ /C (B) e Ag ₂₅ Au ₇₅ /C (C) em NaOH e glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . V = 50 mV s ⁻¹ . Ampliação dos três primeiros ciclos (continua).....	56
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos de Au/C e Ag _x Au _{1-x} /C em NaOH e glicerol a 0,1 mol L ⁻¹ . V = 50 mV s ⁻¹	58
Figura 25 - Cronoamperogramas de Ag/C (---) Ag ₇₅ Au ₂₅ /C (---), Ag ₅₀ Au ₅₀ /C (---), Ag ₂₅ Au ₇₅ /C (---) Au/C (---) em NaOH e glicerol 0,1 mol L ⁻¹ . Ampliação da região de 1550 Å 1800 s.	58
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ (---) na ausência e presença de propano-1,2-diol 0,1 mol L ⁻¹ (A) ou do propanol 0,1 mol L ⁻¹ (B) (---). V = 50 mV s ⁻¹	60
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos de Ag _x Au _{x-1} /C em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de propano-1,2-diol 0,1 mol L ⁻¹ (A-C) ou propanol 0,1 mol L ⁻¹ (D-F). V = 50 mV s ⁻¹ (contínua).....	61
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos de Ag _x Au _{x-1} /C em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de propano-1,2-diol 0,1 mol L ⁻¹ (A-C) ou propanol 0,1 mol L ⁻¹ (D-F). V = 50 mV s ⁻¹ (conclusão)	62
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos de diferentes materiais eletródicos em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ na presença de propano-1,2-diol (A) ou propanol (B). V = 50 mV s ⁻¹	63
Figura 30 - Cronoamperogramas em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ e Propano-1,2-diol (A) ou propanol (B) 0,1 mol L ⁻¹ , para os materiais Ag/C (---) Ag ₇₅ Au ₂₅ /C (---), Ag ₅₀ Au ₅₀ (---), Ag ₂₅ Au ₇₅ (---) Au/C (---). Ampliação da região de 1550 Å 1800 s	63
Figura 31 - Mecanismo para a reação de eletro-oxidação dos polialcoóis	65

Figura 32 - Espectros de FTIR in situ da reação de eletro-oxidação glicerol (A), propano-1,2-diol (B) e propanol (C) 0,1 mol L ⁻¹ catalisada por Au/C em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ . Os espectros foram computados com uma média de 16 interferogramas, resolução 4 cm ⁻¹ , com uma janela espectral CaF ₂ . Ei= 0,15, Ef = 1,55 V e v = 2,0 mV s ⁻¹ (continua)	66
Figura 33 - Proposta de Mecanismo para eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino catalisado por Au/C	70

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em maio de 2013..	16
Tabela 2 - Lista de compostos que podem ser obtidos por meio das reações de oxidação ou de redução de glicerol (continua)	19
Tabela 3 - Procedência dos reagentes utilizados na síntese dos materiais eletródicos e nos testes eletroquímicos.....	36
Tabela 4 - Volume retirado das soluções estoque 0,1 mol L ⁻¹ de AuCl ₃ e de AgNO ₃ para síntese das partículas bimetálicas.	38
Tabela 5 - Porcentagem de metal-metal e metal ancorado em carbono determinados por EDX.....	44
Tabela 6 - Tamanho médio (TC) dos cristalitos e parâmetro de rede (a) dos materiais eletródicos monometálicos obtidos por DRX em pó	45
Tabela 7 - Tamanho médio das partículas obtidos por MET	46
Tabela 8 - Potenciais de redução e de oxidação Au/C em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de glicerol 0,1 mol L ⁻¹	54
Tabela 9 - Valores de densidades de corrente obtidos nas medidas cronoamperométricas dos diferentes materiais eletródicos sob potencial de 1,00 V em uma solução de NaOH e glicerol a 0,1 mol L ⁻¹	59
Tabela 10 - Potenciais de redução e de oxidação Au/C em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de propano-1,2-diol e propanol 0,1 mol L ⁻¹	61
Tabela 11 - Valores de densidades de corrente obtidos nas medidas cronoamperométricas dos diferentes materiais eletródicos sob potencial de 1,00 V em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ e propano-1,2-diol ou propanol 0,1 mol L ⁻¹	64
Tabela 12 - Correlação da densidade de corrente com os valores de pKa e número de hidroxilas vicinais para diferentes alcoóis estudados	64
Tabela 13 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR <i>in situ</i> apresentados na Figura 31 A-C.....	69

Lista de Abreviaturas e Siglas

a	Parâmetro de rede.
DRX	Difratometria de Raios X
E_i	Potencial inicial
E_f	Potencial final
E_{pox}	Potencial de pico de oxidação
E_{pred}	Potencial de pico de redução
E_{ox_inicial}	Potencial de oxidação inicial
E_{ox_ativação}	Potencial de oxidação de ativação
E_{red_inicial}	Potencial de redução final
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio.
EDX	Espectroscopia Dispersiva de Raios X
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
TC	Tamanho do cristalito.

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1 Introdução	15
1.1 Aspectos Gerais	15
1.2 Biodiesel	15
1.3 Glicerol e suas aplicações	18
1.4 Glicerol em Célula à Combustível	23
1.5 Eletrocatalisadores a base de prata e ouro para reação de eletro-oxidação de alcoóis	24
1.6 Fundamentação teórica das técnicas empregadas na caracterização, nos estudos eletroquímicos e espectroscópicos	27
1.6.1 Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX)	27
1.6.2 Difractometria de Raios X pelo método do pó (DRX)	28
1.6.3 Polarização Potenciodinâmica Cíclica (Voltametria Cíclica)	29
1.6.4 Polarização por Salto Potenciostático (Cronoamperometria)	30
1.6.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier <i>in situ</i> (FTIR <i>in situ</i>)	31
2 Objetivos	34
3 Parte Experimental	36
3.1 Reagentes	36
3.2 Metodologia	37

3.2.1	Síntese dos materiais eletródicos	37
3.2.2	Preparado das dispersões dos materiais eletródicos	38
3.3	Técnicas de caracterização dos materiais eletródicos	38
3.3.1	Energia Dispersiva de Raios X	38
3.3.2	Difratometria de Raios X pelo Método do pó (DRX)	39
3.3.3	Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)	39
3.4	Estudos eletroquímicos	39
3.4.1	Célula eletroquímica	40
3.4.2	Voltametria Cíclica e Cronoamperometria	41
3.5	FTIR <i>in situ</i>	41
4	Resultados e Discussão	44
4.1	Caracterização Física: EDX, DRX e MET do materiais eletródicos Au/C, Ag/C e Ag ₁ Au _{1-x} /C	44
4.2	Estudos eletroquímicos	50
4.2.1	Estudo da eletro-oxidação de glicerol frente aos materiais eletródicos de Au/C, Ag/C e Ag _x Au _{1-x} /C	50
4.3.2	Estudo da eletro-oxidação de propanol-1,2-diol e propanol frente aos materiais eletródicos Au/C, Ag/C, Ag _x Au _{1-x} /C	59
4.3	Proposta de mecanismo frente oxidação de Glicerol, propano-1,2-diol e propanol	65
5	Conclusões	73
7	Referências Bibliográficas	77
8	Apêndice	84

Capítulo 1 – Introdução

1 Introdução

1.1 Aspectos Gerais

Atualmente a busca por recursos para a produção de energia renovável tem se intensificado com o crescimento da população mundial, e em decorrência das fontes energéticas não renováveis, como os combustíveis fósseis, que não poderão fornecer de forma constante e inesgotável a energia requerida pela população mundial.

Já na década de 1970, as crises relacionadas a volatilidade nos preços do petróleo e a força dos movimentos ambientalistas trouxeram a necessidade de uma nova orientação para as questões energéticas em geral, estimulando a busca por fontes renováveis de energia e, entre elas, alternativas no setor agrícola para produção de biocombustíveis [1].

Os recursos naturais não renováveis, como os combustíveis fósseis, têm a desvantagem de terem sua disponibilidade gradativamente diminuída no decorrer dos anos. Além desta exaustão gradativa, outra forte razão para uma mudança na matriz energética é o impacto ambiental negativo causado pela emissão de gases como óxido de enxofre, óxido de nitrogênio e dióxido de carbono, devido à queima de tais combustíveis. Tais óxidos de enxofre e nitrogênio são os principais responsáveis pelas chuvas ácidas, enquanto que o dióxido de carbono é o principal gás do efeito estufa, que contribui para as mudanças climáticas mundiais [1,2].

Por estas razões busca-se, em nível mundial, combustíveis renováveis e formas alternativas de geração de bioeletricidade, que atendam às necessidades energéticas atuais de forma eficiente, e que possuam menor impacto ambiental que os combustíveis fósseis queimados nos motores à combustão.

1.2 Biodiesel

O biodiesel é considerado uma alternativa atrativa para os combustíveis convencionais, pois provém de fontes renováveis, contribuindo de forma menos agressiva para o aumento da emissão de gases como dióxido de carbono (CO_2), que são utilizados no processo de fotossíntese das plantas; tais como as oleaginosas, que

são umas das matérias primas empregadas na produção do biodiesel. Além disso, o biodiesel comparado a outros possíveis combustíveis derivados do petróleo, é mais vantajoso por não ser tóxico, ser biodegradável, e apresentar baixo teor de enxofre e de compostos aromáticos [1,3].

No Brasil, há diversas plantas oleaginosas que são constituídas de óleos com alto potencial para serem exploradas na produção de biodiesel, podendo-se citar alguns óleos vegetais como os de soja, mamona, canola, dendê e girassol. Outras fontes como gordura animal, óleo de peixe e óleo usado em frituras, também podem ser reutilizados para produção de biodiesel [3,4].

A Tabela 1 apresenta a distribuição porcentual das principais matérias-primas empregadas na produção de biodiesel no Brasil em 2013. O óleo de soja representou 78,43% da produção brasileira de biodiesel em maio do respectivo ano.

Tabela 1 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em maio de 2013

Matérias Primas	%
Óleo de soja	78,43
Gordura Bovina	18,97
Óleo de Algodão	0,47
Outras Materiais Graxos	0,53
Óleo de fritura	1,17
Gordura de Porco	0,43

Fonte: Adaptação de Agência Nacional do Petróleo 2013.

O biodiesel é obtido por meio de uma reação de transesterificação também conhecida por alcoólise, no qual as moléculas de triglicerídeos reagem com monoalcoóis de cadeia curta (tipicamente o metanol ou etanol) e são transformadas em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos na presença e ausência de catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura 1) [1,3].

A reação de transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico. Porém, esta reação ocorre de forma mais eficiente em meio alcalino, de maneira mais rápida e seletiva. Geralmente é empregado o hidróxido de sódio ou

de potássio que comparado a outros catalisadores, como o metóxido de sódio, são menos perigosos e corrosivos aos equipamentos [3].

No Brasil, o uso de etanol no processo de produção do biodiesel é vantajoso por ser produzido em larga escala e ser obtido a partir de biomassa, tornando o processo totalmente independente do petróleo.

Figura 1 - Reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um monoálcool (metanol) obtendo-se como produtos: uma mistura de ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol

Fonte: RINALDI, R., et al. Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de Química Geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

Atualmente, o biodiesel vendido no Brasil é o B5. Este é constituído de 95% de diesel (óleo mineral) e 5% de biodiesel. A adição do biodiesel, além de baixar o custo de produção, não contribui para o aumento da emissão de dióxido de carbono na atmosfera devido ao balanço de massa entre a emissão de gases e a absorção do mesmos pelas plantas. A Agência Nacional de Petróleo, estima que a produção atual brasileira de biodiesel seja da ordem de 176 milhões de litros anuais [5].

Mundialmente, houve um crescimento anual médio de 40%, entre 2002 e 2006. Em 2010, a produção de biodiesel mundial atingiu a produção de 14,4 trilhões de litros por ano. No processo de produção do biodiesel obtém-se como coproduto o glicerol que corresponde entre 5 à 10% do produto bruto. Em função do crescente aumento na produção do biodiesel, não se sabe ao certo, como o mercado irá assimilar essa grande quantidade de glicerol produzida [6,7].

1.3 Glicerol e suas aplicações

O glicerol, Figura 2, foi descoberto em 1779 pelo químico sueco Carl Willeme Scheele, enquanto o mesmo investigava os produtos de saponificação do óleo de azeitona. O glicerol é claro, sem odor, viscoso, apresenta uma sabor adocicado e não é tóxico. Além disso, é solúvel em água, o que facilita sua biodegradação [8].

Figura 2 - Estrutura molecular do glicerol

A Figura 3 mostra um gráfico dos principais setores indústria que utilizam o glicerol como matéria prima. Dentre eles, os setores que mais empregam o glicerol, são as indústrias de cosméticos, saboarias e fármacos. Esses setores fazem uso do glicerol sem nenhum tratamento químico prévio [9].

Figura 3 - Principais setores da indústria de glicerol

Fonte: Adaptação de MOTA, C.; SILVA, C; GONÇALVES, V. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

Durante décadas, existiu um mercado valioso que consumia boa parte de glicerol produzido. Atualmente, os mercados absorvem apenas uma pequena parcela de glicerol e não conseguem consumir completamente o grande volume decorrente da grande produção de biodiesel.

Portanto, para evitar o acúmulo de resíduo e aumentar o valor comercial do glicerol, têm-se buscado alternativas viáveis para sua aplicação e uso. Uma possível aplicação seria utilizar o glicerol como biomassa para a produção de energia, pela sua queima em usinas termoeletricas. Entretanto, tal processo não é muito lucrativo. Além disso, a queima de glicerol pode ocasionar a formação da acroleína, produto este suspeito de ser cancerígeno [10].

Vários estudos estão sendo realizados com o intuito de obter outras substâncias industrialmente utilizadas e com maior valor de mercado agregado comparado ao glicerol, a partir das reações de redução ou oxidação do glicerol. Essas reações podem ocorrer por processos químicos ou biológicos. No geral, a conversão de glicerol pode ser dividida em duas etapas: (1) oxidação ou redução de glicerol em outros compostos de três átomos carbono, (2) reação de glicerol com outras moléculas formando novas espécies [11]. A Tabela 2 apresenta uma lista dos produtos obtidos a partir de reações de oxirredução com glicerol [11,12].

Tabela 2 - Lista de compostos que podem ser obtidos por meio das reações de oxidação ou de redução de glicerol (continua)

Nome	Fórmula química	Estrutura química
Ácido tartrônico	$C_3H_4O_5$
Di-hidroxiacetona	$C_3H_6O_3$
Ácido mesoxálico	$C_3H_2O_5$

Tabela 2 - Lista de compostos que podem ser obtidos por meio de reações de oxidação ou de redução de glicerol (continuação)

Nome	Fórmula química	Estrutura química
Ácido glicérico	$C_3H_6O_4$
Ácido láctico	$C_3H_6O_3$
Ácido pirúvico	$C_3H_4O_3$
Propilenoglicol	$C_3H_8O_3$
Ácido propiônico	$C_3H_6O_2$
Glicidol	$C_3H_6O_2$
Ácido Acrílico	$C_3H_4O_2$
Propanol	C_3H_8O
Isopropanol	C_3H_8O
Acetona	C_3H_6O

Tabela 2 - Lista de compostos que podem ser obtidos através de reações de oxidação ou de redução de glicerol (conclusão)

Nome	Fórmula química	Estrutura química
Óxido propileno	C_3H_6O
Propanaldeído	C_3H_6O
Acroleína	C_3H_4O
1,3-Propanodiol ¹	$C_3H_8O_2$
Epicloridrina ¹	C_3H_5OCl
Carbonato de glicerol ¹	$C_4H_6O_4$
Poligliceróis ¹		
Poliésteres ¹		
Polihidroxicanoatos ¹		
Mono-, Di-, e		
Tri-glicerídeos ¹		

Fonte: Adaptação de JOHNSON, D.; TACONI, K. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v. 26, p. 338-348, 2007. ¹KENAR, J. A. Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon? **Lipid Technology**, v. 19, p. 249-253, 2007.

A completa reação de oxidação de glicerol leva à formação de CO_2 e a liberação de quatorze elétrons por molécula de glicerol, o qual torna o glicerol um combustível promissor para aplicação em célula à combustível [13,14]. No entanto,

ainda faz-se necessário a obtenção de um catalisador que leve à completa oxidação do glicerol, pois este conseguiria extrair o máximo de energia do sistema.

Atualmente os estudos envolvendo reações de eletro-oxidação do glicerol deparam-se com reações incompletas, que levam à formação de inúmeros produtos, dependendo do tipo de catalisador e do meio em que a reação se processa, como apresentado na Figura 4 [15].

Figura 4 - Mecanismo geral da eletro-oxidação de glicerol

Fonte: GIL, S. et al. Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, n. 3, p. 423-435, 2011.

Para ouro, a reação de oxidação é altamente dependente do valor de pH da solução. Em meio alcalino foi observado a formação di-hidroxiacetona, ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido glicoxílico, e dióxido de carbono, enquanto que em meio ácido são formados, ácido tartrônico, ácido fórmico e o dióxido de carbono. No entanto, a oxidação de glicerol catalisada por platina, conduz à formação de ácido

tartrônico, ácido glicólico, ácido glioxílico, ácido fórmico e dióxido de carbono independente do pH [2].

1.4 Glicerol em Célula à Combustível

As células à combustível são eficientes dispositivos eletroquímicos que produzem energia elétrica a partir da energia química, com baixa emissão de poluentes e alta eficiência [16].

A eletro-oxidação de glicerol para aplicação em células à combustível é um sistema promissor, pois sua alta densidade de energia ($6,26 \text{ kWh L}^{-1}$, líquido puro) comparado a outros alcoóis, tais como etanol ($5,44 \text{ kWh L}^{-1}$, líquido puro), metanol ($4,05 \text{ kWh L}^{-1}$, líquido puro), e glicose ($4,13 \text{ kWh L}^{-1}$ saturada) torna o glicerol um combustível muito atraente energeticamente [1,13,17].

O emprego de glicerol em células à combustível é vantajoso em comparação às células de hidrogênio, já que o glicerol é um combustível líquido e, portanto, de relativamente fácil manuseio, transporte e armazenamento, além de não ser inflamável e volátil. Além disso, o glicerol é substância química verde, tornando-o ideal para uma grande variedade de aplicações energéticas [2,13,17].

Como representado na Figura 5, uma célula à combustível é constituída por dois eletrodos separados por um eletrólito, sendo este um meio condutor de íons [18]. A composição dos eletrodos e do eletrólito depende do tipo de célula. Numa célula à combustível de oxidação direta de alcoóis, o álcool (glicerol) é eletro-oxidado em um dos eletrodos, o ânodo, enquanto que o oxigênio (ar) é reduzido no outro, o cátodo. A reação se completa com a circulação dos elétrons no circuito externo. Assim, é possível aproveitar a corrente que passa externamente para realizar o trabalho elétrico. Adicionalmente, o calor co-gerado pode ser aproveitado, como exemplo, no aquecimento de água para fins residenciais, hospitalares, etc.

Figura 5 - Representação esquemática de célula à combustível alcalina de oxidação direta de glicerol

Fonte: Adaptação de VARCOE, J.R.; SLADE, R.C.T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. **Fuel Cells**, v. 5, n. 2, p. 187-200, 2004.

As células à combustível não estão limitadas pelo ciclo de Carnot, e portanto são considerados sistemas promissores, no sentido de produzir energia limpa de maneira eficiente. Por esta razão, merecem atenção e destaque no cenário mundial atual.

1.5 Eletrocatalisadores a base de prata e ouro para reação de eletro-oxidação de alcoóis

Entre os maiores gargalos nos avanços tecnológicos do desenvolvimento de células à combustível de oxidação direta de alcoóis encontra-se a baixa eficiência dos catalisadores, devido à formação de produtos parcialmente oxidados em sua superfície e o envenenamento dos catalisadores em baixos sobrepotenciais. Portanto, encontrar e desenvolver catalisadores altamente ativos e estáveis é de grande importância para promover as reações de eletro-oxidação de moléculas orgânicas [16].

Na reação de redução de oxigênio ou oxidação de alcoóis, preferencialmente é empregado o uso de catalisadores confeccionados à base de metais como prata,

rutênio, cobre e paládio níquel, em detrimento dos produzidos com metais nobres de ouro (Au) e platina (Pt) por razões econômicas e também pela restrita disponibilidade desses metais [19–22].

O glicerol, assim como os demais alcoóis não são eletro-oxidados sobre ouro em meio ácido. Já em meio alcalino, a reação de eletro-oxidação de alcoóis, principalmente dos polialcoóis, têm apresentado altas densidades de corrente. Tal reação envolve a interação do álcool com espécies hidroxilas adsorvidas na superfícies de eletrodos de ouro [23].

Em particular, para a reação de eletro-oxidação de glicerol 0,1 mol L⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹ catalisada por ouro-policristalino, foi observado uma densidade de corrente de aproximadamente 20 mA cm⁻², enquanto que para o propano-1,2-diol e propanol já foram mendidos densidades de corrente anódica de 7,5 mA cm⁻² e 0,18 mA cm⁻², respectivamente [24,25]. Apesar do propano-1,2-diol e propanol serem menos promissores que o glicerol para serem aplicados em células à combustíveis. Estudar esses alcoóis ajudam a entender melhor as reações envolvendo a eletro-oxidação de glicerol.

A eletro-oxidação de alcoóis sobre catalisadores à base de prata em meio alcalino foi pouco explorada até o momento, portanto não se sabe ao certo como os materiais a base de prata se comportaram para estas reações. Em particular, foram encontradas evidências de que a oxidação de álcool é promovida pela adição de prata em catalisadores de paládio [19–21].

A combinação de diferentes elementos metálicos (dois, três ou mais metais), tem se mostrado um caminho alternativo para obtenção de catalisadores mais eficientes e seletivos. Para os sistemas bimetálicos (combinação de dois metais), dependendo do método de síntese empregado pode resultar em um estrutura de liga (dois metais distribuídos homogeneamente ao longo de todo o volume sobre escala atômica) ou em uma estrutura de *core shell* (um dos dois metais constitui o núcleo da estrutura, e o outro metal um invólucro externo) [26].

Os estudos realizados com nanopartículas de ligas, demonstram que por muitas vezes, além de apresentarem propriedades espectrais e sinérgias diferentes de seus homologos monometálicos, as nanopartículas de ligas também apresentam um melhor atividade eletrocatalítico [27,28].

Inúmeros estudos estão sendo realizados com materiais bimetálicos de ouro e prata. Por apresentarem estruturas cristalinas cúbicas de face centrada, com parâmetros de rede muito semelhantes (0,408 e 0,409 nm para Au e Ag, respectivamente), a interdifusão entre os átomos de Ag e Au é facilitado, o que torna o processo de obtenção de ligas Ag-Au mais fácil [27].

A inserção de prata em eletrocatalisadores de Ag-Au, dependendo do arranjo estrutural, possuem melhor atividade eletrocatalítica que seus homologos monometálicos. Essa melhora na atividade, deve-se ao fato da prata apresentar maior afinidade com o oxigênio do que o ouro, portanto, quando ocorre envenenamento por CO na superfície do ouro, este reage com hidroxila adsorvida na prata e se oxida à CO₂ liberando os sítios ativos do ouro [29].

Muitas técnicas de preparação podem ser empregadas para produzir nanopartículas esféricas de Ag-Au, tanto em meio aquoso quanto em solvente orgânico [28]. Em geral, uma variedade de métodos, como poliol e micro-ondas, tem sido empregada na produção de nanopartículas de ouro e prata [30–34].

O método do poliol tipicamente consiste no refluxo de uma mistura de um sal precursor (por exemplo, AgNO₃), um agente estabilizante (como , polivinilpirrolidona, PVP) e um poli-álcool (por exemplo, etilenoglicol) em 160 - 240 °C por 1 à 12 horas [30–32]. Desta maneira, este método requer tempo e energia. No método que emprega micro-ondas, as partículas também são geradas sob temperaturas altas e adicionalmente necessita-se de um gerador de micro-ondas [33,34].

Neste trabalho, a rota de síntese de produção de nanopartículas empregada é baseada na redução de íons metálicos por um agente redutor (glicerol em meio alcalino) em temperatura ambiente, portanto a síntese ocorre em intervalos de tempo menores, temperatura ambiente e sem o emprego de aparatos sofisticados, o que torna o método mais viável comparado aos métodos usuais de poliol e micro-ondas. Além disso, em comparação com os agentes redutores comumente empregados (por exemplo, boroidreto, formamida e hidrazina), o glicerol é uma opção ecologicamente mais viável.

A partir deste método, as nanopartículas podem ser obtidas como uma dispersão coloidal bem como ancoradas sobre carbono, permitindo a direta aplicação destes materiais para redução de oxigênio e oxidação de alcoóis.

1.6 Fundamentação teórica das técnicas empregadas na caracterização, nos estudos eletroquímicos e espectroscópicos

1.6.1 Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X é uma técnica padrão utilizada para identificar a composição elementar da amostra. O sistema de EDX é tipicamente acoplado a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ou Transmissão (MET) [35]. Como representado na Figura 6, a amostra é excitada com o feixe de elétrons primário do microscópio, os raios x emitidos pela amostra, passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si dopado com Li. Esse cristal produz cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons, que são transformadas em um pulso pelo transistor de efeito de campo, sendo proporcional à energia do fóton, que é amplificado e transferido ao processador de dados [36].

Figura 6 - Princípio da técnica de Energia Dispersiva de Raios X

Fonte: Adaptação de HOLLERITH, C.; WERNICKE, D.; BÜHLER, M.; FEILITZSCH, F.V.; HUBER, M.; HÖHNE, J. Energy dispersive X-ray spectroscopy with microcalorimeters. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 520, n. 1-3, p. 606-609, 2004.

Os pacotes de fótons emitido pelo microscópio, ao colidir com os elétrons dos átomos da amostra, remove alguns deles de sua estrutura atômica. A posição desocupada por um elétron da camada mais interna ejetado, eventualmente é ocupado por um elétron de alta energia presente em uma camada mais externa. No entanto, para ser capaz de fazê-lo, o elétron mais externo transferido deve perder parte de sua energia na forma de raios x (Figura 7).

A análise de EDX identifica o elemento correspondente a cada um dos picos e o tipo de raios x que ele corresponde.

Figura 7 - Processos que ocorrem durante a excitação do átomo até a emissão de raios x

Por exemplo, quando um elétron da camada L é deslocado para camada K ocorre o aparecimento de um pico correspondente a energia possuído pelo raios x emitido, que neste caso é identificado como pico $K\alpha$. Da mesma forma, quando um elétron da camada M é deslocado para camada K, ocorre a emissão de raios x que são identificados como pico $K\beta$. Entretanto, pode ocorrer a sobreposição desses picos, o que torna o método semi-quantitativo [37].

1.6.2 Difratometria de Raios X pelo método do pó (DRX)

Essa técnica é aplicada a estruturas cristalinas, as quais produzem um padrão de difração. Isso é possível porque os átomos nas estruturas cristalinas estão ordenados em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios x. Portanto, espera-se que cada substância química que forme cristais, a distância entre os planos sejam idênticas em todas as direções análogas. Assim, um estudo completo dos raios x, deve fornecer um único resultado para cada substância [38].

Ao incidir um feixe de raios x em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios x ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração

(θ) e a distância (d) entre os planos que a originaram, característicos para cada fase cristalina [38].

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

A Lei de Bragg considera que os feixes incidentes estão em fase. Na prática, existe um intervalo em torno do ângulo de Bragg em que o feixe incide no cristal. Então, existe também um intervalo onde a intensidade possui uma magnitude apreciável. Essa intensidade é máxima na posição central do pico de difração e cai pela metade no ponto chamado de largura à meia altura (*full width at half maximum, FWHM*), ou seja, a FWHM é a considerada medida da largura de um pico de difração no ponto onde a intensidade cai para a metade [39].

Este alargamento pode ser usado para medir o tamanho médio do cristalito. A partir da Lei de Bragg, obtem-se uma relação entre a largura a meia altura do pico de difração e o tamanho do cristalito, relação esta dada pela equação de Scherrer (Equação 2) [40].

$$D = k\lambda / B \cos \theta \quad (2)$$

onde D é o tamanho médio de cristalito em Å, k é um coeficiente que depende da forma da partícula, λ é o comprimento de onda do raios X usado, B a largura a meia altura do pico de difração medido em radianos, e θ é o ângulo na posição do máximo do pico.

1.6.3 Polarização Potenciodinâmica Cíclica (Voltametria Cíclica)

A Polarização Potenciodinâmica Cíclica, também chamada de Voltametria Cíclica, é uma técnica eletroquímica qualitativa amplamente utilizada para investigar os processos físico-químicos de oxidorredução que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica [41].

O método consiste em partir de um potencial inicial (E_i), variar o potencial do eletrodo com uma velocidade de varredura (v) constante até um potencial final (E_f) e então retornar com a mesma velocidade ao valor de potencial inicial. Essa programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho pode ser observada na

Figura 8. Na prática, empregam-se velocidades que variam de 10 mV s^{-1} até 10 KV s^{-1} , sendo mais comum trabalhar com velocidades entre 20 e 100 mV s^{-1} [42].

Figura 8 - Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica

Fonte: TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. São Paulo: Edusp, 2005. 224 p.

A medida experimental fornece um gráfico, chamado de voltamograma cíclico, que relaciona a variação da corrente faradaica com a diferença de potencial aplicado. Quando o processo estudado é conhecido, é possível quantificá-lo por voltametria cíclica já que o número de mols de uma dada espécie oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo é estequiometricamente proporcional à carga elétrica decorrente do processo [41,42].

1.6.4 Polarização por Salto Potenciostático (Cronoamperometria)

A técnica Polarização por Salto Potenciostático consiste em partir de um potencial inicial em que não há circulação de corrente no sistema e passar instantaneamente a um potencial final em que a corrente de redução ou de oxidação já está localizada no limite difusional, por fim, registra-se a variação da corrente em função do tempo, a partir do salto potenciostático (Figura 9). Esse método é comumente denominado de Cronoamperometria [42].

Figura 9 - Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na Cronoamperometria

Na cronoamperometria é estudado a variação da corrente como uma função do tempo de polarização a um dado potencial [42]. Nesta técnica é possível acompanhar a estabilidade do processos e o envenenamento superficial do catalizador por intermediários reacionais fortemente adsorvidos formados durante o processo de oxidação da molécula orgânica [41].

1.6.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*)

Por meio da utilização desta técnica espectroscópica que emprega a ótica linear, é possível obter informações sobre as energias vibracionais de espécies adsorvidas na interface metal/solução e, adicionalmente, de espécies presentes na solução. Entretanto, a contribuição da interface para o resultado obtido é 4 a 5 ordens de magnitude menor que a contribuição do seio da solução. Como consequência, a aquisição da contribuição das vibrações referentes às espécies adsorvidas nem sempre é evidente.

Na Figura 10 é mostrado um esquema de uma célula espectroeletroquímica usada nas análises de FTIR *in situ*. Uma janela de infravermelho é montada na parte inferior da célula, presa por um mecanismo de parafuso. Na figura, estão indicados o eletrodo de trabalho, de referência e o contra eletrodo, bem como as ligações de entrada e saída para os gases e líquidos. Além dos requisitos normais para experimentos eletroquímicos, esse modelo de célula permite a troca de eletrólito em

condições de controle de potencial. O eletrodo de referência é colocado num compartimento separado terminando num capilar Luggin. O eletrodo de trabalho é constituído por um disco de carbono vítreo polido para um acabamento espelhado. Pode ser empurrado suavemente contra a janela por meio de um tubo de vidro, formando apenas uma fina película de eletrólito (1 à 10 μm) entre a superfície polida e a janela [43].

Figura 10 - Representação esquemática de uma célula espectroeletroquímica

Fonte: Adaptado de IWASITA, T.; NART, F. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 55, n. 4, p. 271-340, 1997.

Capítulo 2 – Objetivos

2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal realizar um estudo comparativo da eletro-oxidação de glicerol entre propano-1,2-diol e propanol em meio alcalino sobre Au/C e Ag_xAu_{1-x}/C.

Para isso, foi necessário a realização das seguintes etapas:

- Sintetizar nanopartículas mono e bimetálicas de ouro e prata ancoradas em carbono (Au/C, Ag/C e Au_xAg_{1-x}/C) empregando glicerol em meio alcalino como agente redutor;
- Caracterizar as nanopartículas por DRX, EDX e MET;
- Estudar a atividade eletrocatalítica das nanopartículas para a reação de oxidação de glicerol, propano-1,2-diol e propanol por meio das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria;
- Investigar o mecanismo da eletro-oxidação dos alcoóis pela análise de FTIR *in situ*.

Capítulo 3 – Parte Experimental

3 Parte Experimental

3.1 Reagentes

Os reagentes empregados neste trabalho estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Procedência dos reagentes utilizados na síntese dos materiais eletródicos e nos testes eletroquímicos

Reagente	Procedência	Pureza / %	Fórmula molecular
Cloreto de Ouro III (30% HCl)	Aldrich	99,99	$\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$
Nitrato de Prata	Aldrich	99,8	AgNO_3
Hidróxido de sódio	Aldrich	99,99	NaOH
Propano-1,2-diol	Sigma-Aldrich	99,5	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$
Propanol	Sigma-Aldrich	99,4	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Glicerol	Aldrich	99,98	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$
Carbono Vulcan® XC-72R	Cabot	---	---
Nafion (6% em álcool alifático)	Sigma-Aldrich	---	---
Álcool isopropílico	Synth	99,5	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

Para a síntese dos materiais eletródicos, foi utilizado o Carbono Vulcan de procedência XC-72R, o qual foi submetido a um tratamento térmico em forno a 850 °C por cinco horas em atmosfera de argônio com objetivo de remover as impurezas.

Para a realização da síntese dos materiais eletródicos, foram preparadas soluções estoques com as seguintes concentrações:

- AuCl_3 0,1 mol L⁻¹
- AgNO_3 0,1 mol L⁻¹
- NaOH 1,0 mol L⁻¹

A partir dessas soluções foram retiradas alíquotas para a síntese dos materiais eletródicos mono e bimetálicos ancorados em carbono Vulcan® XC-72R.

Os materiais eletródicos preparados foram utilizados para estudo das reações de oxidação do glicerol, propano-1,2-diol e propanol, com concentração de 0,1 mol L⁻¹. Uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ foi utilizada como eletrólito de suporte. Todas as soluções foram preparadas com água originada de um sistema de uma unidade de purificação de Milli-Q, procedência Milipore Corporation.

3.2 Metodologia

3.2.1 Síntese dos materiais eletródicos

O método de síntese empregado neste trabalho foi proposto por Gasparoto, *et al* [44] e desenvolvido pelo grupo de eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos. Neste método, os íons metálicos do sal precursor são reduzidos em temperatura ambiente pela ação de um agente redutor formado a partir do glicerol em meio básico.

3.2.1.1 Síntese dos materiais eletródicos monometálicos de Au/C e Ag/C

A síntese dos materiais monometálicos foi realizada para que fosse obtido um percentual de 20% de metal ancorado em carbono.

Inicialmente foram preparadas duas soluções. A primeira solução (Solução A), era constituída de 60 mL de água, 80 mg de Carbono Vulcan, e 1,02 mL da solução estoque de AuCl_3 0,1 mol L⁻¹ ou 1,85 mL da solução estoque AgNO_3 0,1 mol L⁻¹ para síntese de Au/C ou Ag/C, respectivamente. A segunda solução preparada (Solução B), era composta de 40 mL de água, 7,3 mL de glicerol e 1 mL da solução NaOH 1,0 mol L⁻¹. Em seguida, as soluções A e B, foram colocadas em banho de ultrassom por 15 minutos. Após a homogeneização das soluções, a Solução B foi adicionada na Solução A sobre agitação mecânica por 30 minutos, obtendo-se uma solução final com um volume de 100 mL, contendo 1 mol L⁻¹ de glicerol, 0,01 mol L⁻¹ de NaOH, e 1,02 mmol L⁻¹ de ouro ou 1,85 mmol L⁻¹ de prata.

Após a realização da síntese, os materiais eletródicos foram filtrados em uma membrana (Milipore) em uma sistema de filtração a vácuo e posteriormente levadas para secagem em estufa de 80 °C por 12 horas. Terminado este período, os materiais eletródicos foram armazenados em frascos de vidro para que posteriormente pudessem ser preparadas as suspensões para preparação do eletrodo de trabalho de camada ultra-fina.

3.2.1.2 Síntese dos materiais eletródicos bimetálicos de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$

O procedimento para síntese dos materiais eletródicos bimetálicos foi similar aos dos monometálicos, ou seja, foram preparadas Soluções A e B. No entanto, na Solução A foi adicionado alíquotas dos dois sais metálicos precursores. Na Tabela 4, estão apresentados os volume das alíquotas empregadas na síntese de cada material, levando-se em consideração as proporções percentuais em massa por massa (% m/m).

Tabela 4 - Volume retirado das soluções estoque $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de AuCl_3 e de AgNO_3 para síntese das partículas bimetálicas.

% m / m	$\text{AuCl}_3 / \mu\text{L}$	$\text{AgNO}_3 / \mu\text{L}$
$\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$	384	1150
$\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$	656	656
$\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$	859	286

3.2.2 Preparado das dispersões dos materiais eletródicos

Para os estudos eletroquímicos e para as análises de FTIR *in situ*, foram preparadas dispersões contendo 1 mg do material eletródico estudado em 1 mL de álcool isopropílico com 24 μL de nafion (6% álcool isopropílico), a qual foi colocada em banho de ultrassom por 30 minutos.

Para as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão, foram preparadas dispersões contendo 1 mg do material eletródico de interesse em 10 mL de álcool isopropílico. Em seguida, a dispersão foi colocada em banho de ultrassom por 30 minutos.

3.3 Técnicas de caracterização dos materiais eletródicos

3.3.1 Energia Dispersiva de Raios X

A análise de Energia Dispersiva de Raios X foi realizada em um equipamento EDX Link Analytic (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, Janela

ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 KeV, acoplado a um Microscópio Eletrônico Zeiss LEO 440 (combridge England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e *I*probe de 950 pA.

Para a realização do EDX, uma pequena quantidade do material eletródico estudado foi adicionado em uma solução de teflon, e homogenizado para obter uma mistura consistente e homogênea. Essa pasta foi prensada sobre o porta amostra do EDX para ser analisada. Foram analisados três regiões distintas e calculado a média aritmética, para obter um valor mais expressivo da amostra como um todo.

3.3.2 Difratometria de Raios X pelo Método do pó (DRX)

Para as análises de Difratometria de Raios X, foi utilizado um Difratometro Rigaku Multiflex operando com 40kV / 40mA de potência, usando um tubo de Cu: $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, no intervalo de varredura de 10 à 90° (2 θ) com uma velocidade de varredura de 1° min⁻¹. O material eletródico foi espalhado sobre um porta amostra para obter um filme espesso.

3.3.3 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

Nas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão, foi empregado um microscópio marca FEI, modelo Tecnai g2 f20, com um potencial de aceleração de 200 kV.

A partir do material eletródico de interesse, preparou-se um dispersão como descrito na seção 3.2.2. Uma grade de cobre revestida com carbono, foi imersa nessa solução, e secada por 12 horas em um dessecador à vácuo. Para a construção dos histogramas foram contados 300 partículas para cada material eletródico.

3.4 Estudos eletroquímicos

Para os estudos eletroquímicos, foi utilizado um potenciostato Solartron 1285, interfaciado a um microcomputador controlado pelo software Core. Utilizou-se uma placa de platina e um eletrodo de Hg/HgO/OH⁻ (NaOH 0,1 mol L⁻¹) como eletrodo

auxiliar e referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho era constituído de um disco de carbono vítreo embutido em teflon com área geométrica de $1,54 \text{ cm}^2$. Em sua superfície foram depositados $20 \mu\text{L}$ da dispersão do material eletródico de interesse, preparado como descrito na seção 3.2.2. Os voltamogramas e cronoamperogramas foram normalizados por massa total de metal.

Antes da realização dos experimentos, as soluções foram deaeradas com N_2 gasoso. Os potenciais estão apresentados em função do Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH), que apresenta uma diferença de potencial de $-0,926 \text{ V}$ em relação ao eletrodo de $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$.

3.4.1 Célula eletroquímica

Os estudos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica construída em vidro contendo cinco orifícios, para entrada dos eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo, bem como para o borbulhador e o respirador (Figura 11).

Figura 11 - Célula eletroquímica

3.4.2 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria

As voltametrias cíclicas foram realizadas em um intervalo de potenciais de 0,05 à 1,50 V (vs ERH), com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , exceto para os experimentos envolvendo o material Ag/C, nos quais foi feito o estudo da variação do potencial final entre 1,40 a 1,60 V.

Nas análises cronoamperométricas, foi aplicado um potencial de 1,00 V (vs. ERH) por 30 minutos em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de glicerol, propano-1,2-diol, ou propanol a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.5 FTIR *in situ*

As análises de FTIR *in situ* foram realizadas com o potenciostato Solartron acoplado ao espectrômetro de FTIR por meio da inserção da célula espectroeletroquímica (Figura 12) e aquisição de interferogramas durante a medida de varredura linear de potencial, realizada em uma faixa de 0,05 a 1,55 V (vs ERH) com uma velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} .

Figura 12 - Célula espectroeletroquímica empregada nas medidas de FTIR *in situ*

O espectrômetro utilizado foi o Nicolet Nexus 670 com um detector mercúrio-cádmio-telúrico (MCT) acoplado a um sistema de restrimento por nitrogênio líquido e adaptado para receber a célula espectroeletroquímica. O substrato utilizado para o eletrodo de trabalho foi um tarugo de carbono vitreo polido de comprimento 0,5 cm e com área de 1,54 cm². Em sua superfície foram depositados 10 µL da dispersão do material eletródico de interesse, a qual foi preparado como descrito na seção 3.2.2.

Os espectros foram coletados com uma média de 16 interferogramas e com uma resolução de 4 cm⁻¹ em um intervalo de comprimento de onda de 4000 a 1000 cm⁻¹, utilizando uma janela de infravermelho de CaF₂.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização Física: EDX, DRX e MET do materiais eletródicos Au/C, Ag/C e Ag₁Au_{1-x}/C.

As partículas de ouro e prata mono e bimetálicas foram sintetizadas com 20% de metal em carbono e nas proporções Ag₇₅Au₂₅/C, Ag₅₀Au₅₀/C, Ag₂₅Au₇₅/C em % m/m (ver seção 3.2). Para verificar se as concentrações experimentais estavam de acordo com as concentrações nominais de metal-metal e metal em carbono, utilizou-se da técnica de EDX (Tabela 5).

Tabela 5 - Porcentagem de metal-metal e metal ancorado em carbono determinados por EDX

Amostra	% m/m Au	% m/m Ag	% Metal / C	Rendimento / %
Ag/C	---	100	19	93
Au/C	100	---	18	88
Ag₇₅Au₂₅/C	26	74	16	79
Ag₅₀Au₅₀/C	47	53	16	78
Ag₂₅Au₇₅/C	70	29	15	76

Como pode ser observado na Tabela 4, as análises de EDX mostraram que os materiais eletródicos monometálicos apresentaram uma quantidade de metal em carbono mais próxima da concentração nominal do que a encontrada nos materiais bimetálicas, com um rendimento de 92,5% e 88,0% para prata e ouro, respectivamente. Já os materiais eletródicos bimetálicas tiveram rendimento entre 75 à 78% e uma proporção Ag_xAu_{1-x}/C muito próxima dos valores nominais. Portanto, a metodologia empregada para obter os materiais eletródicos mostrou-se eficiente.

Os difratogramas para os materiais eletródicos Ag/C, Au/C e Ag_xAu_{1-x}/C, estão apresentados na Figura 13. Os picos de difração de todos os materiais estudados nas posições 48°, 44°, 64°, 77° e 81° (2θ) são atribuídos aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Além disso, todos os materiais produzidos apresentaram uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) [45,46].

Figura 13 - Difratogramas dos materiais eletródicos Au/C, Ag/C e $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$

Pode-se verificar também que, todos os picos estão localizados na mesma posição, incluindo os picos das partículas bimetálicas. Essa semelhança entre os difratogramas de ouro e prata (mono e bimetálicos) deve-se ao fato desses elementos terem estruturas muito similares; ambos são de CFC e possuem parâmetros de rede muito próximos de 0,409 (Ag) e 0,408 nm (Au) para pico com ângulo de difração em 64° [47]. Portanto, não é possível afirmar se houve a formação ou não de liga baseado nos padrões de difração de raios x. O tamanho médio de cristalito (TC) e o parâmetro de rede (a) foram estimados utilizando-se da equação de Scherrer (ver seção 1.6.2) para os picos de difração nos ângulos de 44° , 64° e 77° dos dois materiais monometálicos (Tabela 6). Para os materiais bimetálicos não foram determinados o tamanho de cristalino e o parâmetro de rede já que não há indícios se houve a formação de liga Au-Ag.

Tabela 6 - Tamanho médio (TC) dos cristalitos e parâmetro de rede (a) dos materiais eletródicos monometálicos obtidos por DRX em pó

	Posição 44°		Posição 64°		Posição 77°	
	TC / nm	a / nm	TC / nm	a / nm	TC / nm	a / nm
Ag/C	12,2	0,579	15,4	0,409	14,6	0,348
Au/C	14,9	0,577	18,9	0,408	17,3	0,347

Em eletrocatalise, a forma e a distribuição de tamanho de partícula é de grande importância para compreender melhor os processos de catálise. Com uso da Microscopia Eletrônica de Transmissão, foi possível verificar que as nanopartículas sintetizadas apresentaram um formato esférico e com dimensões nanométricas. Com

exceção da material eletródico Ag/C, o qual as partículas de prata apresentaram um tamanho médio de 40 nm, os demais materiais estudados apresentaram um tamanho de partícula médio entre 5 e 7 nm (Tabela 7).

Tabela 7 - Tamanho médio das partículas obtidos por MET

Amostra	Tamanho médio de partícula / nm
Ag/C	$40,4 \pm 15,8$
Au/C	$6,8 \pm 3,1$
Ag ₂₅ Au ₇₅ /C	$5,7 \pm 2,4$
Ag ₅₀ Au ₅₀ /C	$5,3 \pm 3,5$
Ag ₇₅ Au ₂₅ /C	$4,9 \pm 1,9$

Na Tabela 6, observa-se que o tamanho médio das nanopartículas diminuem a medida que a proporção de ouro empregada na síntese foi menor. Como a concentração de ouro ou de prata não foram fixadas, não é possível afirmar qual o fator que realmente contribuiu para a formação de partículas bimetálicas com tamanhos diferentes, se foi apenas diferença de concentração dos sais precursores ou apenas o efeito da adição de prata.

Entretanto, na Figura 14, observa-se que as nanopartículas monometálicas apresentaram tamanhos maiores do que a tendência observada para os três materiais bimetálicas em função da composição. Isso pode ser um indicando de que houve um sinergismo entre os elementos ouro e prata o que possibilitou a formação de partículas bimetálicas menores.

Figura 14 - Distribuição de tamanho de partículas em função da composição

Na micrografia de Ag/C, Figura 15A, é possível observar que as nanopartículas de prata sofreram um processo de agregação. Alguns aglomerados dessas partículas chegaram a medir aproximadamente 200 nm de diâmetro. Entretanto, já nas micrografias para os demais materiais eletródicos não foi observado a formação de aglomerados. Os materiais Au/C (Figura 15B) e Ag₂₅Au₇₅/C (Figura 15E) foram os que apresentaram o maior número de partículas por área.

Figura 15 - Micrografias e histograma de distribuição de tamanho de partícula obtidos por MET para os materiais Ag/C (A), Au/C (B), Ag₇₅Au₂₅/C (C), Ag₅₀Au₅₀/C (D) e Ag₂₅Au₇₅/C (E) (continua)

Figura 15 - Micrografias e histograma de distribuição de tamanho de partícula obtidos por MET para as materiais Au/C (A), Ag/C (B), Ag₇₅Au₂₅/C (C), Ag₅₀Au₅₀/C (D) e Ag₂₅Au₇₅/C (E) (conclusão)

Com o uso da técnica de EDX, acoplada ao MET, foi realizado uma análise química de uma única partícula $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$, varrendo-a de borda à borda (Figura 16). Ao analisarmos a Figura 17, verificou-se que as nanopartículas bimetálicas são constituídas de um “núcleo” (composto por ouro) e de uma “casca” (composta principalmente por prata, e ouro em menores concentrações). Resultados similares já foram reportados na literatura, nos quais, durante a tentativa de obter-se ligas de ouro e prata, obteve-se nanopartículas com estruturas semelhantes. As pesquisas indicam, que o processo de síntese para a obtenção de nanopartículas bimetálicas possuem uma tendência de formar *core shell* quando os cátions desses dois metais são reduzidos ao mesmo tempo [48].

Figura 16 - Imagem com contraste em Z correspondente as nanopartículas $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$ obtidas pela técnica de EDX

Figura 17 - Análise química obtida a partir da imagem com contraste em Z correspondente a nanopartícula $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$

Isto pode estar relacionado com o fato de que na síntese de partículas bimetálicas de AgAu comumente é empregado o cloreto de ouro. Os íons cloretos

reagem com a prata formando cloreto de prata, um sal insolúvel. Portanto, quando o agente redutor é adicionado na solução, a quantidade de íons Au (III) dissolvidos é muito superior a concentração de íons Ag (I) livres devido ao baixo valor da constante do produto de solubilidade (Kps) do cloreto de prata (AgCl). Desta forma, os núcleos de ouro são formados inicialmente, e apesar do baixo valor do Kps do AgCl, ocorre dissolução da prata e os íons Ag(I) são reduzidos em volta dos núcleos de ouro formados, resultando na estrutura descrita anteriormente.

4.2 Estudos eletroquímicos

4.2.1 Estudo da eletro-oxidação de glicerol frente aos materiais eletródicos de Au/C, Ag/C e $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$.

Inicialmente foi obtido o voltamograma cíclico do carbono vulcan em NaOH 0,1 mol L⁻¹ na ausência e presença de glicerol 0,1 mol L⁻¹. Como já esperado, os resultados apresentados nos voltamogramas da Figura 18, mostram que este material não é eletroativo para reação de oxidação de glicerol. Portanto, para os materiais eletródicos em estudo, as densidades de correntes que forem observadas estarão relacionadas apenas com a atividade eletrocatalítica do material para o álcool estudado.

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos do Carbono Vulcan em NaOH 0,1 mol L⁻¹ na ausência (---) e presença (---) de glicerol 0,1 mol L⁻¹. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$

O perfil voltamétrico de Ag/C em NaOH 0,1 mol L⁻¹ na ausência e presença do glicerol 0,1 mol L⁻¹ é apresentado na Figura 19. Os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados na literatura [38–40]. Foi possível verificar a presença dos picos A₁' e A₁'', os quais são atribuídos a formação e eletro-formação da primeira camada de óxido Ag (I) e ao efeito de nucleação. O pico A₁''' ocorre devido ao crescimento da segunda camada de óxido 3D. O pico C₁ refere-se a redução do íon Ag (I) à Ag (0) [50].

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos de Ag/C em NaOH 0,1 mol L⁻¹ na ausência (---) e presença (---) de glicerol 0,1 mol L⁻¹. V = 50 mV s⁻¹

Analisando-se a Figura 19, observa-se que material Ag/C não é eletroativa para a reação de oxidação de glicerol, pois, quando é adicionado uma quantidade deste álcool, não se observa ganho de corrente faradaica em toda faixa de potencial estudado.

Orozco, *et al* [49] estudou a eletro-oxidação de metanol sobre eletrodos policristalino de prata em meio alcalino e verificou que a oxidação do metanol ocorria apenas após a formação de íons Ag(II). Dessa forma, realizou-se um estudo para verificar a resposta eletroquímica de Ag/C empregando diferentes valores de potenciais.

Na Figura 20A, observa-se que para a varredura direta, os voltamogramas apresentaram a mesma densidade de corrente anódica, 108 A g^{-1} , em $1,31 \text{ V}$. Entretanto, na varredura reversa, verifica-se que o voltamograma com potencial final (E_f) de $1,60 \text{ V}$ apresentou um pico de densidade de corrente catódica inferior, 132 A g^{-1} , com relação aos voltamogramas com E_f de $1,40$ e $1,50 \text{ V}$, que apresentaram pico de densidade de corrente catódica de 182 e 175 A g^{-1} , respectivamente.

Pode-se verificar ainda, na Figura 20B, que a diferença de densidades de corrente existente entre os voltamogramas com diferentes valores de E_f é ainda maior na presença de glicerol. Os potenciais de oxidação e redução para os três voltamogramas são muito similares. Entretanto, para o voltamograma com E_f de $1,60 \text{ V}$, observa-se que o pico de densidade de corrente catódica é de 13 A g^{-1} , muito inferior aos apresentados pelos voltamogramas com E_f $1,40 \text{ V}$ (73 A g^{-1}) e $1,50 \text{ V}$ (61 A g^{-1}).

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos de Ag/C em solução de (a) NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (quinto ciclo) e (b) glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (quinto ciclo) em diferentes potenciais finais. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$

O voltamograma cíclico de Ag/C com potencial final em $1,60 \text{ V}$, Figura 20A, apresentou um perfil um pouco distinto dos demais voltamogramas por apresentar dois novos picos, A_2 e C_2 . O pico A_2 , refere-se a oxidação do íon Ag(I) à Ag(II) e o pico C_2 , é atribuído a redução do íon Ag(II) à Ag(I) . Desta forma, os demais estudos eletroquímicos foram realizados em uma janela de potencial de $0,05$ à $1,50 \text{ V}$, já que não foi observado reação de eletro-oxidação de glicerol em potenciais mais elevados

(1,60 V). Além disso, os resultados sugerem que em potenciais mais altos, mesmo em meio alcalino ocorre a dissolução da prata, evidenciado pela perda de corrente no potencial final de 1,60 V [50].

O segundo material eletródico estudado para a reação de eletro-oxidação de glicerol foi o Au/C. Na Figura 21, observam-se os voltamogramas cíclicos das reações de oxidação e redução sobre Au/C em NaOH 0,1 mol L⁻¹ na presença e ausência do glicerol 0,1 mol L⁻¹. O perfil voltamétrico obtido para o Au/C em eletrólito NaOH 0,1 mol L⁻¹ é similar a outros encontrados na literatura [46,52,53]. Com a adição de glicerol, observa-se um grande aumento na densidade de corrente anódica, devido a alta atividade eletrocatalítica que o ouro apresenta em meio alcalino para reações de oxidação de alcoóis.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos de Au/C em NaOH 0,1 mol L⁻¹ na ausência (---) e presença (---) de glicerol 0,1 mol L⁻¹. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Os valores dos potenciais de pico de oxidação (E_{pox}) e de redução (E_{pred}), bem com os valores de potenciais de oxidação inicial na varredura direta ($E_{\text{ox_inicial}}$), o potencial de ativação na varredura reversa ($E_{\text{ox_ativação}}$) e o potencial de redução inicial na varredura reversa quando presente ($E_{\text{red_inicial}}$), estão apresentados na Tabela 8. Os parâmetros apresentados pelo eletrocatalisador Au/C são similares aos obtidos por Gomes, *et al* [2] sobre Au-bulk.

Tabela 8 - Potenciais de redução e de oxidação Au/C em NaOH 0,1 mol L⁻¹ na ausência e presença de glicerol 0,1 mol L⁻¹

E / V em NaOH		E / V em Glicerol	
Ep _{ox}	1,30	Ep _{ox}	1,17
Ep _{red}	1,05	Ep _{ox}	1,07
E _{ox_inicial}	1,20	E _{ox_inicial}	0,65
E _{red_inicial}	1,14	E _{ox_ativação}	1,27

Na presença de glicerol, observa-se que processo de oxidação tem início em 0,65 V apresentando uma intensidade de corrente máxima em 1,20 V, e em seguida há um decaimento brusco da corrente. Esse decaimento da corrente ocorre devido a formação de uma camada espessa de óxido de ouro que é inativa para a oxidação do glicerol e tem início próximo ao Ep_{ox} do ouro em NaOH. Já na varredura reversa, observa-se um outro pico de oxidação, devido a reativação da superfície do material eletrodico em 1,14 V, o ouro começa a reduzir tornando-se capaz de oxidar novamente não só glicerol, mas também os produtos formados durante a varredura direta [52].

Através dos resultados obtidos para os materiais monometálicos estudados, podemos concluir, que o único que apresentou atividade eletrocatalítica para eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino foi o catalisador Au/C nas condições estudadas.

Diante da eficácia da metodologia de síntese e sabendo que a obtenção de ligas podem fornecer novos materiais com atividade eletrocatalítica melhores que seus respectivos homologos monometálicos, foi investigado materiais bimetálicos a partir de ouro e prata em diferentes composições.

Os materiais bimetálicos, com exceção do Ag₂₅Au₇₅/C, apresentaram perfis e potenciais de oxidação e redução semelhantes ao voltamograma obtido para Ag/C em meio alcalino (Figura 22). Os materiais de Ag₅₀Au₅₀/C e Ag₇₅Au₂₅/C apresentaram um E_{red} em 1,07 V, enquanto que o Ag/C apresentou um E_{red} em 1,03 V. Já no voltamograma cíclico de Ag₂₅Au₇₅/C foi observado dois picos de redução, o pico em 1,07 V referente a redução de íons Ag (I) e um segundo pico em 0,99 V atribuído a redução do Au (I).

Interessante notar, que os picos de densidade de corrente tanto anódicos quanto catódicos dos materiais Ag₅₀Au₅₀/C e Ag₇₅Au₂₅/C, são mais intensos que os picos de densidade de corrente apresentados por Ag/C. Apesar dos resultados estarem condizentes como os tamanho médios de partícula de cada material

eletródico determinados por MET, não é possível estabelecer uma real relação entre atividade e o tamanho de partícula uma vez que as composições também são diferentes.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos de Ag/C e Ag_xAu_{1-x}/C em NaOH 0,1 mol L⁻¹. V = 50 mV s⁻¹

Com intuito de estudar a atividade eletrocatalítica desses materiais bimetálicos para a eletro-oxidação de glicerol, bem como verificar como material atinge o estado estacionário mais rapidamente, foram realizadas medidas de voltametria cíclica. Para isso foram feitas 15 ciclos voltamétricos entre os potenciais 0,05 a 1,50 V à 50 mV s⁻¹.

A Figura 23, mostra que os materiais bimetálicos Ag_xAu_{1-x}/C têm um comportamento instável, pois durante o processo de ciclagem observa-se uma mudança do perfil na presença de glicerol.

Para os materiais Ag₇₅Au₂₅/C e Ag₅₀Au₅₀/C, o primeiro ciclo do voltamograma apresenta perfil voltamétrico semelhantes ao voltamograma de Ag/C em NaOH como pode ser verificado nas ampliações das Figuras 23A e 23B. Essas medidas estão condizentes com os resultados de EDX-line, que indicam que as nanopartículas possuem uma estrutura tipo *core shell*.

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos de (a) $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$ (A), $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$ (B) e $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$ (C) em NaOH e glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Ampliação dos três primeiros ciclos (continua)

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos de (a) $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$ (A), $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$ (B) e $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$ (C) em NaOH e glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Ampliação dos três primeiros ciclos (conclusão)

Os três materiais bimetálicos apresentaram o mesmo $E_{\text{ox_inicial}}$ de $0,62 \text{ V}$, com E_{POX} em $1,12 \text{ V}$. Portanto, a adição de prata no catalisador a base ouro promoveu um ganho de aproximadamente 30 mV de sobrepotencial comparado o $E_{\text{OX_inicial}}$ da reação de eletro-oxidação de glicerol sobre Au/C que foi de $0,65 \text{ V}$.

Os eletrocatalisadores $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$, $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$ e $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$ apresentaram uma densidade de corrente anódica de 630 , 882 e 1497 A g^{-1} , respectivamente. Enquanto que, os valores de densidade de corrente anódica na etapa de reativação, foram de 356 , 502 e 820 A g^{-1} . Assim, as densidades de corrente anódica, tanto na varredura direta quanto na reversa, foram maiores para os eletrocatalisadores que possuíam maiores quantidades de ouro em sua composição (Figura 24).

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos de Au/C e $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ em NaOH e glicerol a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Com intuito de verificar a estabilidade dos catalisadores para a oxidação de glicerol, medidas de cronoamperometria foram realizadas em um potencial fixo de $1,00 \text{ V}$ por 1800 segundos , conforme Figura 25.

Figura 25 – Cronoamperogramas de Ag/C (---) $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$ (---), $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$ (---), $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$ (---) Au/C (---) em NaOH e glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Ampliação da região de $1550 \text{ A } 1800 \text{ s}$.

Na Tabela 9, encontram-se os valores de densidades para a oxidação de glicerol de corrente dos cinco materiais estudados. Para o tempo de 60 segundos, verifica-se que o material $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$ foi o que apresentou maior densidade de corrente, seguido de $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$, Au/C , $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$ e Ag/C . Já no tempo de 1800 segundos, observa-se uma inversão desses valores. O Au/C apresentou uma maior densidade corrente, seguido de $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$, $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$, $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$ e Ag/C .

Tabela 9 - Valores de densidades de corrente obtidos nas medidas cronoamperométricas dos diferentes materiais eletródicos sob potencial de 1,00 V em uma solução de NaOH e glicerol a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Catalisadores	$j / \text{A g}^{-1}$ (60 segundos)	$j / \text{A g}^{-1}$ (1800 segundos)	Atividade / %
Au/C	2786	1442	52
$\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$	3601	760	21
$\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}/\text{C}$	3981	332	8
$\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$	292	46	16
Ag/C	121	21	17

4.3.2 Estudo da eletro-oxidação de propanol-1,2-diol e propanol frente aos materiais eletródicos Au/C , Ag/C , $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$.

Os materiais eletródicos de Ag/C , Au/C e $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ também foram estudados para a reação de eletro-oxidação de propano-1,2-diol e propanol em meio alcalino,

Assim como nos estudos anteriores, inicialmente foram investigados os materiais monometálicos por meio de voltametria cíclica. Em virtude de Ag/C não ter apresentado atividade eletrocatalítica para reação de eletro-oxidação de propano-1,2-diol e propanol na faixa de potencial estudada, os respectivos voltamogramas cíclicos estão dispostos no Apêndice A. Os perfis voltamétricos obtidos foram similares aos obtidos para o glicerol como já discutido na seção 4.2.1.

Os voltamogramas cíclicos de Au/C para a oxidação de propano-1,2-diol e propanol são mostrados na Figura 26. Verifica-se que as densidades de corrente para

o propano-1,2-diol são muito inferiores quando comparadas com as obtidas para a reação de oxidação do glicerol, e são menores ainda para o propanol.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos em NaOH 0,1 mol L⁻¹ (---) na ausência e presença de propano-1,2-diol 0,1 mol L⁻¹ (A) ou do propanol 0,1 mol L⁻¹ (B) (- - -). V = 50 mV s⁻¹

A atividade eletrocatalítica do ouro em meio alcalino é altamente diferenciada em virtude do álcool estudado. Entretanto, como ocorre para o glicerol, o processo de oxidação desses alcoóis inicia-se com a adsorção de hidroxilas na superfície e cessa com a formação da camada de óxido, que é inativa para oxidação de alcoóis [52].

Na Tabela 10, estão apresentados os valores de potencial de oxidação inicial de redução e oxidação do propano-1-2-diol e propanol, bem como os valores de E_{POX} e E_{PREO} onde se atinge o máximo de corrente. A reação de oxidação do propano-1,2-diol tem um $E_{\text{OX_inicial}}$ igual a 0,67 V, apresentando um pico de densidade de corrente anódica de 1870 A g⁻¹ em 1,17 V e um pico de reativação de 670 A g⁻¹ em 1,03 V. Já para o propanol, o processo de oxidação tem início em 0,75 V, apresentando um pico de densidade de corrente anódica de 160 A g⁻¹ em 1,14 V e um pico de reativação de 20 A g⁻¹ em 1,06 V.

Tabela 10 - Potenciais de redução e de oxidação Au/C em NaOH 0,1 mol L⁻¹ na ausência e presença de propano-1,2-diol e propanol 0,1 mol L⁻¹

E / V	Propano-1,2-diol	Propanol
E _{pox}	1,17	1,14
E _{ox}	1,06	1,03
E _{OX_inicial}	0,67	0,75
E _{OX_ativação}	1,22	1,12

A Figura 27 apresenta os voltamogramas cíclicos, primeiro e o décimo quinto ciclo, dos materiais bimetálicos na presença de propano-1,2-diol e propanol. Os materiais Ag₇₅Au₂₅/C (A), Ag₅₀Au₅₀/C (B) e Ag₂₅Au₇₅/C possuem voltamogramas similares aos voltamogramas para eletro-oxidação do glicerol.

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos de Ag_xAu_{x-1}/C em NaOH 0,1 mol L⁻¹ na ausência e presença de propano-1,2-diol 0,1 mol L⁻¹ (A-C) ou propanol 0,1 mol L⁻¹ (D-F). V = 50 mV s⁻¹ (contínua)

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de propano-1,2-diol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (A-C) ou propanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (D-F). $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (conclusão)

Os voltamogramas cíclicos para os diferentes eletrocatalisadores bimetálicos estudados apresentaram os mesmos valores de potenciais de oxidação e redução quando comparado com o mesmo álcool. Para a eletro-oxidação do propanol, não foi verificado uma mudança significativa do perfil durante a voltametria cíclica, mesmo para o eletrocatalisador $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}/\text{C}$, isso porque a atividade eletrocatalítica do ouro é muito baixa, precisa-se de uma maior quantidade de sítios ativos de ouro expostos para que possa ser possível visualizar a contribuição de corrente para este caso.

Os voltamogramas cíclicos da reação de eletro-oxidação de propano-1,2-diol e propanol catalisada sobre Au/C e $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$, estão mostrados na Figura 28. Assim, como para o glicerol, Au/C foi o eletrocatalisador mais ativo para ambos os alcoóis. As reações de oxidação do propano-1,2-diol e do propanol, apresentaram uma densidade de corrente anódica de 1870 A g^{-1} e 160 A g^{-1} , respectivamente, em $1,15 \text{ V}$.

Figura 29 - Voltamogramas cíclicos de diferentes materiais eletródicos em NaOH 0,1 mol L⁻¹ na presença de propano-1,2-diol (A) ou propanol (B). $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Também foram realizadas medidas de cronoamperometria em um potencial de 1,00 V durante meia hora para o propano-1,2-diol e propanol (Figura 29).

Figura 30 – Cronoamperogramas em NaOH 0,1 mol L⁻¹ e Propano-1,2-diol (A) ou propanol (B) 0,1 mol L⁻¹, para os materiais Ag/C (---) Ag₇₅Au₂₅/C (---), Ag₅₀Au₅₀ (---), Ag₂₅Au₇₅ (---) Au/C (---). Ampliação da região de 1550 à 1800 s

Os parâmetros obtidos por cronoamperometria para o propano-1,2-diol e propanol, estão apresentados na Tabela 11. O eletrocatalisador Au/C apresentou uma atividade de 60 e 73% após 1800 s para propano-1,2-diol e propanol, respectivamente, valores esses superiores ao apresentado pela reação de oxidação do glicerol. Os eletrocatalisadores que apresentaram a menor atividade após 1800 segundos de cronoamperometria para o propano-1,2-diol e propanol foram os catalisadores Ag₂₅Au₇₅/C e Ag₅₀Au₅₀/C, respectivamente.

Tabela 11 – Valores de densidades de corrente obtidos nas medidas cronoamperométricas dos diferentes materiais eletródicos sob potencial de 1,00 V em NaOH 0,1 mol L⁻¹ e propano-1,2-diol ou propanol 0,1 mol L⁻¹

$j / A g^{-1}$		Ag/C	Au/C	Ag ₂₅ Au ₇₅ /C	Ag ₅₀ Au ₅₀ /C	Au ₇₅ Au ₂₅ /C
Propano-1,2-diol	60 s	2,91	491,93	31,63	3,85	3,25
	1800 s	0,66	294,84	6,27	1,94	1,04
	atividade / %	23	60	20	50	32
Propanol	60 s	1,79	26,88	2,19	2,29	2,15
	1800 s	0,64	19,56	0,68	0,67	0,66
	Atividade / %	38	73	31	29	31

Como já comentado anteriormente os três alcoóis apresentam densidades de corrente diferentes quando catalisados por ouro em meio alcalino. Algumas propriedades físico-químicas e moleculares, como o logaritmo da constante dissociativa de ácidos (pKa) e o número de hidroxilas vicinais têm sido empregados na tentativa de explicar a diferença de atividade apresentada por esses alcoóis quando catalisados por ouro.

Na Tabela 12, estão apresentados os valores de densidade de corrente obtidos por Au/C para reação de eletro-oxidação de glicerol, propano-1,2-diol e propanol. Os valores de pKa para o glicerol, propano-1,2-diol e propanol são 14,15, 14,9 e 16, respectivamente. Os estudo de Kwon, *et al* [54] mostraram que quanto menor o valor do pKa, maior é atividade eletrocatalítica de ouro para reações de oxidação de alcoóis.

Tabela 12 - Correlação da densidade de corrente com os valores de pKa e número de hidroxilas vicinais para diferentes alcoóis estudados

Álcool	$j / A g^{-1}$	pKa	Nº. hidroxilas vicinais
Glicerol	3380	14,15	2
Propano-1,2-diol	1870	14,9	1
Propanol	160	16	0

Vale ressaltar que, existe um outro fator muito importante que contribui para a grande diferença de corrente observada entre os mono-alcoóis e polialcoóis, principalmente aqueles que apresentam hidroxilas vicinais. Quanto maior o número

de hidroxilas vicinais, maior é a atividade observada em meio alcalino quando reação é catalisada por ouro [55].

Holze em 1994 [55] propôs um mecanismo que explica a maior atividade de poli-alcoóis quando comparada aos monoalcoóis. Sua pesquisa sugere que existe um estágio de transição, como representado na Figura 30, para a estrutura dos poli-alcoóis, que possibilita uma cinética mais rápida. Quando não há hidroxilas vicinais, esse mecanismo fica debilitado ocasionando uma baixa atividade eletrocatalítica [55].

Figura 31 -Mecanismo para a reação de eletro-oxidação dos polialcoóis

Fonte: Adaptação HOLZE, R.; ŁUCZAK, T.; BEŁTOWSKA-BRZEZINSKA, M. The kinetic isotope effect in the oxidation of aliphatic alcohols on a gold electrode. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 485–489, 1994.

A baixa taxa de oxidação apresentada pelo propanol na faixa de menor potencial, pode ser atribuída ao fato de sua oxidação prosseguir apenas com um sítio de adsorção adjacentes aos locais ocupados por OH_{ad} , conforme Figura 29. Portanto o maior número de hidroxilas possibilita uma maior atividade, sendo ainda maior para oxidação de alcoóis vicinais, que prossegue via estado de transição cíclico.

4.3 Proposta de mecanismo frente oxidação de Glicerol, propano-1,2-diol e propanol

A análise de FTIR *in situ* foi empregada para auxiliar na compreensão do mecanismo da reação de oxidação do glicerol e dos demais alcoóis estudados quando

catalisada por Au/C. Os resultados das análises de FTIR *in situ* estão apresentados na Figura 31.

Os espectros dos três alcoóis estudados adquiridos durante as medidas de varredura linear não apresentaram bandas nos comprimentos de onda característicos de CO (1850 cm^{-1} ou 2060 cm^{-1}) e de CO_2 (2342 cm^{-1}), conforme Figuras 31A, 31B e 31C. A não formação da banda de CO, é um indicativo que não há qualquer forma de CO adsorvido na superfície do eletrodo de Au/C para toda faixa de potencial estudado (0,15 à 1,55 V), sugerindo então, que a adsorção de glicerol sobre Au não envolve o mecanismo dissociativo de adsorção ou não ocorre em baixos potenciais. A ausência do pico de CO_2 deve-se a sua conversão à carbonato, já que a reação ocorre em meio alcalino. Como a banda de carbonato ocorre por volta do comprimento de onda de 1390 cm^{-1} , é difícil de ser observado por estar próximo da faixa de formação do formato ($1352\text{ à }1582\text{ cm}^{-1}$). Além disso, o carbonato apresenta um baixo coeficiente de absorvidade, gerando um sinal com baixa intensidade.

Figura 32 - Espectros de FTIR *in situ* da reação de eletro-oxidação glicerol (A), propano-1,2-diol (B) e propanol (C) $0,1\text{ mol L}^{-1}$ catalisada por Au/C em NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$. Os espectros foram computados com uma média de 16 interferogramas, resolução 4 cm^{-1} , com uma janela espectral CaF_2 . $E_i = 0,15$, $E_f = 1,55\text{ V}$ e $v = 2,0\text{ mV s}^{-1}$ (continua)

Figura 31: Espectros de FTIR in situ da reação de eletro-oxidação glicerol (A), propano-1,2-diol (B) e propanol (C) 0,1 mol L⁻¹ catalisada por Au/C em NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os espectros foram computados com uma média de 16 interferogramas, resolução 4 cm⁻¹, com uma janela espectral CaF₂. Ei = 0,15, Ef = 1,55 V e $\nu = 2,0 \text{ mV s}^{-1}$ (conclusão)

Para os espectros de glicerol (Figura 31A), observa-se uma banda em 1040 cm^{-1} que é atribuída ao consumo de glicerol durante a reação. Há também uma banda de carboxilato em 1580 cm^{-1} decorrente do estiramento COO^- [46]. A banda 1383 cm^{-1} característica de íon glicerato é devido ao estiramento COO^- . Esta banda também é característica de carboxilatos e carbonatos [46].

Em 1353 cm^{-1} observa-se uma banda característica de alcoóis e cetonas decorrente do dobramento angular OH^- de alcoóis e do estiramento da ligação C-C para cetonas. Essa banda também indica a presença de hidroxipiruvato, característico da oxidação de glicerol em meio alcalino catalisada por ouro [46].

Os espectros das análises de FTIR *in situ* sugerem que a eletro-oxidação do glicerol (Figura 31A) sobre Au/C levou a formação dos produtos majoritários: formato (1578 cm^{-1} , 1383 cm^{-1} , 1353 cm^{-1}), oxalato (1578 cm^{-1} , 1308 cm^{-1}) e glicolato (1578 cm^{-1} e 1075 cm^{-1}).

Para reação de eletro-oxidação do propano-1,2-diol sobre Au/C, Figura 31B, observou-se a formação de hidroxiacetona caracterizada pela presença das bandas em 1720 cm^{-1} , 1361 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} e 1089 cm^{-1} . Além disso, houve também a presença de uma banda em 1417 cm^{-1} , que pode estar relacionado a formação de glicerato, propanoato e/ou acetato.

Já para a eletro-oxidação do propanol sobre Au/C, conforme a Figura 31C, foi observado a formação dos produtos majoritários acetato (1546 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , 1019 cm^{-1}) e propanoato (1546 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , 1372 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1078 cm^{-1}).

Na Tabela 12, estão atribuídas as bandas observadas nos espectros da Figura 31 para as reações de oxidação dos três alcoóis estudados catalisadas por Au/C.

Tabela 13 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR *in situ* apresentados na Figura 31 A-C.

Glicerol (cm ⁻¹)	Propano-1,2-diol (cm ⁻¹)	Propanol (cm ⁻¹)	Atribuições
	1040	1040	ν(C-O) álcool
1047			
		1061	
	1065		
1078		1078	
	1089		
1107			
1137	1137		
1180		1180	
	1190		
	1280		ν (C-O) ácido carboxílico
		1300	
1308			ν (C-O) cetonas alifáticas
1353			δ (OH) alcoóis; ν (C-C) cetonas alifáticas
	1361		
		1372	
1383			ν (O-C-O) carboxilatos e carbonato
		1414	
	1417		
		1467	
		1546	ν (O-C-O) carboxilatos
	1558		
1578			δ (OH) de água
		1636	
1682			
	1720		ν (C=O) ácido carboxílico, cetonas e aldeídos

material Ag/C, não houve o aparecimento de bandas relacionadas a formação de produtos de oxidação, sendo esses dados concordantes com os da voltametria cíclica.

Capítulo 5 – Conclusões

5 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram a viabilidade da síntese baseado na redução de íons metálicos pela ação do glicerol em meio alcalino, mostrando-se um método promissor para obtenção de nanopartículas mono e bimetálicas de ouro e prata.

O material Ag/C, apresentou um tamanho médio de partícula igual a 40 nm, enquanto que os demais materiais Au/C e Ag_xAu_{1-x}/C apresentaram um tamanho médio entre 5 e 7 nm. Apesar do pouco favorecimento exibido pela adição de prata nos catalisadores de ouro foi observado um ganho de $E_{ox_inicial}$ de 30 mV para a reação de oxidação de glicerol sobre Au/C em relação aos catalisadores Ag_xAu_{1-x}/C.

O material Ag/C não apresentou atividade eletrocatalítica frente as reações de oxidação do propano-1,2-diol e propanol, para a faixa de potencial de 0,05 à 1,50 V e tão pouco para o glicerol na faixa de potencial de 0,05 à 1,60 V. Os materiais bimetálicos Ag_xAu_{1-x}/C para a reação de oxidação dos alcoóis, apresentaram densidades de correntes anódicas inferiores aos valores apresentados pela reação catalisada por Au/C.

O eletrocatalisador Au/C apresentou maior atividade eletrocatalítica para reação de oxidação do glicerol com densidade de corrente de 2500 A g⁻¹ em 1,40 V, enquanto que, para os demais alcoóis observou-se um densidade de corrente anódica de 1870 e 160 A g⁻¹ para o propano-1,2-diol e propanol, respectivamente.

A inserção da prata não afetou a seletividade dos catalisadores bimetálicos verificado por FTIR *in situ*. Os estudos por FTIR *in situ* para reação de eletro-oxidação de glicerol sobre Au/C apresentou os produtos majoritários formato, oxalato e glicolato. Já eletro-oxidação de propano-1,2-diol levou à formação dos produtos majoritários hydroxiacetona, e glicerato e/ou propanoato, e/ou acetato. E a eletro-oxidação do propanol levou aos produtos majoritários acetato e propanoato.

Capítulo 6 – Perspectivas Futuras

6 Perspectivas Futuras

Quanto a metodologia de síntese dos materiais eletródicos, apesar do método ser eficiente ainda é necessário a otimização dos parâmetros de síntese para ter-se maior controle do tamanho das partículas, e consequentemente, obter materiais com maior atividade eletrocatalítica e maior seletividade. Além disso, essa mesma rota de síntese pode ser utilizada para a produção de outros catalisadores empregando diferentes íons metálicos como precursores.

Quanto ao desenvolvimento de uma proposta para o mecanismo de oxidação de glicerol sobre Au/C em meio alcalino, outras técnicas como Espectroscopia de Massas Eletroquímica Diferencial e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência poderão ser empregadas para melhor entendimento do mecanismo de eletro-oxidação.

Os medidas experimentais de caracterização física por DRX, EDX e MET revelaram que as nanopartículas bimetálicas de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ apresentam uma estrutura semelhante a um *core shell* e por possuírem a parte externa recoberta com prata, são materiais promissores para serem empregados em reações de redução de oxigênio [19,21,58].

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

7 Referências Bibliográficas

- [1] FARO, M.L.; M. MINUTOLI, G.; MONFORTE, V.; ANTONUCCI, ARICÒ, A.S. Glycerol oxidation in solid oxide fuel cells based on a Ni-perovskite electrocatalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1075-1084, 2011.
- [2] GOMES, J.F.; TREMILIOSI FILHO, G. Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt Surfaces in acidic and alkaline media. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 2, p. 96-105, 2011.
- [3] FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energiar. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- [4] QUINTELLA, C.; TEIXEIRA, L.; KORN, M. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.
- [5] SANTOS, N.A. **Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (*Orbignya Phalerata*)**. 2008, 129 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- [6] FERNÁNDEZ, P.S.; MARTINS, M.E.; MARTINS, C.A.; CAMARA, G.A. The electro-oxidation of isotopically labeled glycerol on platinum: new information on C-C bond cleavage and CO₂ production. **Electrochemistry Communications**, v. 15, n. 1, p. 14-17, 2012.
- [7] GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, n. 1-2, p. 165-176, 1995.
- [8] PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The future of glycerol**: new uses of a versatile raw material. London: Royal Society of Chemistry, 2008. 104 p.
- [9] MOTA, C.; SILVA, C.; GONÇALVES, V. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

- [10] RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.
- [11] JOHNSON, D.; TACONI, K. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v. 26, n. 4, p. 338-348, 2007.
- [12] KENAR, J.A. Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon. **Lipid Technology**, v. 19, n. 11, p. 249-253, 2007.
- [13] ARECHEDERRA, R.L.; TREU, B.L.; MINTEER, S.D. Development of glycerol/O₂ biofuel cell. **Journal Power Sources**, v. 173, n. 1, p. 156-161, 2007.
- [14] MOUGENOT, M.; CAILLARD, A.; SIMOES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; BRAULT, P. PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 372-379, 2011.
- [15] GIL, S.; MARCHENA, M.; SÁNCHEZ-SILVA, L.; ROMERO, A.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J.L. Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, n. 13, p. 423-435, 2011.
- [16] KIM, H.J.; CHOI, S.M.; GREEN, S.; TOMPSETT, G.A.; LEE, S.H. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 366-375, 2011.
- [17] SILVA, A.L.; MÜLLER, I.L. Operation of solid oxide fuel cells on glycerol fuel: a thermodynamic analysis using the Gibbs free energy minimization approach. **Journal Power Sources**, v. 195, n. 17, p. 5637-5644, 2010.
- [18] VARCOE, J.R.; SLADE, R.C.T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. **Fuel Cells**, v. 5, n. 2, p. 187-200, 2004.
- [19] CHATENET, M.; GENIES-BULTELL, L.; AUROUSSEAU, M.; DURAND, R.; ANDOLFATTO, F. Oxygen reduction on silver catalysts in solutions containing various concentrations of sodium hydroxide: comparison with platinum. **Journal of Electrochemistry**, v. 32, n. 10, p. 1131-1140, 2002.

- [20] CHATENET, M.; AUROUSSEAU, M.; DURAND, R.; ANDOLFATTO, F. Silver-platinum bimetallic catalysts for oxygen cathodes in chlor-alkali electrolysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D47–D55, 2003.
- [21] DEMARCONNAY, L.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts-effect of the presence of methanol. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 25, p. 4513-4521, 2004.
- [22] DOUKKALI, M.E.; IRIONDO, A.; ARIAS, P.L.; CAMBRA, J.F.; GANDARIAS, I.; BARRIO, V.L. Bioethanol/glycerol mixture steam reforming over Pt and PtNi supported on lanthana or ceria doped alumina catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 10, p. 8298-8309, 2012.
- [23] AVRAMOV-IVIĆ, M.L.; LEGER, J.M.; LAMY, C.; JOVIĆ, V.D.; PETROVIĆ, S.D. The electro-oxidation of glycerol on the gold (100) -oriented single-crystal surface and polycrystalline surface in 0.1 M NaOH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 308, n. 1-2, p. 309-317, 1991.
- [24] ALONSO, C; GONZALEZ VELOSCO, C. Study of the electrooxidation of 1,2-propanediol on an Au electrode in basic medium. **Journal Electroanalytic Chemistry**, v. 248, n. 1, p. 192-208, 1988.
- [25] SCHWARTZ, I.T.; JONKE, A.P.; JOSOWICZ, JANATA, M. Effect of structured atomic gold on electrooxidation of alcohols in alkaline medium, **Catalysis Letter**, v. 143, n. 8, p. 777-782, 2013
- [26] BRUZZONE, S.; ARRIGHINI, G.P.; GUIDOTTI, C. Theoretical study of the optical absorption behavior of Au/Ag core-shell nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 23, n. 6-8, p. 965-970, 2003.
- [27] CHEN, H.M. LIU, R.S.; JANG, L.-Y.; LEE, J.-F.; HU, S.F. Characterization of core-shell type and alloy Ag/Au bimetallic clusters by using extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 421, n. 1-3, p. 118-123, 2006.
- [28] CSAPÓ, E.; OSZKÓ, A.; VARGA, E.; JUHÁSZ, Á.; BUZÁS, N.; KÖRÖSI, L. Synthesis and characterization of Ag/Au alloy and core(Ag)-shell(Au) nanoparticles. **Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 415, n. 1, p. 281-287, 2012.

- [29] JI, Y.; YANG, S.; GUO, S.; SONG, X.; DING, B.; YANG, Z. Bimetallic Ag/Au nanoparticles: A low temperature ripening strategy in aqueous. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 372, n. 1-3, p. 204-209, 2010.
- [30] SILVERT, P.-Y.; HERRERA-URBINA, R.; DUVAUCHELLE, N.; VIJAYAKRISHNAN, V.; ELHISSEN, K.T. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process part 1 - Synthesis and characterization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 573-577, 1996.
- [31] SUN, Y.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. **Science**, v. 298, n. 5601, p. 2176-2179, 2002.
- [32] WILEY, B.; HERRICKS, T.; SUN, Y.; XIA, Y. Polyol synthesis of silver nanoparticles: Use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons. **Nano Letters**, v. 4, n. 9, p. 1733-1729, 2004.
- [33] TSUJI, M.; HASHIMOTO, M.; NISHIZAWA, Y.; KUBOKAWA, M.; TSUJI, T. Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution. **Chemistry - A European Journal**, v. 11. n. 2, p. 440-452, 2005.
- [34] HU, B.; WANG, S.-B.; WANG, K.; ZHANG, M.; YU, S.-H. Microwave-assisted rapid facile "green" synthesis of uniform silver nanoparticles: Self-assembly into multilayered films and their optical properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 30, p. 11169-11174, 2008.
- [35] C. HOLLERITH, D. WERNICKE, M. BÜHLER, F. V. FEILITZSCH, M. HUBER, J. HÖHNE. Energy dispersive X-ray spectroscopy with microcalorimeters. **Nuclear Instruments and Methods in Physics A**, v. 520, n. 1-3, p. 606-609, 2004.
- [36] FERREIRA, O.L.S. **Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO₂ e a vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- [37] EGERTON, R.F. **Physical principles of electron microscopy**: An introduction to TEM, SEM, and AEM. New York: Springer Science, 2005. 220 p.
- [38] ZACHARIASEN, W.H. **Theory of x-ray diffraction in crystals**. New York: Dover, 1994. 255 p.

- [39] AZÁROFF, L.V.; BUERGER, M.J. **The powder method in x-ray crystallography**. New York: McGraw-Hill, 1958. 342 p
- [40] WEST, A.R. **Solid state chemistry and its application**. New York: John Wiley, 1984. 742 p.
- [41] BRETT, C.M.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry**: principles, methods, and applications. New York: Oxford, 1993. 427 p.
- [42] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica**: princípios e aplicações. São Paulo: Edusp, 2005. 224 p.
- [43] IWASITA, T.; NART, F. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 55, n. 4, p. 271-340, 1997.
- [44] GASPAROTTO, L.H.S.; GARCIA, A.C.; GOMES, J.F.; TREMILIOSI FILHO, G. Electrocatalytic performance of environmentally friendly synthesized gold nanoparticles towards the borohydride electro-oxidation reaction. **Journal of Power Sources**, v. 218, n. 4, p. 73-78, 2012.
- [45] LIMA, F.H.B.; CASTRO J.F.R.; TICIANELLI, E.A. Silver-cobalt bimetallic particles for oxygen reduction in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 2, p. 806-812, 2006.
- [46] SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3-4. p. 354-362, 2010.
- [47] ZHENG, J.; LIN, H. ; WANG, Y.; ZHENG, X.; DUAN, X.; YUAN, Y. Efficient low-temperature selective hydrogenation of esters on bimetallic Au–Ag/SBA-15 catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 297, n. 1, p. 110-118, 2013.
- [48] RAVEENDRAN, P.; FU, J.; WALLEN, S.L. A simple and “green” method for the synthesis of Au, Ag, and Au–Ag alloy nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 372, n. 1-3, p. 204-209, 2010.

- [49] OROZCO, G.; PÉREZ, M.C.; RINCÓN, A.; GUTIÉRREZ, C. Electrooxidation of methanol on silver in alkaline medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, n. 1, p. 71-78, 2000.
- [50] SALVAREZZA, R.C.; BECERRA, G.J.; ARVIA, A.J. Kinetics and mechanism of the silver (I) oxide to silver (II) oxide layer electrooxidation reaction. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 12, p. 1753-1759, 1988.
- [51] JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R.; A highly active Pd coated Ag electrocatalyst for oxygen reduction reactions in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 15, p. 4506-4511, 2010.
- [52] YONGPRAPAT, S.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. Au/C catalysts promoted with metal oxides for ethylene glycol electro-oxidation in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 697, n. 2, p. 46-52, 2013.
- [53] TOMINAGA, M.; SSHIMAZOE, T.; NAGASHIMA, M.; KUSUDA, H. KUBO, A.; KUWAHARA, Y. Electrocatalytic oxidation of glucose at gold–silver alloy, silver and gold nanoparticles in an alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, n. 1, p. 37-46, 2006.
- [54] KWON, Y.; LAI, S.C.S.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M.T.M. Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media: base or gold catalysis? **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 18, p. 6914-6917, 2011.
- [55] HOLZE, R.; ŁUCZAK, T.; BEŁTOWSKA-BRZEZINSKA, M. The kinetic isotope effect in the oxidation of aliphatic alcohols on a gold electrode. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 4, p. 485-489, 1994.
- [56] CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C.J.; HUTCHINGS, G.J. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 6, p. 1329-1336, 2003.
- [57] DEMIREL, S.; LEHNERT, K.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Use of renewables for the production of chemicals: glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, n. 1-4, p. 637-643, 2007.
- [58] GARCIA, A.C.; GASPAROTTO, L.H.S.; GOMES, J.F.; TREMILIOSI FILHO, G. Straightforward synthesis of carbon-supported Ag nanoparticles and their application for the oxygen reduction reaction. **Electrocatalysis**, v. 3, n. 2, p. 147-152, 2012.

Capítulo 8 – Apêndice

8 Apêndice

APÊNDICE A - Voltamogramas cíclicos de Ag/C em NaOH 0,1 M (---) na ausência e presença de propano-1,2-diol (A) ou propanol (B) 0,1 mol L⁻¹, de 0,05 à 1,50 V a 50 mV s⁻¹.

APÊNDICE B - Espectros de FTIR *in situ* da reação eletro-oxidação de glicerol catalisado por Ag₂₅Au₇₅/C (A), Ag₅₀Au₅₀/C (B), Ag₇₅Au₂₅/C (C) e Ag/C (D) em NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os espectros foram computados com uma média de 16 interferogramas, resolução 4 cm⁻¹, com uma janela CaF₂, de 0,15 à 1,55 V a 2,0 mV s⁻¹.