INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

NYCCOLAS EMANUEL DE SOUZA

Aspectos fundamentais das reações de eletro-oxidação
de glicerol e álcoois similares sobre ouro

São Carlos
2015

NYCCOLAS EMANUEL DE SOUZA

Aspectos fundamentais das reações de eletro-oxidação
de glicerol e álcoois similares sobre ouro

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-
USP

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Química

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Germano
Tremiliosi Filho

São Carlos

2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho pelo apoio, confiança e grande contribuição à minha formação profissional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa de doutorado concedida (Processo 160514/2011-8), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estágio sanduíche (Processo BEX 7012/13-6). À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Química de São Carlos pela infraestrutura e pela oportunidade.

À minha esposa, Drielly, por todo amor, carinho e apoio à carreira científica.

Agradeço à Dra. Janaína Gomes pelos trabalhos em colaboração, auxílio experimental discussões teóricas. Aos funcionários Mauro, Jonas, Paulo e Valdecir pelo apoio técnico e incentivo. Aos colegas e ex-colegas de trabalho com quem convivi no Grupo de Eletroquímica pela amizade.

Às pessoas que conheci no meu estágio na França, sobretudo meu supervisor Prof. Boniface Kokoh pela paciência e orientação.

Aos amigos Zé Beto, Chinini, Crausto, Féles, Manolo e Rafa pela convivência, confiança e lealdade.

À minha mãe pelo amor, carinho e apoio.

Agradeço a todos que por ventura não tenha citado, mas que contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Minha nação, o mundo,
minha religião, a ciência.

Christiaan Huygens

RESUMO

DE SOUZA, N.E. 2015. 88 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Aspectos fundamentais das reações de eletro-oxidação do glicerol e álcoois similares em ouro foram estudados por meio da comparação com a eletro-oxidação de álcoois similares: 1-propanol, 2-propanol, propano-1,2-diol e propano-1,3-diol, além de sorbitol e glicose. Experimentos eletroquímicos foram feitos em soluções ácida, neutra e alcalina. Também foram realizados testes com os possíveis subprodutos de oxidação do glicerol: dihidroxiacetona, gliceraldeído, glicerato, hidroxipiruvato, mesoxalato, tartronato, oxalato e formato. Por fim, os produtos de reação foram analisados por FTIR (Espectroscopia Infravermelha) *in situ* e HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência). Conforme esperado, o ouro foi praticamente inativo para todos os álcoois nos meios neutro e ácido, e muito ativo no meio alcalino. Entretanto, os dados de RDE (Eletrodo de Disco Rotatório) mostraram que a formação de alcóxido não é a responsável pela atividade, como era proposto até então. Comparando a eletro-oxidação do glicerol com álcoois similares, foi possível notar que a presença de hidroxilas vizinhas na molécula é a propriedade mais importante para render altas densidades de corrente (para a eletro-oxidação de álcoois em geral) sobre ouro. Ela facilita a quebra das ligações C–C favorecendo a formação de produtos mais oxidados, conforme observado por FTIR e HPLC. As medidas de FTIR *in situ* também mostraram que pode haver neutralização e até acidificação nas proximidades do eletrodo em meio alcalino (se a concentração de base não for suficientemente alta), devido à formação de subprodutos ácidos, o que pode levar a uma mudança no mecanismo da reação. Medidas de RDE indicam que é possível controlar a seletividade dos produtos de eletro-oxidação de glicerol e outros álcoois sobre ouro pela convecção artificial, entretanto, o controle pelo potencial ou concentração são limitados, conforme constatado pela análise de produtos. Os testes realizados com os subprodutos e análise de produtos permitiram refinar a rota reacional de eletro-oxidação do glicerol.

Palavras-chave: Oxidação de Glicerol. Eletro-oxidação de Glicerol. Eletrodo de Ouro.

ABSTRACT

DE SOUZA, N.E. 2015. 88 s. Thesis (PhD) – Sao Carlos Chemistry Institute, Sao Paulo University, Sao Carlos, 2015.

Fundamental aspects of glycerol and similar alcohols electrooxidation reactions on gold were studied by comparing with similar alcohols: 1-propanol, 2-propanol, propane-1,2-diol and propane-1,3-diol, and also sorbitol and glucose. Electrochemical measurements were performed in acidic, neutral and alkaline solutions. Moreover, CV (Cyclic Voltammetry) tests were performed in alkaline environment with the main possible glycerol oxidation byproducts: dihydroxyacetone, glyceraldehyde, glycerate, hydroxypyruvate, mesoxalate, tartronate, oxalate and formate. Finally, the reaction products were analyzed by in situ FTIR (Infrared Spectroscopy) and HPLC (High Performance Liquid Chromatography). As expected, gold was practically inactive for all alcohols in acidic and neutral conditions, but highly active in alkaline medium. However, RDE (Rotating Disk Electrode) data showed that the alkoxide formation is not the responsible for the high activity, as proposed until now. By comparing the glycerol electrooxidation with the other alcohols, it was possible note that the vicinal hydroxyl groups is the key property to yield the high current densities (for alcohols electrooxidation in a general way) observed on gold. It favors the C-C bonding break, that leads to more oxidized products, as seen by FTIR and HPLC data. In addition, FTIR measurements showed that neutralization and even acidification can occur near to the electrode in alkaline medium (if the base concentration is not high enough), due to the formation of acidic byproducts that can also lead to different reaction mechanism. RDE experiments indicated that it is possible to control the selectivity of glycerol and other alcohols electrooxidation products on gold by artificial convection, but control by the potential or concentration are limited, as shown by products analysis. The CV tests with byproducts and products analysis allowed to refine the glycerol electrooxidation reaction pathways.

Keywords: Glycerol oxidation. Glycerol electrooxidation. Gold electrode

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rota de produção de glicerol sintético a partir do propilenoglicol.....	1
Figura 2. Temperatura de decomposição do ácido fórmico em diferentes catalisadores, enumerados segundo à entalpia de adsorção ⁽³⁷⁾	5
Figura 3. Mecanismo de oxidação do glicerol que leva à formação de gliceraldeído, adaptado da referência ⁽²⁰⁾	6
Figura 4. Mecanismo de oxidação do glicerol que leva à formação de ácido glicérico, conforme referência ⁽²⁰⁾	7
Figura 5. Mecanismo de oxidação do glicerol que leva à formação de ácido glicólico e ácido fórmico, conforme referência ⁽²⁰⁾	7
Figura 6. Rotas para a oxidação dissociativa do glicerol em meio alcalino, mostrando os produtos mais prováveis de serem detectados (quimicamente estáveis).....	12
Figura 7. Rotas para a oxidação dissociativa do propano-1,2-diol em meio alcalino. Para simplificação, não são mostradas rotas para os produtos de 1 carbono.	12
Figura 8. Rotas para a oxidação dissociativa do propano-1,3-diol em meio alcalino. Para simplificação, não são mostradas rotas para os produtos de 1 carbono.	12
Figura 9. Rotas mais prováveis para a oxidação do 1-propanol em meio alcalino.	12
Figura 10. Rotas mais prováveis para a oxidação do 2-propanol em meio alcalino.	13
Figura 11. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ sem adição de álcool (branco) e na presença de álcoois na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ (listados na legenda). Uma ampliação na escala de corrente de (A) é mostrada em (B) para melhor visualizar os voltamogramas de menores densidades de corrente. Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s ⁻¹	23
Figura 12. Correção matemática da queda ôhmica para voltametria cíclica de glicerol 0,1 mol L ⁻¹ + NaOH 0,1 mol L ⁻¹ em ouro (A) e comparação entre a varredura de potencial aplicada e a real (B).....	23

Figura 13. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ sem adição de álcool (branco) e na presença de álcoois na concentração de 0,1 mol L⁻¹ (listados na legenda). Uma ampliação na escala de corrente de (A) é mostrada em (B) para melhor visualizar os voltamogramas de menores densidades de corrente. Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s⁻¹. A resistência (queda ôhmica) foi compensada eletronicamente. 25

Figura 14. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ na presença de glicerol em várias concentrações, conforme listadas na legenda (A). Relação entre concentração de glicerol e corrente de pico na varredura positiva (B). Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s⁻¹. A resistência (queda ôhmica) foi compensada eletronicamente. 26

Figura 15. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH em várias concentrações conforme listadas na legenda (A) na presença de glicerol 1 mmol L⁻¹. Relação entre concentração de NaOH e corrente de pico na varredura positiva (B). Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s⁻¹. 27

Figura 16. Voltametria cíclica do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ contendo uma espécie eletroativa (conforme mostrado em cada figura, branco se refere à solução ausente de espécie eletroativa). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹. Todas as espécies se encontram na concentração de 0,1 mol L⁻¹, a menos que esteja indicado na Figura. 28

Figura 17. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (A) e HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (B) sem adição de álcool (branco) e na presença de álcoois na concentração de 0,1 mol L⁻¹ (listados na legenda). Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s⁻¹. 31

Figura 18. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (A) sem adição de álcool (branco) e na presença de álcoois na concentração de 0,1 mol L⁻¹ (listados na legenda). As cargas integradas na varredura positiva são mostradas em (B). Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s⁻¹. 34

Figura 19. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ em várias velocidades de rotação e na presença de diferentes álcoois a 0,1 mol L⁻¹. A faixa de potencial que contém correntes desprezíveis foi omitida. A resistência da solução foi compensada eletronicamente. Todas as varreduras foram realizadas a 10 mV s⁻¹. Na última figura são mostradas as correntes limite nas diferentes rotações para cada álcool. 36

Figura 20. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ em várias velocidades de rotação e na presença glicose (A) e sorbitol (B), ambos a 0,1 mol L⁻¹. Todas as varreduras foram realizadas a 10 mV s⁻¹. 37

Figura 21. Valores de corrente limite do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ para diferentes concentrações de glicerol e diferentes velocidades de rotação a 5 mV s⁻¹ (A) e a 50 mV s⁻¹ (B). A corrente foi normalizada por área geométrica e por concentração de glicerol. 38

Figura 22. Valores de corrente limite do ouro em NaOH 1 mol L ⁻¹ para diferentes álcoois em várias concentrações. São mostrados dados obtidos com etilenoglicol (A) eritritol (B) e glicose. A corrente foi normalizada por área geométrica e por concentração de glicerol. Todas as medidas foram feitas a 50 mV s ⁻¹	39
Figura 23. Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e glicerol 0,1 mol L ⁻¹	43
Figura 24. Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s ⁻¹ em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ e glicerol 0,1 mol L ⁻¹	44
Figura 25. Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s ⁻¹ em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ e propano-1,2-diol 0,1 mol L ⁻¹	44
Figura 26. Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s ⁻¹ em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ e propano-1,3-diol 0,1 mol L ⁻¹	45
Figura 27. Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s ⁻¹ em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ e 2-propanol 0,1 mol L ⁻¹	45
Figura 28. Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s ⁻¹ em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ e 1-propanol 0,1 mol L ⁻¹	46
Figura 29. Espectros padrão de FTIR obtidos em um prisma ATR de ZnSe em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ . São mostrados os álcoois de 3 carbonos e seus possíveis subprodutos de oxidação, nas regiões entre 1800 e 1000 cm ⁻¹ com as bandas mais intensas indicados na figura.	49
Figura 30. Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s ⁻¹ em solução de NaOH 1 mol L ⁻¹ e glicerol 0,1 mol L ⁻¹	51
Figura 31. Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s ⁻¹ em solução de NaOH 1 mol L ⁻¹ e propano-1,2-diol 0,1 mol L ⁻¹	52
Figura 32. Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s ⁻¹ em solução de NaOH 1 mol L ⁻¹ e propano-1,3-diol 0,1 mol L ⁻¹	52
Figura 33. Rotas remanescentes de eletro-oxidação do propano-1,3-diol sobre ouro em meio alcalino após análise dos dados obtidos neste trabalho.	55

Figura 34. Rotas remanescentes de eletro-oxidação do 1-propanol sobre ouro em meio alcalino após análise dos dados obtidos neste trabalho.....	55
Figura 35. Rota remanescente de eletro-oxidação do 2-propanol sobre ouro em meio alcalino após análise dos dados obtidos neste trabalho.....	55
Figura 36. Espectros FTIR <i>in situ</i> obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de NaOH (concentração indicada na Figura) e glicerol 1 mmol L^{-1} . A força iônica da solução foi ajustada, quando necessário, para $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de NaClO_4 . No canto inferior direito é mostrada uma tabela com as principais bandas detectadas.....	56
Figura 37. Cromatogramas de uma solução proveniente de uma eletrólise com glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH 1 mol L^{-1} com um eletrodo de ouro a $1,0 \text{ V}$ por 4 h . Foram feitas em dois fluxos diferentes: $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ (A) e $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ (B). ...	59
Figura 38. Cromatogramas de uma solução aquosa 10 mmol L^{-1} de cada um dos subprodutos de oxidação do glicerol. O cromatograma de NaOH 1 mol L^{-1} (eletrólito) foi adicionado para comparação. À direita é apresentada uma tabela com os tempos de retenção dos picos detectados para cada amostra.....	60
Figura 39. Curvas de Calibração levantadas para cada um dos produtos a serem quantificados: Glicerato (A), Glicolato (B) e Formato (C).	61
Figura 40. Distribuição de produtos detectados por HPLC após uma eletrólise em NaOH 1 mol L^{-1} + glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo de ouro. À esquerda são mostrados os resultados para a eletrólise a $0,9 \text{ V}$ e à direita a $1,0 \text{ V}$	62
Figura 41. Rotas remanescentes de eletro-oxidação do Glicerol sobre ouro em meio alcalino após análise dos dados obtidos neste trabalho.....	64
Figura 42. (A) Cromatograma de uma solução proveniente de uma eletrólise com propano-1,2-diol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH 1 mol L^{-1} com um eletrodo de ouro a $1,0 \text{ V}$ por 4 h . (B) Cromatogramas de uma solução aquosa 10 mmol L^{-1} de cada um dos subprodutos de oxidação do propano-1,2-diol.....	65
Figura 43. Distribuição de produtos detectados por HPLC após uma eletrólise em NaOH 1 mol L^{-1} + propano-1,2-diol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo de ouro apresentados à esquerda. À direita é apresentada a Cronoamperometria obtida durante a eletrólise.....	65
Figura 44. Rotas remanescentes de eletro-oxidação do Propano-1,2-diol sobre ouro em meio alcalino após análise dos dados obtidos neste trabalho.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicação e preço do glicerol e seus principais subprodutos de oxidação. Os preços industriais foram obtidos da referência ⁽¹⁾. Os preços como reagente foram obtidos do revendedor *Sigma-Aldrich*® US..... 2

Tabela 2. Algumas similaridades e diferenças entre os álcoois estudados. *IUPAC = “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”. 10

Tabela 3. Lista das medidas preliminares de voltametria cíclica na presença de álcoois. O eletrodo de trabalho é um disco de ouro. A denotação “M” é uma simplificação de mol L⁻¹. 17

Tabela 4. Corrente limite para a oxidação dos álcoois (NaOH 1,0 mol.L⁻¹ + álcool 0,1 mol.L⁻¹) e seus respectivos valores de pK_a, quantidade de hidroxilas e pares de hidroxilas vicinais. 25

Tabela 5. Classificação dos subprodutos de oxidação do glicerol segundo a reatividade em NaOH 1 mol L⁻¹ sobre ouro na faixa de 0,05 a 1,65 V. O comportamento difusional refere-se a mudanças significativas nas correntes com a rotação. *Vale a pena lembrar que 2 produtos foram analisados em concentração 10 vezes menor..... 29

Tabela 6. Cargas de eletro-oxidação de álcoois de 3 carbonos em ouro em perclorato de sódio (descontada a carga de oxidação do ouro – branco), suas respectivas constantes de dissociação, número e vizinhanças de OH e momentos de dipolo elétrico..... 34

Tabela 7. Número de elétrons estimado pela Equação de Levich para diversas concentrações de álcoois eletrooxidados sobre ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹. Em um caso, o cálculo foi feito considerando toda a concentração de álcool adicionada como espécie ativa e em outro caso, foi considerado apenas a parte que se dissocia na forma de alcóxido. Também é mostrado o coeficiente de ajuste da regressão linear (R²). 40

Tabela 8. Número de elétrons estimado pela Equação de Levich para eletro-oxidação de vários álcoois 1 mmol L⁻¹ sobre ouro a 50 mV s⁻¹ em diversas concentrações de NaOH. O cálculo foi feito ora considerando toda o álcool adicionado como espécie ativa e ora considerando apenas a parte que se dissocia na forma de alcóxido. Também é mostrado o coeficiente de ajuste da regressão linear (R²), a viscosidade da solução foi calculada da literatura ⁽⁶⁷⁾, bem como o pH da solução e, o grau de dissociação do glicerol (α). 41

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Por Que Estudar Reações Químicas com o Glicerol?

O glicerol, comumente conhecido como glicerina é uma substância química largamente utilizada na indústria agrícola, alimentícia, cosmética e farmacêutica como umectante, solvente, adoçante, entre outros. É um subproduto na fabricação do biodiesel, fato que o levou a se tornar muito abundante no mercado mundial. A produção e comercialização do biodiesel é recente. No Brasil foi consolidada pela Lei 11.097/2005. Com a recente produção em larga escala, o consumo atual de glicerol é menor que a sua produção, o que fez o preço do glicerol cair cerca de 15 vezes, quando comparado com o que custava antes da produção de biodiesel ⁽¹⁾. Desde a década de 40 são encontrados estudos de sínteses alternativas de glicerol⁽²⁻⁴⁾. Uma antiga rota sintética de produção do glicerol (Figura 1), a partir do propileno, não é mais utilizada pela indústria. Ao invés disso, foram motivados estudos para se obter os até então coprodutos e intermediários (como acroleína e epícloridrina) a partir do glicerol ⁽⁵⁾.

Figura 1. Rota de produção de glicerol sintético a partir do propilenoglicol.

As agências de fomento em todo o mundo, sobretudo no Brasil, começaram a financiar projetos de pesquisa que visem usos alternativos para o glicerol.

1.2. Glicerol como Combustível

Apesar de ser um álcool, nele não é inflamável, o que impede seu uso direto como combustível em máquinas térmicas. Contudo, uma alternativa bastante promissora é a Célula a Combustível de Álcool Direto (DAFC, do inglês, *Direct Alcohol Fuel Cell*), para a cogeração de eletricidade e produtos de alto valor econômico ⁽⁶⁾. Diferentemente de outros combustíveis, os produtos de oxidação do glicerol podem ser de grande interesse econômico. A Tabela 1 contém os principais subprodutos de oxidação do glicerol, suas aplicações e preços.

Tabela 1. Aplicação e preço do glicerol e seus principais subprodutos de oxidação. Os preços industriais foram obtidos da referência ⁽¹⁾. Os preços como reagente foram obtidos do revendedor *Sigma-Aldrich® US*.

Produto	Aplicação	Preço Industrial US\$ / kg	Preço (Reagente) US\$ / g
Glicerol	Cosméticos, alimentos, fármacos, etc.	0,11 – 0,99	0,08
Dihidroxiacetona	Bronzeamento artificial, vinhos	2,00	0,37
Gliceraldeído	Pouco aplicado	-	79,20
Ácido Glicérico	Produtos químicos, fármacos	Elevado	212,00
Ácido Mesoxálico	Fármacos, drogas anti-HIV	Elevado	4,32
Ácido Tartrônico	Pouco aplicado / síntese de ácido mesoxálico	-	4,67
Ácido Hidroxipirúvico	Produção de aminoácidos	Muito Elevado	978,00
Ácido Glioxílico	Reação Hopkins-Cole, condensação de fenóis	Baixo	0,97
Ácido Glicólico	Têxteis, alimentos, cosméticos	Baixo	0,63
Ácido Oxálico	Limpeza (alvejante), extração de lantanídeos	Baixo	0,09
Ácido Fórmico	Alimentos (conservante), produção de couro	Baixo	0,09

Uma célula a combustível é um dispositivo que converte a energia química de um combustível diretamente em eletricidade. Funciona como uma pilha galvânica, mas com os reagentes sendo alimentados continuamente. Enquanto um combustível é oxidado no ânodo, um comburente (normalmente oxigênio do ar) é reduzido no cátodo. Existem vários tipos de célula, classificados de acordo com o eletrólito e temperatura de operação. Como a célula não passa por uma queima do combustível (como os geradores de eletricidade convencionais), o rendimento não está limitado pelo *Ciclo de Carnot*. Outra vantagem é não possuir partes móveis, o que a faz um dispositivo silencioso e que exige pouca manutenção ⁽⁷⁾. Suas principais limitações para a viabilidade econômica são o eletrólito e o eletrocatalisador. O eletrólito é o responsável por separar os compartimentos dos eletrodos, permitindo uma troca exclusiva de íons, visto que o oxidante não pode atravessar para o ânodo ou o redutor para o cátodo.

O eletrocatalisador é o material que compõe os eletrodos, sendo responsável por intermediar a troca de elétrons com os reagentes. A principal limitação da eficiência da célula é a cinética das reações que ocorrem na superfície dos eletrodos, tanto no ânodo quanto no cátodo ⁽⁸⁾. Assim, a aplicação em larga escala das células a combustível é limitada principalmente pela indisponibilidade de eletrocatalisadores eficientes e viáveis.

Atualmente, a única célula a combustível aplicada comercialmente é a que utiliza hidrogênio como combustível. Por ser o combustível quimicamente mais simples que existe, sua eletro-oxidação ocorre com uma cinética relativamente rápida, mas desde que utilizado eletrocatalisadores de metais nobres: platina e/ou paládio. Contudo, a utilização desses materiais é o que impede a aplicação em larga escala, devido ao alto custo ⁽⁹⁾. Além disso, o material que compõe o eletrólito (sobretudo a membrana polimérica), muitas vezes pode ser até ser mais caro que os próprios eletrodos.

1.3. Ouro como Eletrocatalisador

Apesar de o eletrodo de ouro ser estudado desde a década de 60 ⁽¹⁰⁾, como eletrocatalisadores são mais estudados platina, paládio, níquel, rutênio, ródio, etc. Classicamente, eles são os mais eficientes para a oxidação de moléculas orgânicas. Desde os anos 60, com o surgimento da eletrocatálise, processos considerados difíceis como oxidação de acetato⁽¹¹⁾ já eram investigados. Contudo, a oxidação de moléculas orgânicas sobre ouro começou a ser estudada apenas 20 anos mais tarde, na década de 80. Com ouro são encontrados trabalhos de eletro-oxidação de etilenoglicol⁽¹²⁾, propano-1,2-diol^(13, 14), propano-1,3-diol⁽¹⁵⁾ e glicose⁽¹⁶⁾.

A primeira publicação encontrada para eletro-oxidação de glicerol é uma comunicação de 1984⁽¹⁷⁾, onde é ressaltada a alta densidade de corrente de oxidação de glicerol sobre ouro, cerca de 8 vezes maior que sobre platina. Após isso, apenas na década de 90 são encontrados estudos de oxidação de glicerol sobre ouro ^(18, 19). Até então, o glicerol era muito pouco visado para aplicações viáveis em larga escala, pois sua disponibilidade era limitada. Porém, na última década, com o advento do biodiesel, vários estudos envolvendo mecanismo e seletividade são encontrados^(6, 18-36). Hoje, a aplicação do glicerol na DAFC promete não apenas a geração de energia a partir de um produto barato, mas também a geração de possíveis produtos de alto valor econômico, como dihidroxiacetona, β -hidroxipiruvato, tartronato e mesoxalato, bastante úteis na indústria cosmética e farmacêutica^(26, 31).

Para a eletro-oxidação de moléculas orgânicas, comparado aos eletrocatalisadores clássicos (como platina e paládio), o ouro sempre foi considerado inferior em termos de atividade. Isto se deve principalmente à baixa força de adsorção dos reagentes. Segundo o princípio de Sabatier ⁽³⁷⁾, um bom catalisador deve ter uma força de adsorção ótima para render a melhor atividade. Se a força de adsorção for baixa, a etapa de adsorção dos reagentes é muito lenta, limitando toda a reação. Por outro lado, se a força de adsorção for excessiva, o catalisador não consegue dessorver os produtos, fenômeno

chamado de envenenamento. Numa curva típica que contém a força de adsorção contra a temperatura requerida para a reação (curva Volcano), o ouro entra na categoria de fraca adsorção. Este mesmo comportamento pode ser observado para várias reações catalíticas. Para a oxidação de ácido fórmico, por exemplo ⁽³⁷⁾, ele fica atrás de catalisadores como platina, irídio, paládio, rutênio e ródio, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2. Temperatura de decomposição do ácido fórmico em diferentes catalisadores, enumerados segundo à entalpia de adsorção ⁽³⁷⁾.

Um fato interessante sobre o ouro, que vai em contrapartida com os eletrocatalisadores clássicos, é quanto à complexidade da molécula a ser oxidada. O metanol, o mais simples dos álcoois, rende as maiores densidades de corrente em eletrocatalisadores à base de platina, seguido pelo etanol, que por sua vez, fica à frente de álcoois de cadeias maiores ⁽⁸⁾. Entretanto, com o ouro, a eletro-oxidação de metanol rende uma densidade de corrente mais baixa ⁽³⁸⁾ se comparada com etanol ⁽³⁹⁾, nas mesmas condições. Se o álcool a ser oxidado contiver mais de uma hidroxila, a atividade do ouro é muito maior. Densidades de corrente bem mais elevadas são observadas na eletro-oxidação de etilenoglicol ⁽⁴⁰⁾, propanol-1,2-diol ⁽¹³⁾, glicose ⁽⁴¹⁾ e mais ainda para glicerol, eritritol e sorbitol ⁽³²⁾.

1.4. Mecanismo de Eletro-oxidação do Glicerol

O mecanismo de eletro-oxidação de álcoois em platina (o eletrocatalisador mais explorado) normalmente consiste de etapas de adsorção dissociativa em baixos potenciais, seguidas da oxidação dos adsorbatos em potenciais mais elevados. Mecanismos para a oxidação de metanol ⁽⁴²⁾, etanol, n-propanol ⁽⁸⁾, propano-1,2-diol ⁽¹⁴⁾, propano-1,3-diol ⁽⁴³⁾ e glicerol ⁽⁴⁴⁾ em platina envolvem a adsorção dissociativa seguida de oxidação dos adsorbatos. Em todos os casos, a oxidação do monóxido de carbono (CO) adsorvido é a etapa determinante da reação, visto que CO é considerado um veneno catalítico para a platina. Por outro lado, o CO no ouro pode agir como promotor ao invés de veneno, auxiliando na quebra da ligação C–H (desidrogenação) do carbono beta ⁽⁴⁵⁾. Contudo, nenhuma evidência de formação de CO na eletro-oxidação de glicerol sobre ouro foi encontrada ⁽³¹⁾.

A maior parte dos estudos sobre mecanismo de eletro-oxidação do glicerol encontrados na literatura é sobre o eletrodo de Platina em meio ácido. Roquet et al. ⁽²⁰⁾ propuseram que a oxidação do glicerol sobre Pt pode ocorrer de 3 maneiras. A primeira, mostrada na Figura 3 considera a adsorção de um oxigênio terminal do glicerol sobre um sítio de platina, caminho que leva principalmente à formação de gliceraldeído. Em baixos potenciais esta é a rota principal.

Figura 3. Mecanismo de oxidação do glicerol que leva à formação de gliceraldeído, adaptado da referência ⁽²⁰⁾.

Uma outra possibilidade considerada é a interação do glicerol adsorvido com um OH_{ads}, levando à formação de ácido glicérico, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4. Mecanismo de oxidação do glicerol que leva à formação de ácido glicérico, conforme referência ⁽²⁰⁾.

A última possibilidade, mostrada na Figura 5, consiste de um ataque duplo dos óxidos de platina a carbonos vizinhos, o que justifica a formação dos ácidos glicólico e fórmico.

Figura 5. Mecanismo de oxidação do glicerol que leva à formação de ácido glicólico e ácido fórmico, conforme referência ⁽²⁰⁾.

Em altos potenciais, superiores a 1,30 V, ocorre a adsorção do glicerol sobre dois sítios de óxido de platina, caracterizando um ataque simultâneo a dois carbonos. Os autores ainda afirmam que o ácido tatrônico, detectado em pequena quantidade, poderia ser proveniente da oxidação do ácido glicérico, pelo mesmo mecanismo mostrado na Figura 4.

A formação das espécies intermediárias não foi confirmada por análises espectroscópicas, contudo, pode ser que elas reagem rapidamente para formar os produtos quimicamente estáveis. Schnaidt et. al.⁽⁴⁶⁾ detectaram um adsorbato mais estável, chamado de “glyceroyl”, responsável pela quebra da ligação C-C.

Eles também estudaram a oxidação do gliceraldeído e ácido glicérico, e concluíram que os outros produtos não podem vir da oxidação do ácido glicérico, pois é muito estável nas mesmas condições que o glicerol é oxidado. A explicação foi uma forte adsorção do grupo carboxilato.

Gootzen et. al.⁽⁴⁷⁾ estudaram a eletro-oxidação do glicerol e outros álcoois em meio ácido sobre platina platinizada. Eles fizeram análises de FTIR (do inglês, *Fourier-Transform Infrared*) *in situ* durante o “stripping” do glicerol, que consiste na oxidação dos adsorbatos na ausência de glicerol em solução. Neste caso, o glicerol é desidrogenado completamente até resultar apenas em CO_{ads}, o que não ocorre com os outros álcoois estudados por eles. Assim, a taxa de quebra da ligação C-C na eletro-oxidação do glicerol pode estar associada, entre outros, com a concentração do álcool em solução ⁽⁴⁸⁾.

Leung e Weaver⁽⁴⁹⁾ analisaram a cobertura de CO resultante da eletro-oxidação dissociativa do glicerol e várias outras moléculas orgânicas. Eles chegaram ao mesmo grau de cobertura para o glicerol e propano-1,2-diol ($\theta = 0,55$), um forte indício de que o mecanismo de eletro-oxidação para estes dois álcoois é similar.

Apesar de haver bastante informação acerca da eletro-oxidação do glicerol sobre platina em meio ácido, o mecanismo sobre ouro certamente é diferente daquele observado em platina. O ouro é conhecido por prover uma adsorção muito fraca e, de fato, não são observados indícios de uma pré-adsorção dissociativa segundo dados de espectroscopia FTIR *in situ* para a oxidação de glicerol ⁽³¹⁾ e também do propano-1,3-diol ⁽⁵⁰⁾. Portanto, não se pode extrapolar o mecanismo de oxidação de um álcool sobre platina para o ouro. De fato, Tremiliosi ⁽³⁹⁾ e colaboradores investigaram o mecanismo de oxidação de etanol sobre ouro e propuseram uma adsorção via alcóxido (em meio alcalino) como a primeira etapa, mecanismo bem diferente do proposto sobre platina. Enfim, o mecanismo da eletro-oxidação do glicerol sobre ouro ainda é um processo pouco investigado, sem uma proposta final na literatura.

Estudar o mecanismo de eletro-oxidação do glicerol sobre ouro pode auxiliar tanto no desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes, como também na seletividade de produtos de alto valor econômico. Considerando que até a célula de hidrogênio (mais simples) ainda está sendo implementada em

larga escala, a célula operada com glicerol é uma perspectiva para um futuro mais distante. Entretanto, a geração de produtos de alto valor econômico podem ser uma alternativa interessante para agregar valor econômico ao glicerol, a um prazo mais curto. Alguns produtos resultantes da oxidação do glicerol têm um alto valor econômico, por exemplo: o glicerato é utilizado para a produção de químicos e fármacos, o mesoxalato para produção de fármacos, entre eles, droga anti-HIV, o hidroxipiruvato para a produção de aminoácidos⁽¹⁾.

1.5. O Mistério do Meio Alcalino

Para a eletro-oxidação de glicerol, o eletrocatalisador conhecido que proporciona a maior densidade de corrente é o ouro, mas apenas em meio alcalino. Este fato levou o ouro a ser apelidado de “pseudocatalisador”, uma vez que se mostra praticamente inativo em meios neutro e ácido. Mas para a eletro-oxidação do glicerol, o ouro rende densidades de corrente superiores à platina em meio alcalino ^(17, 31, 33). A alta atividade também foi observada para diversos outros poliólcoois ^(15, 16, 32, 40, 41, 51, 52). Para explicar esta comportamento anômalo, Kwon e colaboradores ⁽³²⁾ sugeriram que a atividade do ouro em meio alcalino está relacionada à formação de alcóxido. De fato, uma tendência na densidade de corrente com a constante de dissociação dos álcoois (pK_a) foi estabelecida. Uma vez que não há uma concentração apreciável de alcóxido em soluções neutras ou ácidas, esta proposta explica a inatividade nestes ambientes eletroquímicos. Entretanto, apenas o pK_a não prediz a reatividade do álcool. No próprio trabalho, Kwon e colaboradores citam o metanol como exceção à regra dentre os álcoois por eles estudados. Ademais, álcoois como o propano-1,3-diol ⁽⁵⁰⁾, 2-butano-1,4-diol e 2-butino-1,4-diol ⁽⁵³⁾ ficam bem abaixo da curva de reatividade *versus* pK_a . Portanto, a dissociação pode ser uma propriedade importante para predizer reatividade dos álcoois em ouro, mas não é a única que governa.

Apesar da alta atividade em meio alcalino, não há muita informação na literatura sobre eletro-oxidação de álcoois em ouro, se comparado com a platina.

No meio ácido então, muito pouco é encontrado sobre oxidação de glicerol e outros álcoois sobre ouro. Os poucos estudos encontrados, são, em maioria, comparativos à platina e/ou ao meio alcalino. Em meio neutro, informações na literatura são muito raras, normalmente trabalhos de oxidação de glicose⁽⁵⁴⁾. Entretanto, como o meio neutro é um nível intermediário, estudar a oxidação de glicerol neste ambiente eletroquímico pode trazer informações importantes acerca da alta atividade em meio alcalino.

1.6. Eletro-oxidação de Álcoois Similares ao Glicerol

Apesar de ser bastante estudada, com muitos trabalhos na literatura, a eletro-oxidação de combustíveis simples, como H_2 , CO e metanol sobre platina gera inúmeras controvérsias. A complexidade e a dificuldade de se monitorar o ambiente eletroquímico tornam os estudos de eletro-oxidação bastante especulativos. Apesar de ser uma molécula bem mais complexa que H_2 , CO e metanol, o glicerol tem uma vantagem, por seu próprio tamanho, de ser comparável a outros álcoois de igualmente grandes. Assim, uma maneira eficiente de se estudar a sua eletro-oxidação é compará-la com moléculas similares. 1-propanol, 2-propanol, propano-1,3-diol e propano-1,2-diol também são álcoois de 3 carbonos, como o glicerol, se diferenciando apenas no número e posição das hidroxilas, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Algumas similaridades e diferenças entre os álcoois estudados. *IUPAC = “International Union of Pure and Applied Chemistry”.

Nome IUPAC*	Nomes usuais	Esquema representativo	Número de hidroxilas	Posição das hidroxilas
1-propanol	n-propanol, álcool n-propílico		1	C ₁
2-propanol	isopropanol, álcool isopropílico		1	C ₂
propano-1,3-diol	1,3-propanol		2	C ₁ e C ₃

propano-1,2-diol	1,2-propanol, propilenoglicol		2	C ₁ e C ₂
propano-1,2,3-triol	glicerol, glicerina		3	C ₁ , C ₂ e C ₃

Na literatura são encontrados trabalhos separados sobre a oxidação de cada um desses álcoois (em platina e em ouro), vários citados anteriormente. Entretanto, os trabalhos não são comparáveis, uma vez que são executados em diferentes condições (eletrodo, concentração, eletrólito). Até o momento, foi encontrado apenas um trabalho na literatura que compara a oxidação de 1-propanol, propano-1,3-diol, propano-1,2-diol e glicerol sobre ouro, platina e liga de ouro-platina em meio alcalino ⁽⁵⁵⁾. Foi encontrada a seguinte ordem na densidade de corrente sobre ouro: glicerol > propano-1,2-diol > propano-1,3-diol ≈ 1-propanol. Os autores concluíram que o número e posição da hidroxila é importante para determinar a reatividade. Porém, sem estudos espectroeletroquímicos ou caracterização de produtos/intermediários, não se pode responder o porquê deste comportamento.

Dado à complexidade da oxidação de cada um desses álcoois, as técnicas eletroquímicas devem ser acopladas com outras técnicas, visando detectar intermediários e subprodutos. As Figuras 6 - 10 ilustram possíveis rotas para a oxidação dissociativa em meio alcalino do glicerol, propano-1,2-diol e propano-1,3-diol, 1-propanol e 2-propanol.

Figura 6. Rotas para a oxidação dissociativa do glicerol em meio alcalino, mostrando os produtos mais prováveis de serem detectados (quimicamente estáveis).

Figura 7. Rotas para a oxidação dissociativa do propano-1,2-diol em meio alcalino. Para simplificação, não são mostradas rotas para os produtos de 1 carbono.

Figura 8. Rotas para a oxidação dissociativa do propano-1,3-diol em meio alcalino. Para simplificação, não são mostradas rotas para os produtos de 1 carbono.

Figura 9. Rotas mais prováveis para a oxidação do 1-propanol em meio alcalino.

Figura 10. Rotas mais prováveis para a oxidação do 2-propanol em meio alcalino.

Foram consideradas como rotas mais prováveis aquelas que ocorrem via ataque ao grupo carboxílico. Isto porque é conhecido que as reações electrocatalíticas não ocorrem em moléculas desfuncionalizadas, ao menos em condições brandas como as que estudamos (meio aquoso, baixa pressão, temperatura ambiente).

Dada a complexidade das reações com polióis, para estudar a eletro-oxidação, o uso de técnicas electroquímicas acopladas a outras técnicas de monitoramento se faz necessário. Apesar de técnicas electroquímicas convencionais poderem fornecer dados cinéticos, estes podem não ser totalmente confiáveis, uma vez que a cinética destas reações é irreversível e dependente de muitas variáveis. Parâmetros como pré-tratamento do eletrodo, formato, rugosidade, tamanho de cristalito, orientação cristalográfica, concentração perto da superfície do eletrodo, etc. são muitas vezes indeterminados e influenciam nos resultados electroquímicos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar aspectos fundamentais da reação de eletro-oxidação do glicerol em ouro, por meio da comparação da eletro-oxidação de álcoois similares, como: 1-propanol, 2-propanol, propano-1,2-diol e propano-1,3-diol. Os estudos são realizados por medidas eletroquímicas, por vezes, acopladas com técnicas de caracterização de produtos e intermediários. Por fim, os dados obtidos são correlacionados com as propriedades químicas de cada molécula oxidada.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Voltametria Cíclica

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato *Solartron*[®] modelo 1285 ou *Autolab*[®] modelo PGSTAT12, ambos com rampa analógica. Foi utilizada uma célula convencional de vidro de 3 eletrodos. Um disco de ouro de 10 mm de diâmetro e uma placa de ouro de 1 cm² foram utilizados como eletrodo de trabalho e contra eletrodo, respectivamente. Pelo fato do eletrodo de trabalho não ser embutido, foi utilizada a configuração de menisco para a realização das medidas. No meio ácido foi utilizado um eletrodo de hidrogênio reversível na mesma solução (RHE) como referência. No meio neutro, o referência utilizado foi um eletrodo de prata, cloreto de prata e cloreto de potássio saturado (Ag/AgCl/KCl_(sat)). No meio alcalino, foi utilizado como referência um eletrodo de mercúrio – óxido mercurioso imerso na mesma solução da célula (Hg/HgO/NaOH_(aq)). Todos os eletrodos de referência foram isolados da solução da célula por microfissuras que permitem apenas a condução iônica. Como eletrólito suporte foram utilizadas soluções de H₂SO₄, HClO₄, NaClO₄ e NaOH de alta pureza. Primeiramente foi utilizada uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ de eletrólito, mas em meio alcalino outras concentrações foram utilizadas. Os álcoois 1-propanol; 2-propanol; propano-1,2-diol e propano-1,3-diol e glicerol de alta pureza (*Aldrich*[®]) foram utilizadas como espécies eletroativas, adicionadas à solução de trabalho primeiramente na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Para o glicerol, outras concentrações também foram utilizadas. Antes e durante as medidas, a solução da célula foi purgada com Argônio 99,99% (*Linde*[®]). Para limpeza, os eletrodo de trabalho e o contra eletrodo foram tratados por têmpera em HNO₃ concentrado (3 vezes) e *flame annealing*. Esta técnica consiste de um aquecimento do eletrodo em chama até o rubro, seguido de resfriamento em atmosfera inerte. Detalhes acerca deste procedimento podem ser encontrados

na literatura ⁽¹²⁾. As correntes obtidas foram normalizadas por área ativa, obtida pela redução de uma monocamada de óxido de ouro (carga = $386 \mu\text{C cm}^{-2}$). Uma medida para checagem era realizada antes de cada experimento, consistindo de voltametria cíclica entre 0,05 e 1,65 V, visando obter um voltamograma típico do ouro no meio estudado. Para garantir confiabilidade, todas as medidas foram repetidas pelo menos uma vez (duplicata) ou até a obtenção de um perfil constante. Todas as figuras mostram o primeiro ciclo, embora mais ciclos fossem feitos, resultaram em perfis muito parecidos com o primeiro, exceto em alguns casos onde os ciclos posteriores foram citados. A Tabela 3 mostra uma relação das primeiras medidas de voltametria cíclica com álcoois realizadas neste trabalho. Também foram feitas medidas apenas com o eletrólito, sem álcool (branco) para comparação. A janela de potencial escolhida foi entre os limites de oxidação e redução da água, sempre começando a varredura no sentido positivo. A temperatura de operação foi mantida igual à ambiente, variando entre 20 e 25 °C.

Em algumas medidas (citadas na Seção 4) foi realizada uma correção da queda ôhmica pelo programa que opera o potenciostato (GPES, *Autolab*® *Software*). Esta correção ocorre durante a medida em tempo real, consistindo de uma adição/subtração de potencial aplicado de acordo com a corrente detectada e um valor de resistência inserido (*Real-time feedback*).

Por fim, nas mesmas condições, foram realizadas medidas de voltametria cíclica de subprodutos de oxidação do glicerol: dihidroxiacetona, gliceraldeído, glicerato, hidroxipiruvato, mesoxalato, tartronato, oxalato e formato. Em todos os casos, NaOH 1 mol L^{-1} foi utilizado como eletrólito, e tentou-se utilizar a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os subprodutos. Contudo, alguns deles não solubilizaram nesta concentração, portanto, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi adotado para mesoxalato e hidroxipiruvato.

Tabela 3. Lista das medidas preliminares de voltametria cíclica na presença de álcoois. O eletrodo de trabalho é um disco de ouro. A denotação “M” é uma simplificação de mol L⁻¹.

Eletrólito	Eletroativo	Velocidade de Varredura	Motivo
H ₂ SO ₄ 0,1 M	1-propanol 0,1 M	50 mV s ⁻¹	Comparação inicial em meio ácido
	2-propanol 0,1 M		
	propano-1,2-diol 0,1 M		
	propano-1,3-diol 0,1 M		
	glicerol 0,1 M		
HClO ₄ 0,1 M	1-propanol 0,1 M		Obter respostas em meio ácido sem sulfato e bissulfato
	2-propanol 0,1 M		
	propano-1,2-diol 0,1 M		
	propano-1,3-diol 0,1 M		
	glicerol 0,1 M		
NaClO ₄ 0,1 M	1-propanol 0,1 M		Comparação inicial em meio neutro
	2-propanol 0,1 M		
	propano-1,2-diol 0,1 M		
	propano-1,3-diol 0,1 M		
	glicerol 0,1 M		
NaOH 0,1 M	1-propanol 0,1 M		Comparação inicial em meio alcalino
	2-propanol 0,1 M		
	propano-1,2-diol 0,1 M		
	propano-1,3-diol 0,1 M		
	glicerol 0,1 M		
NaOH 1 M	1-propanol 0,1 M		Manter a interface alcalina (detalhes nas medidas de FTIR <i>in situ</i>)
	2-propanol 0,1 M		
	propano-1,2-diol 0,1 M		
	propano-1,3-diol 0,1 M		
	glicerol 0,1 M		
	glicerol 1 mM		Analisar efeito da concentração de glicerol
	glicerol 5 mM		
	glicerol 10 mM		
	glicerol 50 mM		
	glicerol 100 mM		
	1-propanol 0,1 M	10 mV s ⁻¹	Obter curvas em menor velocidade de varredura
	2-propanol 0,1 M		
	propano-1,2-diol 0,1 M		
	propano-1,3-diol 0,1 M		
	glicerol 0,1 M		
NaOH 0,01 M		50 mV s ⁻¹	Analisar efeito da concentração da base
NaOH 0,1 M			
NaOH 0,5 M	glicerol 1 mM		
NaOH 1 M			
NaOH 2 M			

3.2. Eletrodo de Disco Rotatório

As medidas com Eletrodo de Disco Rotatório – RDE (do inglês, *Rotating Disk Electrode*) foram realizadas nas mesmas condições das medidas de voltametria cíclica anteriormente mencionadas, exceto pelo eletrodo de trabalho, que foi substituído por um disco de ouro de 5 mm de diâmetro embutido em PTFE (politetrafluoretileno). Por estar embutido em PTFE, este eletrodo não pode ser limpo por *flame annealing*. Portanto, ele foi polido em alumina 0,05 μm e limpo com ácido clorídrico concentrado imerso em um banho em ultrassom. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água ultrapura e limpo em ultrassom para a remoção de cloreto. Uma vez na célula, o eletrodo foi submetido a um tratamento eletroquímico, consistido de aplicar um potencial constante na região de evolução de oxigênio (1,7 V vs RHE) por 20 s, seguido de mais 20 s na região de evolução de hidrogênio (0 V vs RHE). Como as medidas de RDE só oferecem dados relevantes para sistemas eletroquímicos controlados por difusão, apenas medidas em meio alcalino (que exibiram altas densidades de corrente) foram realizadas, com todos os álcoois de 3 carbonos e alguns outros comparáveis ao glicerol. Para aqueles que apresentaram controle difusional, mais medidas foram feitas, a fim de estimar o número de elétrons da reação pela Equação de Levich:

$$i_{\text{lim}} = 0,62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C$$

onde i_{lim} é a densidade de corrente limite, n é o número de elétrons por molécula oxidada, F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), D é o coeficiente de difusão ($1,06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o glicerol), ω é a velocidade de rotação do eletrodo em rad s^{-1} , ν é a viscosidade da solução (varia de acordo com a concentração de eletrólito) e C é a concentração da espécie eletroativa em mol cm^{-3} . Isolando n :

$$n = i_{\text{lim}} / (0,62FD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C)$$

Levantando uma curva de i_{lim} vs ω foi estimado o número de elétrons para cada conjunto de medidas de RDE. Cada conjunto compreende uma série de medidas nas rotações de 100, 400, 900, 1600 e 2500 rpm em uma determinada concentração de eletrólito e álcool.

3.3. Espectroscopia de Infravermelho *in situ*

As medidas de FTIR *in situ* foram realizadas com uma célula eletroquímica de três eletrodos anexada a uma janela de CaF_2 . O equipamento utilizado foi um Espectrômetro FTIR convencional, da Marca *NEXUS™*, modelo *670 FT-IR E.S.P.*, equipado com um detector MCT (HgCdTe) resfriado com nitrogênio líquido. O equipamento foi adaptado com um jogo de espelhos e um polarizador para realizar medidas de refletância. Foi utilizado um potenciostato da marca *Solartron®*, modelo *1285* com rampa analógica para aplicar os programas de potencial.

Primeiramente, as medidas *in situ* foram realizadas com um conjunto de parâmetros previamente utilizados no laboratório. O potencial era mantido constante durante 1 minuto, acumulando espectros na resolução de 8 cm^{-1} . Os potenciais medidos correspondem àqueles estudados nas medidas eletroquímicas convencionais (50 a 1650 mV vs RHE), variando-se de 100 em 100 mV, resultando em um programa do tipo “*stair-step*” (50, 150, 250, ..., 1750 mV). Um potencial adicional de 1750 mV foi estudado para compensar a queda ôhmica resultante da resistência do filme formado entre a janela e o eletrodo de trabalho.

Posteriormente, as medidas foram realizadas em um programa diferente, utilizando uma varredura triangular de 2 mV s^{-1} ao invés da “*stair-step*”, o que corresponde melhor à medida convencional de varredura linear. A queda ôhmica foi compensada eletronicamente pelo programa do potenciostato. A resolução foi melhorada (4 cm^{-1}) e os demais parâmetros do Espectrômetro ajustados segundo o manual fornecido pelo fabricante. Os interferogramas foram acumulados ao longo da varredura (50 a 1750 mV vs RHE), sendo coletados cerca de 5 interferogramas por segundo nessas condições. Em seguida, um espectro foi integrado para cada 50 s de varredura (correspondendo a 100 mV). Assim, o primeiro espectro foi uma média dos interferogramas coletados entre 50 e 150 mV – média de 0,1 V, sendo que este foi utilizado como padrão

(*background*) para os demais. Os dados foram comparados com os obtidos no método “*stair-step*”, para oxidação de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os testes com o glicerol resultaram em conjuntos de bandas idênticos, mas a varredura linear apresentou menor variação nas bandas correspondentes à água, o que atrapalha menos a visualização das bandas dos produtos. Assim, a varredura linear de 2 mV s^{-1} foi utilizada nas demais medidas. Foram coletados espectros na oxidação de todos os álcoois de 3 carbonos em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. No intuito de investigar a mudança de pH no filme de solução (mais detalhes na parte de Resultados e Discussão), também foram coletados espectros na oxidação de glicerol, propano-1,2-diol e propano-1,3-diol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em NaOH 1 mol L^{-1} . A fim de estudar o efeito do pH, medidas foram feitas com glicerol 1 mmol L^{-1} em diferentes concentrações de NaOH.

Para atribuição dos picos observados nas medidas de eletro-oxidação, foram feitas medidas de soluções alcalinas com os álcoois e seus possíveis intermediários de oxidação, pois os espectros da literatura normalmente são em fase gasosa. Assim, como padrão foi utilizada uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram feitas em um prisma ATR (*Attenuated Total Reflectance*) de ZnSe.

3.4. Análise da Distribuição de Produtos por HPLC

Foram executadas eletrólises (potencial constante) em uma célula de 3 eletrodos com dois compartimentos separados por uma membrana condutora de ânions ($35 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, da marca *Fumatech*). Um compartimento era dedicado ao contra eletrodo, uma placa perfurada de PtIr, enquanto o outro continha o eletrodo de trabalho, uma rede de Au ultrapuro $3 \times 3 \text{ cm}$; e o eletrodo de referência, Ag/AgCl/KCl (3M) separado por um capilar Luggin-Haber.

Os eletrodos eram conectados a um potenciostato da marca *Autolab* modelo *PGSTAT 12*, aplicando programas de potencial constante. Cada compartimento da célula era preenchido com 15 mL de NaOH 1 mol L^{-1} purgado com nitrogênio 99,99% (grade *U, Air Liquide*). Após a medida de checagem

(branco), o glicerol era adicionado ao compartimento do eletrodo de trabalho à concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O programa de potencial consistia de 30 s de um pré-tratamento a 0,05 V seguido do potencial de interesse. Para o glicerol foram feitos experimentos em duplicata a 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 e 1,0 V durante 4 h. Para propano-1,2-diol experimentos a 0,9 e 1,0 V foram realizados. Uma amostra de $100 \mu\text{L}$ era coletada nos seguintes tempos de eletrólise: 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min. As amostras eram transferidas a um frasco fechado e levadas ao cromatógrafo para injeção.

As análises de distribuição dos produtos em um cromatógrafo marca *Dionex* modelo *P680 HPLC* equipado com detectores UV/vis (Espectrômetro Ultravioleta/visível) e RID (Índice de Refração), além de um injetor automático. A coluna utilizada foi uma da marca *Aminex* modelo *HPX-87H*. Como eluente foi utilizada uma solução desareada de H_2SO_4 $3,33 \text{ mmol L}^{-1}$ com fluxo isocrático de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$. O volume de amostra injetado na coluna era de $10 \mu\text{L}$.

Para a atribuição dos picos detectados, foram realizadas análises nas mesmas condições com soluções padrão, contendo um subproduto de oxidação a 10 mmol L^{-1} . Os subprodutos considerados foram: dihidroxiacetona, gliceraldeído, glicerato, hidroxipiruvato, mesoxalato, tartronato, oxalato, glicolato, glioxilato, formato, carbonato, hidroxiacetona, lactato e acetato. Para os produtos que foram detectados nas amostras provenientes das eletrólises foram feitas curvas de calibração. Elas foram construídas a partir da integração gráfica do pico detectado em cromatogramas-padrão, obtidos a partir de soluções de concentração conhecida. Para cada produto, foram feitas 5 concentrações diferentes, num intervalo que compreende a concentração estimada na solução de eletrólise. Com os pontos obtidos, foi feita uma regressão linear. A mesma integração foi feita para os cromatogramas das soluções de eletrólise, o que permitiu determinar a concentração empregando a equação da reta obtida em cada regressão linear. Assim foi possível traçar curvas Concentração x Tempo para cada eletrólise executada. As curvas de calibração era refeitas uma vez por semana.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Voltametria Cíclica

4.1.1. Meio Alcalino

Primeiramente, foram feitas as medidas comparativas entre os álcoois na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos meios alcalino, neutro e ácido, estando o eletrólito suporte também na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As medidas em meio alcalino são mostradas na Figura 11. Foram feitos mais ciclos, resultando em perfis idênticos ao primeiro. Devido às altas densidades de corrente (principalmente para a oxidação de glicerol), um perfil característico de queda ôhmica (perda de potencial por resistência) foi observado. Uma correção matemática após a aquisição da medida pode ser realizada, conforme mostrado na Figura 12. A resistência foi estimada por medidas em diferentes velocidades de varredura, de acordo com o deslocamento do pico de oxidação. Como a correção deve ser feita antes da normalização da corrente pela área eletródica, o perfil sem normalização é mostrado. Comparando o perfil corrigido com o anterior (Figura 11), é fácil notar que o formato do pico de oxidação fica corrigido, fornecendo valores mais confiáveis de potencial de pico. Entretanto, a correção matemática após a medida não pode corrigir a perda de potencial sofrida durante a própria medida (Figura 12B). Em virtude disso, medidas posteriores em meio alcalino tiveram a queda ôhmica compensada eletronicamente (em tempo real) pelo próprio potenciostato.

Figura 11. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH 0,1 mol L⁻¹ sem adição de álcool (branco) e na presença de álcoois na concentração de 0,1 mol L⁻¹ (listados na legenda). Uma ampliação na escala de corrente de (A) é mostrada em (B) para melhor visualizar os voltamogramas de menores densidades de corrente. Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s⁻¹.

Figura 12. Correção matemática da queda ôhmica para voltametria cíclica de glicerol 0,1 mol L⁻¹ + NaOH 0,1 mol L⁻¹ em ouro (A) e comparação entre a varredura de potencial aplicada e a real (B).

Voltamogramas comparando a oxidação de glicerol com os outros álcoois, agora feitos com a correção em tempo real, são mostrados na Figura 13. Uma observação geral no perfil de oxidação dos álcoois é que todos têm um início (*onset*) em aproximadamente 0,6 V, seguido de um súbito declínio na corrente por volta de 1,4 V. Como potencial de *onset* foi definido aquele em que a corrente

de oxidação começa a se diferir daquela observada no branco. Em seguida, na varredura de sentido negativo, a corrente de oxidação ressurgiu por volta de 1,1 V. Esta região “nula” de corrente coincide com uma superfície de ouro oxidada, indicando que esta é praticamente inativa para a oxidação de todos os álcoois estudados. Esta é uma diferença importante entre o ouro e a platina, uma vez que os óxidos na platina não apenas são ativos na oxidação de álcoois, mas também podem auxiliar na oxidação do CO previamente formado ^(56, 57).

Levando em conta o valor máximo de corrente (corrente de pico), os álcoois foram comparados entre si, obtendo-se a mesma ordem de reatividade observada por Jin e colaboradores ⁽⁵⁵⁾: glicerol > propano-1,2-diol > propano-1,3-diol $\approx$ 1-propanol, sendo que o 2-propanol, não estudado por eles, também apresentou correntes baixas como o 1-propanol. O fato de eles terem trabalhado em uma concentração diferente de eletrólito afetou os valores das densidades de corrente como um todo, mas não afetou a ordem de reatividade. Mais adiante, após as medidas de espectroscopia FTIR *in situ* (Seção 4.3), foi detectado que as proximidades do eletrodo de trabalho podem se tornar ácidas se a concentração de base não for suficiente para neutralizar os produtos ácidos gerados na oxidação. Como a taxa de reação é maior para o glicerol e propano-1,2-diol, estes são os mais afetados pela então chamada “interface ácida em meio alcalino”. Para tentar estudar o mecanismo das reações em um meio alcalino real, as medidas posteriores foram realizadas em uma concentração maior de base (1 mol L⁻¹), permitindo manter a interface alcalina com álcoois em 0,1 mol L⁻¹ (detalhes na Seção 4.3). Medidas voltamétricas em NaOH 1 mol L⁻¹ são mostradas na Figura 13.

Notou-se que com a base mais concentrada todos os álcoois apresentaram maiores densidades de corrente. A diferença foi a ordem de reatividade dos álcoois menos ativos. Com a base mais concentrada, o propano-1,3-diol se sobressaiu, mostrando densidades de corrente consideravelmente superiores ao 1-propanol e 2-propanol.

Figura 13. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ sem adição de álcool (branco) e na presença de álcoois na concentração de 0,1 mol L⁻¹ (listados na legenda). Uma ampliação na escala de corrente de (A) é mostrada em (B) para melhor visualizar os voltamogramas de menores densidades de corrente. Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s⁻¹. A resistência (queda ôhmica) foi compensada eletronicamente.

Concluindo, Jin e colaboradores ⁽⁵⁵⁾ sugeriram que a reatividade é afetada pelo número e posição das hidroxilas. Por outro lado, o pK_a também parece ser influenciado pela reatividade, como proposto por Kwon e colaboradores ⁽³²⁾. A Tabela 4 mostra uma comparação numérica entre essas propriedades.

Tabela 4. Corrente de pico para a oxidação dos álcoois (NaOH 1,0 mol.L⁻¹ + álcool 0,1 mol.L⁻¹) e seus respectivos valores de pK_a, quantidade de hidroxilas e pares de hidroxilas vicinais.

Álcool	Corrente de pico	pK _a	Número de OH	Pares de OH vicinais
glicerol	45 mA cm ⁻²	14,15	3	2
propano-1,2-diol	34 mA cm ⁻²	14,9	2	1
propano-1,3-diol	2,1 mA cm ⁻²	15,1	2	0
2-propanol	1,0 mA cm ⁻²	16,5	1	0
1-propanol	0,8 mA cm ⁻²	16,0	1	0

De fato, o pK_a prediz aproximadamente a ordem de reatividade, mas a intensidade dos valores não condiz. O propano-1,2-diol tem um pK_a bem próximo ao do propano-1,3-diol, mas apresenta reatividade (corrente de pico) muito maior. Da mesma maneira, o 1-propanol e o 2-propanol não respeitam a predição

proposta pelo pK_a . Isto indica que a dissociação dos álcoois em alcóxido pode ser uma propriedade importante para a reatividade em meio alcalino, mas não é a única que governa. Assim, a posição e número de hidroxilas também parece ser uma propriedade bastante importante para a reatividade. Ainda mais, a presença de hidroxilas vizinhas parece ser um diferencial na reatividade dos poliálcoois em ouro em meio alcalino.

Figura 14. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ na presença de glicerol em várias concentrações, conforme listadas na legenda (A). Relação entre concentração de glicerol e corrente de pico na varredura positiva (B). Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s⁻¹. A resistência (queda ôhmica) foi compensada eletronicamente.

Com a reatividade do glicerol em meio alcalino bastante alta, efeitos da concentração do mesmo e do eletrólito foram investigados. Na Figura 14 são mostradas medidas de voltametria cíclica com glicerol em diferentes concentrações. Neste caso, na concentração de 1 mmol L⁻¹, os ciclos subsequentes não foram iguais ao primeiro, resultando em correntes menores. Entretanto, após o 3º ciclo a corrente se estabiliza. Devido à baixa concentração de glicerol, isto pode ser devido ao esgotamento de glicerol perto do eletrodo. Esta hipótese está em concordância com o fato deste efeito ser mais pronunciado em velocidades de varredura maiores, e não ocorrer nas medidas de RDE (Seção 4.2). Assim, por convenção, o primeiro ciclo foi considerado neste caso. Uma tendência praticamente linear foi observada da corrente com a concentração (Figura 14), o que indica que a corrente não está sendo limitada

apenas pela atividade do ouro, mas também pela quantidade de espécie eletroativa.

Para investigar o efeito da concentração do eletrólito, medidas com glicerol 1 mmol L⁻¹ foram realizadas em diferentes concentrações de NaOH. A concentração baixa de glicerol foi utilizada para se manter a interface alcalina mesmo em concentrações baixas de NaOH. As medidas são mostradas na Figura 15.

Figura 15. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH em várias concentrações conforme listadas na legenda (A) na presença de glicerol 1 mmol L⁻¹. Relação entre concentração de NaOH e corrente de pico na varredura positiva (B). Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s⁻¹.

Não foi encontrada uma tendência com a concentração de base, mas o máximo de corrente ocorre na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Porém vale ressaltar que isto só ocorre quando o glicerol está pouco concentrado, pois para glicerol 0,1 mol L⁻¹ a corrente foi maior em NaOH 1 mol L⁻¹ do que 0,1 mol L⁻¹ (Figura 11 Figura 15). A dependência da concentração de NaOH, que ainda não está muito clara, será discutida mais adiante, com informações complementares obtidas com os dados de RDE.

Na Figura 16 são mostradas as voltametrias cíclicas obtidas para cada um dos subprodutos de oxidação do glicerol. A voltametria do glicerol foi adicionada para comparação.

Apesar de nenhum produto apresentar densidades de corrente comparáveis ao do Glicerol (40-50 mA cm⁻²), alguns deles apresentaram uma

certa reatividade, enquanto outros se mostraram pouco reativos. A Tabela 5 classifica os resultados obtidos a partir dos ensaios voltamétricos com os subprodutos. Ela também acrescenta informações acerca de medidas realizadas com Eletrodo de Disco Rotatório (RDE).

Figura 16. Voltametria cíclica do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ contendo uma espécie eletroativa (conforme mostrado em cada figura, branco se refere à solução ausente de espécie eletroativa). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹. Todas as espécies se encontram na concentração de 0,1 mol L⁻¹, a menos que esteja indicado na Figura.

Tabela 5. Classificação dos subprodutos de oxidação do glicerol segundo a reatividade em NaOH 1 mol L⁻¹ sobre ouro na faixa de 0,05 a 1,65 V. O comportamento difusional refere-se a mudanças significativas nas correntes com a rotação. *Vale a pena lembrar que 2 produtos foram analisados em concentração 10 vezes menor.

Subproduto	Reatividade	Densidade de corrente máx.	Comportamento difusional	Faixa de oxidação
Glicerol	muito alta	45 mA cm ⁻²	sim	0,8 – 1,4 V
Dihidroxiacetona	alta	12 mA cm ⁻²	sim	1,0 – 1,4 V
Gliceraldeído	alta	14 mA cm ⁻²	não	0,1 – 1,6 V
Glicerato	baixa	1,0 mA cm ⁻²	não	0,8 – 1,6 V
Mesoxalato	alta*	1,8 mA cm ⁻²	sim	0,8 – 1,6 V
β-Hidroxipiruvato	muito alta*	3,8 mA cm ⁻²	sim	0,4 – 1,6 V
Tartronato	baixa	1,0 mA cm ⁻²	não	1,3 – 1,6 V
Oxalato	nula	-	não	-
Formato	nula	-	não	-

Dihidroxiacetona e Gliceraldeído, que são os subprodutos menos oxidados, exibiram densidades de corrente da ordem de 10-15 mA cm⁻² no primeiro ciclo, caindo drasticamente nos ciclos subsequentes e mais ainda após envelhecimento da solução. Isto indica que eles não são estáveis quimicamente em solução alcalina.

Lembrando que o primeiro ciclo foi feito imediatamente após a adição do produto, este é o que deve ser levado em consideração para analisar a rota de oxidação do glicerol. As densidades de corrente que correspondem a cerca de 1/3 do observado para o Glicerol dão um bom indicativo do começo da rota de oxidação. Uma vez que dihidroxiacetona e gliceraldeído sejam produzidos nas proximidades do eletrodo, serão imediatamente oxidados, inclusive, na mesma faixa de potencial que o glicerol. Isto sugere que rota pode passar por eles, mas também não se pode descartar outras vias paralelas mais diretas levando aos demais produtos.

A instabilidade química é uma informação valiosa ao comparar as concentrações de produtos (Seção 4.4) com a carga total nas Cronoamperometrias, uma vez que parte dos produtos detectados podem ser originados com etapas químicas, sem prover elétrons.

O glicerato e o tartronato apresentaram perfis similares, com reatividade muito baixa, quase nula. Estes dados também trazem informações importantes para a rota reacional do glicerol. Uma vez que esses produtos sejam formados, eles devem ser detectados em solução, pois praticamente não continuam a

serem oxidados. Se algum deles não forem detectados por HPLC ou FTIR, então a rota reacional certamente não passa por eles.

O mesoxalato, que teve que ser testado em concentração 10 vezes menor (devido ao limite de solubilidade), apresentou densidades de corrente tão altas quanto dihidroxiacetona e gliceraldeído, se for extrapolado, seriam 18 mA cm^{-2} para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Como as correntes permaneceram no mesmo nível após um *overnight*, se trata de um produto estável quimicamente. Portanto, o mesoxalato pode ser um intermediário na rota de eletro-oxidação do glicerol.

O hidroxipiruvato apresentou uma alta reatividade, considerando que ele está em concentração 10 vezes menor. Extrapolando, suas densidades de corrente seriam comparáveis ao do glicerol, com sobrepotenciais de oxidação ainda menores – *onset* por volta de 0,3 V. Assim como o gliceraldeído e dihidroxiacetona, ele mostrou uma considerável queda nas correntes de oxidação após ciclagens consecutivas e mais ainda após um *overnight*, o que sugere que este produto não é quimicamente estável em solução alcalina. Portanto, infelizmente, o hidroxipiruvato, produto de maior valor econômico na rota de oxidação do glicerol, não pode ser obtido, ao menos em meio alcalino.

Por fim, oxalato e formato apresentaram atividade nula. Assim como tartronato e glicerato, uma vez que a rota passe por eles, eles devem ser detectados.

A princípio, analisando a estrutura química das moléculas estudadas, alguns dos produtos estáveis em condições oxidativas (glicerato, tartronato) vão contra a hipótese da alta reatividade associada com dióis ou polióis (hidroxilas vizinhas). Entretanto, a presença de carboxila pode ser um fator importante na adsorção dessas moléculas. Acredita-se que a adsorção via carboxilato deve impedir a quebra da ligação C-C mesmo com hidroxilas vizinhas.

Ademais, em meio alcalino o grupo carboxila se encontra ionizado, o que favorece a ressonância e confere estabilidade. Neste ponto, o oxalato em meio alcalino apresenta uma dupla ressonância, o que garante a esta molécula uma alta estabilidade, apesar de parecer facilmente oxidável a CO_2 . A dupla ressonância praticamente impede que a ligação C-C seja quebrada. Alguns estudos mostram que é possível oxidá-lo em meio ácido^(58, 59), mas não foram encontrados trabalhos onde oxalato é oxidado em meio alcalino.

4.1.2. Meio Ácido

Apesar de o ouro ser conhecido por uma atividade muito baixa em meio ácido, informações importantes podem ser obtidas na comparação com o meio alcalino. Primeiramente, o ácido sulfúrico foi escolhido como eletrólito, justamente por ser o eletrólito mais tradicional no estudo de eletrocatalise de álcoois em geral. Como foram as primeiras medidas realizadas neste trabalho, o ácido sulfúrico também foi uma ótima escolha para se habituar com o manuseio do sistema, uma vez que resulta em menos empecilhos experimentais que os outros eletrólitos (como problemas com eletrodo de referência, célula eletroquímica, impurezas, etc.).

Entretanto, os ânions do ácido sulfúrico (sulfato e bissulfato) são conhecidos por terem uma considerável força de adsorção no ouro. Para eliminar esta variável, a eletro-oxidação dos álcoois também foi feita em ácido perclórico, visto que o perclorato tem uma força de adsorção bem menor que o bissulfato⁽⁶⁰⁾. As medidas de voltametria cíclica em meio ácido (H_2SO_4 e HClO_4) comparando a oxidação dos álcoois são mostradas na Figura 17.

Figura 17. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (A) e HClO_4 0,1 mol L^{-1} (B) sem adição de álcool (branco) e na presença de álcoois na concentração de 0,1 mol L^{-1} (listados na legenda). Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s^{-1} .

Conforme esperado, em ambos os eletrólitos ácidos, a atividade do ouro para a eletro-oxidação de todos os álcoois foi bem baixa, resultando em densidades de corrente bastante próximas ao branco. Apesar disso, uma diferença pode ser notada entre o ácido sulfúrico e perclórico. De fato, sulfato e/ou bissulfato devem estar inibindo a pouca atividade, abaixando ainda mais as correntes de eletro-oxidação dos álcoois, quando comparadas com as medidas em ácido perclórico. Ademais, Hsiao e colaboradores ⁽⁶¹⁾ estudaram a oxidação de glicose em ouro na presença de diferentes ânions, e encontraram que o perclorato é o que menos inibe a atividade de eletro-oxidação.

Uma vez que as correntes de pico para os diferentes álcoois não apresentaram uma diferença significativa como no meio alcalino, o critério de corrente de pico não pôde ser aplicado para comparar diretamente a reatividade. Para uma comparação mais segura, foram integrados os picos de oxidação na varredura positiva, e obteve-se a seguinte ordem decrescente: glicerol $\approx$ propano-1,2-diol $>$ 2-propanol $>$ 1-propanol $>$ propano-1,3-diol. Assim como no meio alcalino, parece que ainda a presença de OH vicinais é uma propriedade que confere maior reatividade. Entretanto, no meio ácido não há formação de alcóxido, pelo contrário, os álcoois encontram-se protonados. Isso leva a crer que o álcool não é uma espécie reativa como o alcóxido. Como no ouro a adsorção de maneira geral é fraca, os efeitos eletrostáticos se tornam mais importantes. Assim, os álcoois protonados tendem a se repelir do eletrodo de trabalho quanto mais se polariza positivamente a partir do potencial de carga zero (em torno de 0,5 V vs RHE), o que pode dificultar ainda mais a eletro-oxidação. De fato, a superfície do ouro encontra-se rica em perclorato em potenciais positivos ⁽⁶²⁾, restando às moléculas ainda não protonadas apenas o movimento Browniano para garantir sua chegada à superfície do eletrodo.

4.1.3. Meio Neutro

Ainda menos investigado que o meio ácido, a eletro-oxidação de álcoois em ouro em meio neutro conta com poucos trabalhos na literatura, sendo que a

maioria deles se concentra na oxidação de glicose e outros açúcares, visando aplicações biológicas. Alguns trabalhos, entretanto, estudaram a oxidação de glicerol em meio neutro para comparar com os meios ácido e alcalino os produtos formados ^(33, 63). Embora a distribuição de produtos possa fornecer base para propor até mesmo mecanismos de reação, a comparação com outros álcoois pode fornecer aspectos importantes da própria molécula de glicerol. Ademais, o estudo realizado em perclorato de sódio elimina o efeito inibidor de outros ânions comumente utilizados, como sulfato, bissulfato e fosfato. A Figura 18 mostra os perfis voltamétricos de eletro-oxidação dos álcoois de 3 carbonos em perclorato de sódio.

Com base nas cargas de oxidação dos álcoois (Figura 18B), uma tendência bastante diferente dos meios ácido e alcalino é observada. O 2-propanol apresenta a maior reatividade, apesar de não conter hidroxilas vizinhas e ter um alto pK_a . Isto implica que outras propriedades devem estar governando a reatividade no meio neutro. Assim como no meio ácido, não há formação de alcóxido, o que justificaria correntes bem menores que no meio alcalino. Porém, uma diferença crucial do meio ácido é que os álcoois não se encontram protonados, assim não são expelidos da superfície em potenciais elevados, o que faz com que o movimento Browniano seja ainda mais importante. A Tabela 6 mostra as cargas de oxidação em meio neutro e algumas propriedades químicas de cada álcool.

Figura 18. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (A) sem adição de álcool (branco) e na presença de álcoois na concentração de 0,1 mol L⁻¹ (listados na legenda). As cargas integradas na varredura positiva são mostradas em (B). Todas as varreduras foram realizadas a 50 mV s⁻¹.

Tabela 6. Cargas de eletro-oxidação de álcoois de 3 carbonos em ouro em perclorato de sódio (descontada a carga de oxidação do ouro – branco), suas respectivas constantes de dissociação, número e vizinhanças de OH e momentos de dipolo elétrico.

Ácool	Carga de Oxidação	pK _a	Número de OH	Pares de OH vicinais	Momento de dipolo
2-propanol	1,08 mC cm ⁻²	16,5	1	0	1.7 D
glicerol	0,85 mC cm ⁻²	14,15	3	2	3.0 D
1-propanol	0,71 mC cm ⁻²	16,0	1	0	1.7 D
propane-1,2-diol	0,63 mC cm ⁻²	14,9	2	1	3.6 D
propane-1,3-diol	0,49 mC cm ⁻²	15,1	2	0	3.7 D

A ordem de reatividade proposta pelas cargas de eletro-oxidação não estão de acordo com nenhuma propriedade físico-química conhecida. Assim, pelo menos duas propriedades devem estar competindo pela reatividade na mesma ordem de magnitude. O momento de dipolo foi citado porque ele influencia no grau de solvatação dos álcoois. De fato, quanto menor a solvatação, mais livre a molécula se encontra para atravessar a região rica em perclorato (assim como no meio ácido, os arredores da superfície do eletrodo se encontram ricas em perclorato sob potenciais positivos). Além disso, a presença

de OH vizinhos também fornece um incremento na reatividade, assim como nos meios ácido e alcalino.

4.2. Eletrodo de Disco Rotatório

A técnica RDE é raramente empregada na eletro-oxidação de álcoois, pois é sabido que normalmente não há controle difusional. Alguns trabalhos na literatura mostram que mesmo com a aplicação de altas rotações, aumentos muito sutis são observados nas densidades de corrente para a eletro-oxidação de álcoois, como o metanol por exemplo ⁽⁶⁴⁾. Contudo, considerando as altas densidades de corrente exibidas para glicerol e propano-1,2-diol em meio alcalino, as medidas de RDE se fazem necessárias para verificar o efeito da difusão. Primeiramente, todos os álcoois de 3 carbonos foram testados para verificar em que casos a corrente aumenta com a rotação. As medidas realizadas a 10 mV s^{-1} são mostradas na Figura 19.

Figura 19. Voltamogramas do 1^o ciclo do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ em várias velocidades de rotação e na presença de diferentes álcoois a 0,1 mol L⁻¹. A faixa de potencial que contém correntes desprezíveis foi omitida. A resistência da solução foi compensada eletronicamente. Todas as varreduras foram realizadas a 10 mV s⁻¹. Na última figura são mostradas as correntes limite nas diferentes rotações para cada álcool.

Para confirmar que a presença de hidroxilas vicinais é uma propriedade importante para fornecer altas correntes de eletro-oxidação em ouro em meio alcalino, outras moléculas foram testadas. Na Figura 20 são mostradas medidas de RDE com sorbitol e glicose, moléculas ricas em hidroxilas vicinais.

Figura 20. Voltamogramas do 1º ciclo do ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ em várias velocidades de rotação e na presença glicose (A) e sorbitol (B), ambos a 0,1 mol L⁻¹. Todas as varreduras foram realizadas a 10 mV s⁻¹.

Como pode ser observado nos voltamogramas da Figura 19, o glicerol e o propano-1,2-diol apresentaram um apreciável aumento na corrente com a rotação, o que indica um controle difusional. Para os álcoois de cadeia maior (Figura 20), a rotação aumentou bastante a corrente para a glicose, mas pouco contribuiu para o sorbitol. Apesar disto, ambos apresentaram densidades de corrente bastante elevadas, comparáveis à do propano-1,2-diol, reforçando a importância das hidroxilas vicinais para uma alta densidade corrente sobre ouro em meio alcalino. Ademais, a glicose apresentou um baixo potencial de início da oxidação (*onset*), uma propriedade que a torna interessante para aplicação em células a combustível.

Um comportamento anômalo é a diminuição da corrente com o aumento da rotação, verificado para todos os álcoois (gráfico na Figura 19) a 10 mV s⁻¹, exceto para o glicerol. Apesar da corrente ter praticamente dobrado de valor para o propano-1,2-diol, após rotação do eletrodo (podendo indicar um controle misto), apenas o glicerol apresentou um comportamento típico de controle puramente difusional, com correntes crescentes com a velocidade de rotação. Portanto, foram realizadas medidas com glicerol numa velocidade de varredura

menor, a 5 mV s^{-1} buscando um comportamento de Levich (dependência linear entre a corrente limite com a raiz quadrada da velocidade de rotação), que permitiria calcular um número médio de elétrons transferidos por molécula oxidada (Figura 21).

Figura 21. Valores de corrente limite do ouro em NaOH 1 mol L^{-1} para diferentes concentrações de glicerol e diferentes velocidades de rotação a 5 mV s^{-1} (A) e a 50 mV s^{-1} (B). A corrente foi normalizada por área geométrica e por concentração de glicerol.

Nenhuma tendência linear foi encontrada na velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , pelo contrário, diminuições na corrente com o aumento da velocidade de rotação foram observadas (Figura 21A), assim como ocorreu para os outros álcoois a 10 mV s^{-1} . Este comportamento incomum levou à hipótese de que um aumento na rotação do eletrodo poderia estar expulsando os intermediários de oxidação (visto que a adsorção no ouro é fraca) da camada difusional sobre a superfície do eletrodo, o que diminui o número de elétrons, explicando a diminuição na corrente. Para verificar, uma nova série de medidas de RDE com glicerol foi realizada em uma velocidade de varredura maior, pois assim os intermediários seriam oxidados rapidamente, antes de serem expelidos da camada difusional pela rotação. Os resultados obtidos a 50 mV s^{-1} são mostrados na Figura 21B.

As medidas de RDE a 50 mV s^{-1} confirmaram a hipótese de que deve estar acontecendo a expulsão dos intermediários em altas rotações, quando a

velocidade de varredura é de 5 mV s^{-1} . A eletro-oxidação de glicerol finalmente seguiu uma tendência linear em todas as concentrações de glicerol, em 50 mV s^{-1} , e parece resultar praticamente no mesmo número de elétrons, visto que as inclinações (Figura 21B) são praticamente iguais. Esta é uma tendência diferente daquela encontrada para sistemas mais tradicionais, como etanol em platina, onde baixas concentrações do álcool levam a uma maior eficiência ⁽⁶⁵⁾.

Experimentos similares foram feitos com outros álcoois ricos em OH vizinhos. Na Figura 22 são mostrados resultados obtidos com RDE para eritritol, glicose e etilenoglicol.

Figura 22. Valores de corrente limite do ouro em $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes álcoois em várias concentrações. São mostrados dados obtidos com etilenoglicol (A) eritritol (B) e glicose. A corrente foi normalizada por área geométrica e por concentração de glicerol. Todas as medidas foram feitas a 50 mV s^{-1} .

Um comportamento totalmente anômalo foi observado para o etilenoglicol, se caracterizando por uma diminuição da corrente com o aumento da velocidade de rotação. Não foi encontrada ainda uma explicação concisa, contudo, o fato está de acordo com a hipótese de expulsão dos intermediários em altas rotações. O eritritol parece seguir uma tendência mais parecida com a do glicerol,

enquanto que a glicose segue uma tendência clássica de diminuição da eficiência com o aumento da concentração do eletroativo.

Para cada concentração de álcool, uma regressão linear foi feita e o número de elétrons foi calculado pela equação de Levich. O valor do coeficiente de difusão do glicerol utilizado foi de $1,06 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁽⁶⁶⁾ e a viscosidade da solução igual a $0,0118 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁽⁶⁷⁾, desprezando as variações ocasionadas pela adição de glicerol. Os dados são mostrados na

Tabela 7.

Tabela 7. Número de elétrons estimado pela Equação de Levich para diversas concentrações de álcoois eletrooxidados sobre ouro em NaOH 1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹. Em um caso, o cálculo foi feito considerando toda a concentração de álcool adicionada como espécie ativa e em outro caso, foi considerado apenas a parte que se dissocia na forma de alcóxido. Também é mostrado o coeficiente de ajuste da regressão linear (R²).

Conc./ mmol L ⁻¹	R ²	n(e ⁻) / álcool	n(e ⁻) / alcóxido	Conc./ mmol L ⁻¹	R ²	n(e ⁻) / álcool	n(e ⁻) / alcóxido
Glicerol				Eritritol			
1	0,997	2,6	6,4	1	0,993	4,0	7,2
5	0,998	2,6	6,3	5	0,994	3,8	6,8
10	0,998	2,7	6,6	10	0,993	3,8	6,8
50	0,999	2,7	6,6	50	0,989	3,1	5,6
100	0,996	2,7	6,4	100	0,914	3,2	5,7
Etilenoglicol				Glicose			
1	--	--	--	1	0,998	6,2	15,0
5	--	--	--	5	0,997	2,4	5,8
10	0,949	-0,1	-0,8	10	0,959	2,8	6,7
50	0,989	-0,1	-0,6	50	0,859	1,9	4,5
100	0,926	-0,1	-0,7	100	0,730	1,5	3,5

Há duas maneiras de calcular o número médio de elétrons envolvido na reação. Se todo o glicerol adicionado for considerado como espécie ativa, o número de elétrons fica entre 2 e 3, o que é compatível com o mecanismo proposto na literatura, levando à formação majoritária de glicerato ⁽³³⁾, produto que fornece 4 elétrons por molécula de glicerol. A outra possibilidade é considerar que apenas o alcóxido é a espécie ativa. Em pH = 14, cerca de 41% do glicerol está dissociado, levando o número de elétrons para um valor entre 6 e 7. Entretanto, extrapolando esta consideração para menores concentrações de base, uma discrepância é encontrada no número de elétrons por molécula oxidada. Medidas de RDE em diferentes concentrações de base foram

realizadas com diferentes álcoois a 1 mmol L⁻¹ e 50 mV s⁻¹. Os dados foram ajustados com a Equação de Levich e são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Número de elétrons estimado pela Equação de Levich para eletro-oxidação de vários álcoois 1 mmol L⁻¹ sobre ouro a 50 mV s⁻¹ em diversas concentrações de NaOH. O cálculo foi feito ora considerando toda o álcool adicionado como espécie ativa e ora considerando apenas a parte que se dissocia na forma de alcóxido. Também é mostrado o coeficiente de ajuste da regressão linear (R²), a viscosidade da solução foi calculada da literatura ⁽⁶⁷⁾, bem como o pH da solução e, o grau de dissociação do glicerol (α).

Concentração de NaOH / mol L ⁻¹	R ²	Viscosidade / cm ² s ⁻¹	pH	α	n(e ⁻) / álcool	n(e ⁻) / alcóxido
Glicerol						
0,001	0,844	0,009	11	0,001	0,9	1318
0,01	0,996	0,009	12	0,007	3,6	514
0,1	0,998	0,0104	13	0,066	2,7	41
0,5	0,999	0,011	13,7	0,261	2,5	9,5
1	0,997	0,0118	14	0,414	2,7	6,4
2	0,998	0,014	14,3	0,586	1,9	3,2
Eritritol						
0,001	0,993	0,009	11	0,001	2,2	1744
0,01	0,998	0,009	12	0,012	5,3	424
0,1	0,999	0,0104	13	0,112	5,6	50
0,5	0,997	0,011	13,7	0,386	4,9	13
1	0,995	0,0118	14	0,557	4,2	7,6
Glicose						
0,001	0,982	0,009	11	0,050	2,5	50
0,01	0,998	0,009	12	0,344	6,0	17
0,1	1,000	0,0104	13	0,840	6,1	7,2
0,5	0,998	0,011	13,7	0,963	4,5	4,7
1	0,996	0,0118	14	0,981	3,1	3,2

Mesmo com um bom ajuste das curvas (valores de R² próximos de 1), se a espécie ativa for considerada o alcóxido, mais de 500 elétrons por molécula seriam necessários para fornecer as correntes de oxidação de glicerol em pH = 12. Realmente, nessa condição, a quantidade de alcóxido é muito pequena (apenas 0,7% do glicerol se dissocia), mas as densidades de corrente continuam na mesma magnitude dos pH's mais elevados. Assim, fica claro que o alcóxido não é a única espécie ativa, pois simplesmente não há concentração suficiente deste no seio da solução (*bulk*) para fornecer as densidades de corrente observadas em pH < 14. Os experimentos com os outros álcoois confirmam a constatação. Infelizmente, este é um fato que deixa sem explicação a alta atividade do ouro no meio alcalino.

Apesar da Equação de Levich levar em conta que apenas uma etapa acontece, pela multiplicidade de elétrons envolvidos, o que sabidamente não é verdade, aqui ela pode ser seguramente utilizada para mostrar o caso limite de corrente limitada por difusão, além de fornecer uma comparação entre as diferentes condições estudadas. De fato, por mais que o modelo seja apenas uma aproximação da realidade, a discrepância vista em pH mais baixo não pode ser atribuída a erro de aproximação, visto que as aproximações poderiam diminuir o número médio de elétrons, mas jamais aumentariam em cerca de 100 vezes. Outra informação segura, comparando as condições estudadas entre si, é que o número de elétrons total da reação não mudou com a concentração de glicerol, e diminuiu um pouco com a concentração de base. Outra informação também importante fornecida pelas medidas de RDE é que a oxidação passa por intermediários que estão desorvidos ou fracamente adsorvidos na superfície do eletrodo, podendo ser removidos por uma convecção artificial. Esta seria uma maneira eficiente de direcionar a seletividade da eletro-oxidação de álcoois em geral sobre ouro.

4.3. Espectroscopia de Infravermelho *in situ*

Como apenas no meio alcalino o ouro apresentou alta atividade, este foi mais investigado por FTIR *in situ*, visto que é necessária uma concentração apreciável da espécie para que ela seja detectada. Por outro lado, a eletro-oxidação de glicerol em meio ácido foi investigada por FTIR *in situ*, mas não foram encontrados sinais relativos à formação de intermediários. Ademais, na literatura são encontradas medidas espectroeletroquímicas de oxidação de glicerol em H_2SO_4 sobre ouro ⁽³¹⁾, resultando em espectros muito parecidos com o branco (ausência de glicerol), exceto pela presença da banda de CO_2 . Da mesma maneira, as medidas de oxidação de glicerol em HClO_4 resultaram em um espectro muito parecido com o HClO_4 sem glicerol ⁽⁶²⁾ se diferindo apenas pela banda de CO_2 , conforme mostrado na Figura 23. A banda localizada em 1100 cm^{-1} é atribuído ao perclorato e em 2343 cm^{-1} ao CO_2 .

Figura 23. Espectros FTIR *in situ* obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Assim, a informação mais importante que as medidas espectroeletroquímicas forneceram em meio ácido é que o pouco de glicerol que é oxidado vai a CO_2 , fato que reforça a hipótese de que o problema nesse meio é a chegada de álcool à superfície do eletrodo, pois encontra-se bloqueada.

Visto que o meio alcalino foi bem mais ativo, as medidas foram realizadas com o glicerol e também com os demais álcoois de 3 carbonos. Primeiramente elas foram realizadas com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + álcool $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, resultando nos perfis mostrados nas Figuras 24 a 28.

Figura 24. Espectros FTIR *in situ* obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 25. Espectros FTIR *in situ* obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e propano-1,2-diol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 26. Espectros FTIR *in situ* obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e propano-1,3-diol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 27. Espectros FTIR *in situ* obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 2-propanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 28. Espectros FTIR *in situ* obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 1-propanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A observação mais intrigante é que em alguns álcoois (glicerol, propano-1,2-diol e propano-1,3-diol), observa-se claramente a presença de CO_2 (banda em 2343 cm^{-1}). Considerando que em meio alcalino o CO_2 prontamente se converte em carbonato, há um forte indício de que a interface eletrodo-solução esteja com um pH mais baixo que o da solução, devido ao consumo de OH^- provocado pela formação de produtos ácidos. Para atribuir as demais bandas observadas, foram feitos espectros de soluções-padrão (também em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) dos possíveis produtos formados em cada caso, conforme mostrado na Figura 29.

Figura 29. Espectros padrão de FTIR obtidos em um prisma ATR de ZnSe em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. São mostrados os álcoois de 3 carbonos e seus possíveis subprodutos de oxidação, nas regiões entre 1800 e 1000 cm⁻¹ com as bandas mais intensas indicados na figura.

Comparando, de maneira geral, todos os espectros FTIR obtidos durante a eletro-oxidação de álcoois sobre ouro com os normalmente obtidos sobre platina (42, 43, 65, 68), algumas características importantes devem ser notadas. Uma delas é a ausência de bandas entre 0,1 e 0,6 V, região onde não há corrente faradaica (na platina normalmente são observadas bandas referentes a etapas de adsorção), indicando que não há uma pré-adsorção antes do início da oxidação dos álcoois. Outra característica notável é a ausência de banda de CO (2060 e 1850 cm⁻¹) em todos os álcoois estudados. Por último, sempre ocorrem

as mesmas bandas durante toda a varredura – não ocorre o desaparecimento de alguma banda e/ou surgimento de uma nova, são sempre as mesmas, apenas ficando cada vez mais intensas, indicando que não há uma grande mudança no mecanismo da reação com o potencial. Isto está de acordo com a proposição de que, devido ao alto sobrepotencial, o ouro leva a produtos mais oxidados diretamente (geralmente carboxilatos), enquanto que na platina a reação começa em sobrepotenciais menores, favorecendo a formação de produtos menos oxidados (geralmente CO e aldeídos) ⁽³²⁾. Aliadas ao comportamento de diminuição da corrente com a rotação (Dados de RDE, Seção 4.2), estas observações indicam uma importante característica peculiar do eletrodo de ouro em eletrocatalise de moléculas orgânicas em geral: os mecanismos não estão baseados em etapas de pré-adsorção como na platina, sobre o ouro não há adsorção da espécie eletroativa, ou ela é muito fraca e bem menos importante para o mecanismo.

Observando o espectro do glicerol (Figura 24), por comparação com os padrões (Figura 29), seria possível afirmar que não há uma concentração apreciável de glicerato (ausência da banda aguda em $\sim 1418\text{ cm}^{-1}$), até então proposto como produto majoritário ⁽³³⁾. Ao invés disso, o espectro indica que, além de CO_2 , há formação de oxalato (banda aguda em 1310 cm^{-1}). Entretanto, é muito importante ressaltar que como a interface está acidificada, os padrões, feitos em meio alcalino, não permitem fazer uma comparação segura.

O espectro do propano-1,2-diol (Figura 25), quando comparado com os padrões (Figura 29), indica formação de hidroxiacetona (1722 cm^{-1}), acetato (1415 cm^{-1} e 1560 cm^{-1}) e carbonato (1361 cm^{-1}). A presença de carbonato e CO_2 ao mesmo tempo, indica que a interface não foi totalmente acidificada nesse caso.

Para o propano-1,3-diol não há produtos de oxidação disponíveis comercialmente (como 3-hidroxiopropanal e 3-hidroxiopropanoato), contudo, as bandas em 1556 cm^{-1} , 1409 cm^{-1} e 1316 cm^{-1} (Figura 26) indicam a formação de um ácido carboxílico, que provavelmente é o 3-hidroxiopropanoato, visto que os ácidos carboxílicos com menos de 3 carbonos não encontram bandas correspondentes no espectro de eletro-oxidação do propano-1,3-diol.

O 2-propanol (Figura 27) apresentou bandas características da acetona, contudo, a banda pronunciada em 1240 cm^{-1} não corresponde a nenhum dos padrões analisados. Como a região entre 1550 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} não apresentou bandas, não pode ser de um carboxilato. Também não há indícios de formação de produtos insaturados. Por fim, esta banda se encontra na região característica da ligação C-O, então é possível que seja originado de algum composto formado pela acetona e/ou isopropanol em meio alcalino.

A eletro-oxidação do 1-propanol (Figura 28) resultou em um espectro muito similar ao do ácido propanóico, indicando que este é oxidado diretamente, pois não há bandas referentes ao propionaldeído em nenhum potencial.

Devido à diminuição de pH da interface (exceto para o 1-propanol e 2-propanol), as medidas espectroeletroquímicas foram repetidas com uma maior concentração de base (1 mol L^{-1}), a fim de tentar manter as proximidades do eletrodo alcalina. Os conjuntos de espectros obtidos com NaOH 1 mol L^{-1} são mostrados nas Figuras 30, 31 e 32.

Figura 30. Espectros FTIR *in situ* obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de NaOH 1 mol L^{-1} e glicerol $0,1\text{ mol L}^{-1}$.

Figura 31. Espectros FTIR *in situ* obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de NaOH 1 mol L^{-1} e propano-1,2-diol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 32. Espectros FTIR *in situ* obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de NaOH 1 mol L^{-1} e propano-1,3-diol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

De fato, mesmo apesar das correntes ainda maiores com a base mais concentrada, a banda referente ao CO_2 não foi mais observada. Diferenças foram encontradas nos espectros de eletro-oxidação de glicerol e propano-1,2-diol. Por outro lado, não foram observadas diferenças no conjunto de espectros do propano-1,3-diol em ambas concentrações de base. Portanto, acredita-se que o aumento na concentração de NaOH foi suficiente para impedir a neutralização da interface que estava ocorrendo na oxidação de glicerol e propano-1,2-diol.

Como a reatividade do propano-1,3-diol foi mais baixa, acredita-se que este não tenha gerado produtos em concentração suficiente para neutralizar a interface, o que não resultou em diferenças nos conjuntos de espectros. Assim, a oxidação em dos álcoois em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ provavelmente leva a uma mistura de mecanismos (alcalino, neutro e/ou ácido). Este fato levou o trabalho a ser focado em uma maior concentração de base (NaOH 1 mol L^{-1}), visando estudar o mecanismo em meio alcalino separado do meio ácido/neutro.

Os espectros da eletro-oxidação do glicerol (Figura 30), agora realmente em meio alcalino, pode-se observar bandas em 1350 e 1310 cm^{-1} , atribuídas a glicolato e oxalato, respectivamente, segundo alguns autores ^(36, 69). Entretanto, comparando com os padrões aqui obtidos (Figura 29), a banda de 1310 cm^{-1} realmente se encaixa com o oxalato, mas a banda em 1350 cm^{-1} pode, na verdade, ser atribuída ao formato, apresentando ainda uma dupla característica em 1382 cm^{-1} . O glicolato apresenta uma banda mais intensa em 1075 cm^{-1} , mas não podemos descartar sua presença, pois as bandas negativas de consumo de glicerol podem estar mascarando essa região. Vale a pena ressaltar que o formato foi detectado até mesmo em potenciais baixos ($0,7 \text{ V}$). Uma outra banda que pode ser seguramente atribuída é a de carbonato (1385 cm^{-1}), que acaba interferindo no duplete característico do formato.

Em baixos potenciais ($0,8$ e $0,9 \text{ V}$) também é possível observar um pequeno pico correspondente à carbonila, em torno de 1720 cm^{-1} . Em potenciais mais elevados, o pico pode estar sendo suprimido pela larga e intensa banda de carboxilatos em torno de 1600 cm^{-1} . Dentre os produtos considerados, o que se encaixa com esta banda é o tartronato (1725 cm^{-1}). Como a banda de carboxilatos (1578 cm^{-1}) também está ombreada (pouco simétrico), carboxilatos diferentes devem estar sendo formados. Contudo, não há bandas associadas ao

glicerato (1317 cm^{-1}), mesoxalato (1334 cm^{-1}) e glioxilato (1080 cm^{-1}), o que indica que eles não estão presentes ou se encontram numa concentração muito baixa, ou ainda, que suas respectivas bandas estão sobrepostas pela alta intensidade das outras que foram detectadas.

De maneira geral, o conjunto de espectros de eletro-oxidação do glicerol permite afirmar que há uma alta taxa de quebra das ligações C-C, devido aos produtos com 1 e 2 carbonos detectados.

Comparando os espectros da eletro-oxidação do propano-1,2-diol (Figura 31) com os padrões (Figura 29), pode-se observar a formação de carbonato (em torno de 1390 cm^{-1}). A intensa banda em 1414 cm^{-1} sugere a formação de acetato, ao passo que bandas convoluídas em 1352 cm^{-1} e 1387 cm^{-1} indicam a formação de formato. O lactato, que seria um forte candidato a produto majoritário, apresentou um espectro *ex situ* muito difuso, com muitos picos pouco intensos, que podem ter sido sobrepostos pelos outros detectados. Pela ausência de bandas, são descartados hidroxiacetona (1720 cm^{-1}), piruvato (1705 cm^{-1}), malonato (1715 cm^{-1}) e glioxilato (1080 cm^{-1}) como produtos majoritários, ou pelo menos em alta concentração. Assim como para o glicerol, os espectros de eletro-oxidação do propano-1,2-diol também indicam uma alta taxa de quebra das ligações C-C, levando à formação majoritária de carbonato, formato e acetato.

O espectro do propano-1,3-diol em NaOH 1 mol L^{-1} (Figura 32) é praticamente o mesmo que em NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (Figura 26), resultando principalmente em um carboxilato de 3 carbonos, fato que indica que não ocorreu (majoritariamente) a quebra das ligações C-C. Contudo, um pouco de CO_2 foi detectado no conjunto com NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$, o que indica que pode ocorrer, minoritariamente, uma oxidação mais completa.

Com as informações obtidas aqui, pode-se refinar as rotas de eletro-oxidação para os álcoois menos reativos: propano-1,3-diol, 1-propanol e 2-propanol. Elas são mostradas nas Figuras 34, 34 e 35.

Figura 33. Rotas remanescentes de eletro-oxidação do propano-1,3-diol sobre ouro em meio alcalino após análise dos dados obtidos neste trabalho.

Figura 34. Rotas remanescentes de eletro-oxidação do 1-propanol sobre ouro em meio alcalino após análise dos dados obtidos neste trabalho.

Figura 35. Rota remanescente de eletro-oxidação do 2-propanol sobre ouro em meio alcalino após análise dos dados obtidos neste trabalho.

Por fim, os álcoois que apresentaram maiores correntes de oxidação (glicerol e propano-1,2-diol), além de possuírem hidroxilas vicinais, apresentam produtos de 1 e 2 carbonos nos espectros de FTIR. Este fato confirma que hidroxila vicinal é uma propriedade que favorece quebra da ligação C–C, rendendo maiores densidades de corrente pelo maior número de elétrons gerados pela oxidação mais completa. Ademais, esta oxidação ocorre em etapas separadas, gerando intermediários que podem até ser removidos da superfície do eletrodo, como mostrado nas medidas de RDE (Seção 4.2).

A fim de estudar o efeito do pH na seletividade da reação de eletro-oxidação de glicerol, alguns testes de FTIR *in situ* foram feitos com baixa concentração de glicerol – 1 mmol L⁻¹ – e em diferentes concentrações de NaOH. A baixa concentração de glicerol foi utilizada para evitar a acidificação da

interface, que poderia comprometer a atribuição das bandas de FTIR. Na Figura 36 são mostrados os espectros obtidos em diferentes concentrações de NaOH.

Figura 36. Espectros FTIR *in situ* obtidos da reflexão de um eletrodo de ouro durante uma varredura linear positiva a 2 mV s^{-1} em solução de NaOH (concentração indicada na Figura) e glicerol 1 mmol L^{-1} . A força iônica da solução foi ajustada, quando necessário, para $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de NaClO_4 . No canto inferior direito é mostrada uma tabela com as principais bandas detectadas.

Nos conjuntos de espectros mostrados na Figura 36 é possível notar bandas associadas a produtos de oxidação de glicerol apenas nas concentrações de 50 e 100 mmol L^{-1} de NaOH. Na concentração de 10 mmol L^{-1}

¹ foram detectadas somente bandas de adsorção de perclorato (1106 cm^{-1}), de formação de CO_2 (2343 cm^{-1}) e uma banda negativa em 1664 cm^{-1} . Como a banda é negativa, sugere consumo/dessorção de alguma espécie. Sabendo que a adsorção de perclorato ocorre vigorosamente, H_2O e/ou OH^- devem estar perdendo a disputa para o ânion.

O esforço para evitar a banda de CO_2 (devido à acidificação da interface) não foi totalmente bem sucedido. Neste caso, somente a concentração de $\text{NaOH} = 100\text{ mmol L}^{-1}$, 100 vezes mais concentrado que o glicerol, foi que realmente garantiu a interface alcalina. Contudo, no conjunto de espectros a 50 mmol L^{-1} ainda são observadas as bandas correspondentes aos produtos de oxidação do glicerol em meio alcalino. Portanto a neutralização da interface não comprometeu a atribuição de produtos nesse caso.

As atribuições das bandas foram feitas com auxílio dos espectros-padrão (Figura 29). Em ambas concentrações de NaOH , 50 e 100 mmol L^{-1} , foi detectada a produção de formato, com um dublete em 1350 cm^{-1} e 1382 cm^{-1} , com perfil distorcido pela presença de carbonato (1390 cm^{-1}). Foi detectado também a presença de oxalato, com uma banda fina em 1310 cm^{-1} . Por fim, as bandas em 1580 e 1650 cm^{-1} indicam uma mistura de carboxilatos, contudo, pela ausência de bandas são descartados hidroxiacetona (1720 cm^{-1}), piruvato (1705 cm^{-1}), malonato (1715 cm^{-1}) e glioxilato (1080 cm^{-1}) como produtos majoritários, ou pelo menos em alta concentração. Assim, as atribuições ficaram muito similares àquelas observadas em alta concentração de glicerol ($0,1\text{ mol L}^{-1}$). Isto sugere que as vias reacionais não mudam consideravelmente com as concentrações de base e de glicerol. Entretanto, não se pode ainda descartar o favorecimento de alguma via em termos quantitativos.

Para melhor avaliar a seletividade da reação com a concentração de OH^- as intensidades das bandas detectadas foram mensuradas, conforme mostrado na tabela da Figura 36. Apesar de ambas as concentrações de NaOH resultarem na mesma densidade de corrente, há uma forte evidência de que a seletividade da reação é diferente. A banda localizada em 1580 cm^{-1} muda seu formato (ombro), o que mostra que proporções diferentes de carboxilatos produzidos nas diferentes concentrações de NaOH . Para o formato puro em solução alcalina (Figura 29), a relação entre as bandas 1350 cm^{-1} e 1382 cm^{-1} é de 1:1,6. À

medida que carbonato é formado, a banda em 1382 cm^{-1} cresce, pois o carbonato ocorre em 1390 cm^{-1} . Para NaOH 50 mmol L^{-1} a proporção entre as bandas de formato é 1:1, e para 100 mmol L^{-1} é 1:0,75. Portanto, o carbonato está presente em ambas as concentrações de NaOH, porém mais carbonato e/ou menos formato está sendo produzido na concentração de 100 mmol L^{-1} de NaOH.

A relação entre a banda de oxalato em 1308 cm^{-1} e formato em 1350 cm^{-1} é 1:0,94 para NaOH 50 mmol L^{-1} e 1:1,6 para NaOH 100 mmol L^{-1} , o que mostra que o oxalato está sendo favorecido com o aumento da concentração de OH^- . Sabendo que carbonato e oxalato são mais oxidados que formato, o aumento na concentração de NaOH parece estar favorecendo a formação de produtos mais oxidados, mesmo que isto não se reflita nas densidades de corrente.

Os dados de RDE (Tabela 8) mostram uma mudança no número de elétrons por molécula de glicerol oxidada com o pH. Isto confirma que podem estar ocorrendo mudanças, mesmo que sutis, na seletividade dos produtos.

4.4. Análise da Distribuição de Produtos por HPLC

Primeiramente, a solução proveniente de uma eletrólise de 4h com glicerol a $1,0\text{ V}$ foi analisada. Seus cromatogramas resultantes são mostrados na Figura 37. Para assegurar uma boa separação da mistura, a análise foi repetida com metade do fluxo inicialmente programado de $0,6\text{ mL min}^{-1}$. Foi observado que a $0,3\text{ mL min}^{-1}$ (Figura 37B) não houve uma separação adicional, portanto, o fluxo foi mantido em $0,6\text{ mL min}^{-1}$ para as demais análises. Foram observados 4 picos principais, sendo localizados os seguintes tempos de retenção (a $0,6\text{ mL min}^{-1}$): 6,8 min; 11,1 min; 12,8 min e 14,3 min. Também foi detectado um pequeno pico em 8,1 min mas que não se encontra bem separado do primeiro pico, mesmo com a análise em menor fluxo, onde os tempos de retenção (T_R) dobram.

Figura 37. Cromatogramas de uma solução proveniente de uma eletrólise com glicerol 0,1 mol L⁻¹ em NaOH 1 mol L⁻¹ com um eletrodo de ouro a 1,0 V por 4 h. Foram feitas em dois fluxos diferentes: 0,6 mL min⁻¹ (A) e 0,3 mL min⁻¹ (B).

A fim de atribuir os produtos para cada pico detectado, análises de amostras padrão foram realizadas. Elas são mostradas na Figura 38. A partir dos cromatogramas das amostras pode-se constatar que alguns dos subprodutos não poderão ser quantificados. O gliceraldeído não apresentou picos no detector UV, e apesar de ter apresentado pico no detector RID (não mostrado aqui), ele coincide com o tempo de retenção obtido para o glicerato. O carbonato, oxalato e mesoxalato não podem ser quantificados uma vez que seus picos coincidem com o do eletrólito (NaOH). Além disso, o carbonato pode ser prontamente decomposto em CO₂ e H₂O ao ser neutralizado no contato com o eluente ácido. Contudo, concentrações consideráveis de Oxalato e Carbonato foram previamente detectados por Espectroscopia *in situ* FTIR (Seção 4.3).

Figura 38. Cromatogramas de uma solução aquosa 10 mmol L⁻¹ de cada um dos subprodutos de oxidação do glicerol. O cromatograma de NaOH 1 mol L⁻¹ (eletrólito) foi adicionado para comparação. À direita é apresentada uma tabela com os tempos de retenção dos picos detectados para cada amostra.

Comparando os picos detectados na solução de eletrólise com os das soluções padrão, pode-se constatar que o primeiro pico (em 6,8 min) se refere ao eletrólito, NaOH, que está presente em grande concentração (cerca de 1 mol L⁻¹). O segundo pico em 8,0 min pode ser atribuído ao tartronato. Visto que o tartronato tem a maior absorção no UV dentre os subprodutos analisados, é seguro afirmar que ele se encontra em uma concentração muito baixa. O terceiro pico, detectado em 11,1 min, foi atribuído ao glicerato; o quarto pico em 12,8 min ao glicolato e o último pico em 14,3 min ao formato.

Por fim, três produtos tiveram condições de serem quantificados: Glicerato, Glicolato e Formato. O Tartronato, apesar de ser detectado, não teve uma boa separação e intensidade de pico para ser quantificado. O Glicerol, reagente das eletrólises não pôde ser quantificado com precisão. Apesar de ter sido detectado pelo RID, apresentou um pico largo (devido à elevada concentração) que sobrepõe os demais produtos.

Para quantificar os produtos detectados foram levantadas curvas de calibração, em diferentes concentrações de glicerato, glicolato e formato. Elas são mostradas na Figura 39.

Figura 39. Curvas de Calibração levantadas para cada um dos produtos a serem quantificados: Glicerato (A), Glicolato (B) e Formato (C).

Após uma regressão linear das curvas de calibração, a equação da reta foi utilizada para determinar as concentrações dos produtos. Na Figura 40 são mostradas as Curvas de Concentração obtidas para as eletrólises a 0,9 e 1,0 V. Os mesmos produtos detectados na eletrólise a 1,0 V foram observados em 0,9 V. A 0,8 V, traços dos mesmos produtos foram vistos, mas o sinal não tinha resolução suficiente para quantificação. Em ambos os potenciais, as concentrações dos produtos detectados por HPLC se mantiveram praticamente a mesma: cerca de 0,3 mM de glicerato, 6 mM de glicolato e 0,7 mM de formato ao fim da eletrólise. A princípio, os resultados discordam dos dados obtidos com FTIR *in situ*, onde glicerato e glicolato não foram detectados. Contudo, vale a pena lembrar que as medidas de HPLC não estavam capacitadas a detectar e quantificar oxalato e carbonato, ambos detectados em grande concentração no FTIR. Possivelmente, os sinais de glicerato e glicolato foram suprimidos pela grande concentração dos outros produtos.

Figura 40. Distribuição de produtos detectados por HPLC após uma eletrólise em NaOH 1 mol L⁻¹ + glicerol 0,1 mol L⁻¹ com eletrodo de ouro. À esquerda são mostrados os resultados para a eletrólise a 0,9 V e à direita a 1,0 V.

Observou-se mesma distribuição de produtos em ambos os programas de potencial, que está de acordo com os resultados de FTIR e estudos similares propostos na literatura, sob o argumento de que sobre ouro não ocorre alteração no mecanismo conforme a região de potencial. Entretanto, a distribuição total de produtos ao fim das eletrólises certamente não é a mesma. A partir das Cronoamperometrias foi possível obter a carga total e a quantidade de elétrons gerada em cada eletrólise. Foi determinado que para 1,0 V a quantidade de elétrons foi cerca de 30 mM, notavelmente superior aos 19 mM gerados pela eletrólise a 0,9 V. Assim, a corrente excedente deve ser atribuída aos produtos não detectados, como carbonato e oxalato.

Outro fato importante a ser notado é que apesar da eletrólise ter durado 4h, após 30 min o perfil de concentrações permanece praticamente estagnado, e as correntes na Cronoamperometria caem para próximo de zero. O fim precoce da reação a partir de 30 minutos é um comportamento inesperado, considerando

que a solução estava sendo agitada, que os potenciais aplicados não oxidam o eletrodo de trabalho e que pouco reagente (Glicerol) foi consumido. Neste ponto, as concentrações dos produtos apenas variam de maneira oscilatória, perfil que poderia ser atribuído ao fenômeno do *envenenamento*. Apesar de não haver formação de CO sobre o ouro e este não ser um veneno catalítico para o mesmo, outro(s) produto(s) podem estar inibindo a reação. Este seria um tema interessante para ser estudado futuramente.

A fim de refinar a rota reacional de oxidação do glicerol (Figura 6), os dados obtidos pelas medidas eletroquímicas de oxidação dos subprodutos (Figura 16) fornecem informações complementares àquelas obtidas pelas análises de HPLC. O glicerato, detectado como produto majoritário, possui uma via reacional onde é obtido a partir do gliceraldeído e depois continua a ser oxidado gerando vários outros produtos. Contudo, o mesmo não é reativo, portanto, os outros produtos mais oxidados (glicolato, formato, oxalato e carbonato) certamente provêm de uma rota de oxidação mais direta. Caminhos passando por mesoxalato e hidroxipiruvato são plausíveis, uma vez que estes apresentaram uma alta reatividade.

Da mesma maneira que foi feita para o glicerato, as vias reacionais que passam por tartronato podem ser descartadas, uma vez que esse produto é estável. Foi detectado uma pequena quantidade deste produto, sugerindo que há uma via paralela, porém, lenta, que leva à sua formação. É possível que ele venha da oxidação de glicerato, que é pouco reativo, mas não se pode descartar a proveniência de uma oxidação mais direta. Da mesma maneira pode-se descartar a formação de CO₂ proveniente da oxidação de Formato e Oxalato, que também são estáveis mesmo em altos potenciais.

Reunindo todas as informações, a rota de oxidação do Glicerol sobre ouro em meio alcalino foi redesenhada, conforme mostrado na Figura 41.

Figura 41. Rotas remanescentes de eletro-oxidação do Glicerol sobre ouro em meio alcalino após análise dos dados obtidos neste trabalho.

A fim de obter uma distribuição de produtos para os outros álcoois, propano-1,2-diol e propano-1,3-diol foram testados em eletrólises a 1,0 V durante 4h. Contudo, apenas o propano-1,2-diol resultou em produtos com concentração suficiente para serem detectados. Seu cromatograma é apresentado na Figura 42A. Cromatogramas de soluções padrão com os subprodutos da rota de oxidação do propano-1,2-diol são apresentados na Figura 42B.

Para a eletro-oxidação de propano-1,2-diol, 4 produtos puderam ser quantificados pelo HPLC: hidroxiaçetona, lactato, acetato e formato. As curvas de concentração x tempo resultantes são mostradas na Figura 43.

Figura 42. (A) Cromatograma de uma solução proveniente de uma eletrólise com propano-1,2-diol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH 1 mol L^{-1} com um eletrodo de ouro a $1,0 \text{ V}$ por 4 h . (B) Cromatogramas de uma solução aquosa 10 mmol L^{-1} de cada um dos subprodutos de oxidação do propano-1,2-diol.

Figura 43. Distribuição de produtos detectados por HPLC após uma eletrólise em NaOH 1 mol L^{-1} + propano-1,2-diol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo de ouro apresentados à esquerda. À direita é apresentada a Cronoamperometria obtida durante a eletrólise.

A curva de Concentração x Tempo para a eletrólise do propano-1,2-diol mostrou a formação majoritária de lactato, com cerca de $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ao fim da eletrólise, seguida por formato, com cerca de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, acetato, com $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ e hidroxiacetona com $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Ambos os produtos formato e acetato haviam sido detectados por FTIR, entretanto, o lactato, apesar de ser o mais concentrado, não foi observado nos espectros. Novamente, assim como para o glicerol, vale a pena lembrar que o HPLC não estava capacitado a

detectar e quantificar carbonato, produto detectado em abundância no FTIR na eletro-oxidação de propano-1,2-diol.

Apesar das concentrações dos produtos não terem estagnado com o tempo (como ocorreu com o glicerol), a corrente na Cronoamperometria caiu para próximo de zero após metade da eletrólise. O fim precoce da reação pode indicar um possível envenenamento. A presença de acetato em menor quantidade que formato indica que há mais de uma via levando à formação de formato. A ausência de piruvato indica que não há vias passando por ele ou que ele é prontamente oxidado a outros produtos. Com base nessas informações, uma rota para a eletro-oxidação de propano-1,2-diol foi proposta, conforme mostrado na Figura 44.

Figura 44. Rotas remanescentes de eletro-oxidação do Propano-1,2-diol sobre ouro em meio alcalino após análise dos dados obtidos neste trabalho.

Comparando as técnicas utilizadas para detecção de produtos, HPLC e FTIR (Seção 4.3), a princípio houveram discrepâncias nos produtos detectados. Contudo, considerando que cada técnica não estava apta a detectar todos os produtos, ambas acabaram por se complementarem.

Para o glicerol, os dados de HPLC confirmam o favorecimento da quebra das ligações C-C devido aos OH vizinhos, levando a produtos de 1 e 2 carbonos. No caso do propano-1,2-diol, também é constatada a quebra da ligação C-C onde há as hidroxilas vizinhas, além de uma preservação da ligação C-C que não possui hidroxilas vizinhas, levando a acetato.

Por fim, acredita-se que a oxidação de glicerol e outros dióis/polióis ocorre via adsorção simultânea a duas hidroxilas. O ouro, diferentemente da platina e outros catalisadores, não tem poder de adsorver hidrogênio ou carbono. Portanto, é sua característica oxofílica em altos sobrepotenciais que garante a alta atividade. Contudo, processos como adsorção via carboxilato podem atrapalhar e comprometer a oxidação, como foi observado para alguns dos subprodutos de oxidação do glicerol.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com base em todos os resultados obtidos até o momento, as seguintes afirmações podem ser feitas acerca da oxidação do glicerol e álcoois em geral sobre ouro:

- Comparando os meios ácido, neutro e alcalino, conforme esperado, o ouro foi praticamente inativo para todos os álcoois nos meios neutro e ácido, e muito ativo no meio alcalino, entretanto, a formação de alcóxido não pode ser atribuída como a responsável pela atividade, como era proposto até então;

- Estudando em diferentes concentrações de glicerol e eletrólito em meio alcalino, foi possível concluir que a corrente tem uma tendência linear com a concentração de glicerol e não segue uma tendência com a concentração de base;

- Comparando a eletro-oxidação do glicerol com álcoois similares, foi possível notar que a presença de hidroxilas vizinhas é a propriedade mais importante para render altas densidades de corrente (para a eletro-oxidação de álcoois em geral) sobre ouro, o que facilita a quebra das ligações C–C favorecendo a formação de produtos mais oxidados, conforme observado por FTIR *in situ* e HPLC;

- As medidas de FTIR *in situ* também mostraram que pode haver neutralização e até acidificação nas proximidades do eletrodo em meio alcalino (se a concentração de base não for suficientemente alta), devido à formação de subprodutos ácidos e consumo de OH^- , o que pode levar a uma mudança no mecanismo da reação dependendo da concentração de base;

- As medidas de RDE indicam que é possível controlar a seletividade dos produtos de eletro-oxidação de glicerol e outros álcoois sobre ouro pela convecção artificial;

- As medidas de RDE também mostraram que a atividade do ouro para a eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino é ainda maior do que se pensava, pois em experimentos com o eletrodo parado ela é totalmente limitada por

difusão. Correntes de 300 mA cm^{-2} (7 vezes maior que com o eletrodo parado) chegaram a ser obtidas, contudo, as condições aqui trabalhadas não foram suficientes para encontrar o real limite de atividade do ouro, que pode chegar a valores de densidade de corrente ainda maiores

- Os experimentos realizados com os subprodutos de oxidação do glicerol mostraram que alguns deles são estáveis mesmo em altos potenciais, enquanto outros são instáveis mesmo em circuito aberto. Infelizmente, o subproduto de maior valor econômico, hidroxipiruvato, não pode ser obtido sobre ouro em meio alcalino, pois é instável quimicamente e eletroquimicamente, sendo prontamente oxidado mesmo em baixos sobrepotenciais.

- Nenhuma seletividade apreciável com o potencial foi constatada para o glicerol, as mudanças nas proporções de produtos formados em diferentes potenciais são muito pequenas. Entretanto, foi observada uma pequena seletividade em função da concentração de base, onde há um favorecimento de produtos mais oxidados com o aumento do pH, conforme observado por FTIR *in situ*.

6. REFERÊNCIAS

- 1 JOHNSON, D.T. and K.A. TACONI 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.
- 2 NEWITT, D.M. and P.S. MENE Syntheses of (1) Glycerol and Propylene Glycol from Propylene, and (2) Ethylene Glycol from Ethylene. **Journal of the Chemical Society**, v. n. FEB: p. 97-100, 1946.
- 3 WRIGHT, R.E., W.F. HENDERSHOT, and W.H. PETERSON Production and Testing of Yeast Mutants for Glycerol Formation. **Applied Microbiology**, v. 5, n. 4: p. 272-279, 1957.
- 4 WOOD, H.G., et al. Synthesis of Lactose, Glycerol and Serine in the Mammary Gland. **Federation Proceedings**, v. 17, n. 1: p. 338-338, 1958.
- 5 CHRISTOPH, R., et al., *Glycerol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 6 ZHANG, Z.Y., L. XIN, and W.Z. LI Electrocatalytic Oxidation of Glycerol on Pt/C in Anion-Exchange Membrane Fuel Cell: Cogeneration of Electricity and Valuable Chemicals. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 119, n. 40-48, 2012.
- 7 WENDT, H., M. GOTZ, and M. LINARDI Fuel Cell Technology. **Quimica Nova**, v. 23, n. 4: p. 538-546, 2000.
- 8 LAMY, C., et al. Recent Advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells (Dafc). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2: p. 283-296, 2002.
- 9 FRENETTE, G. and D. FORTHOFFER Economic & Commercial Viability of Hydrogen Fuel Cell Vehicles from an Automotive Manufacturer Perspective. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 9: p. 3578-3588, 2009.
- 10 BRUMMER, S.B. and A.C. MAKRIDES Surface Oxidation of Gold Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 111, n. 10: p. 1122-1128, 1964.

- 11 KOCH, D.F.A. and R. WOODS Electro-Oxidation of Acetate on Platinum at Low Potentials. **Electrochimica Acta**, v. 13, n. 11: p. 2101-&, 1968.
- 12 CLAVILIER, J., et al. Electrochemical Monitoring of the Thermal Reordering of Platinum Single-Crystal Surfaces after Metallographic Polishing from the Early Stage to the Equilibrium Surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 295, n. 1-2: p. 333-356, 1990.
- 13 ALONSO, C. and J. GONZALEZVELASCO Study of the Electrooxidation of 1,2-Propanediol on an Au Electrode in Basic-Medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 248, n. 1: p. 193-208, 1988.
- 14 HUSER, H., J.M. LEGER, and C. LAMY Electrocatalytic Oxidation of 1,2-Propanediol .3. A Kinetic-Analysis of Its Oxidation on Platinum in Acid-Medium. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 10: p. 1359-1365, 1988.
- 15 ALONSO, C. and J. GONZALEZVELASCO Study of the Electrooxidation of 1,3-Propanediol on a Gold Electrode in Basic-Medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, n. 4: p. 538-545, 1988.
- 16 LAREW, L.A. and D.C. JOHNSON Concentration-Dependence of the Mechanism of Glucose-Oxidation at Gold Electrodes in Alkaline Media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 262, n. 1-2: p. 167-182, 1989.
- 17 KAHYAOGU, A., B. BEDEN, and C. LAMY The Electrocatalytic Oxidation of Glycerol on Gold and Platinum-Electrodes in Aqueous-Media. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 10: p. 1489-1492, 1984.
- 18 ALONSO, C. and J. GONZALEZVELSASCO Oxidation Electrocatalytic of Glycerol on Gold in Alkaline-Medium. **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Leipzig**, v. 271, n. 4: p. 799-822, 1990.
- 19 AVRAMOVIVIC, M.L., et al. The Electrooxidation 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.
- 20 ROQUET, L., et al. Kinetics and Mechanisms of the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol as Investigated by Chromatographic Analysis of the Reaction-Products - Potential and Ph Effects. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 16: p. 2387-2394, 1994.

21 CARRETTIN, S., et al. Selective Oxidation of Glycerol to Glyceric Acid Using a Gold Catalyst in Aqueous Sodium Hydroxide. **Chemical Communications**, v. n. 7: p. 696-697, 2002.

22 CARRETTIN, S., et al. Oxidation of Glycerol Using Supported Pt, Pd and Au Catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 6: p. 1329-1336, 2003.

23 CARRETTIN, S., et al. Oxidation of Glycerol Using Supported Gold Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1-4: p. 131-136, 2004.

24 BIANCHI, C.L., et al. Selective Oxidation of Glycerol with Oxygen Using Mono and Bimetallic Catalysts Based on Au, Pd and Pt Metals. **Catalysis Today**, v. 102, n. 203-212, 2005.

25 DEMIREL-GULEN, S., M. LUCAS, and P. CLAUS Liquid Phase Oxidation of Glycerol over Carbon Supported Gold Catalysts. **Catalysis Today**, v. 102, n. 166-172, 2005.

26 DEMIREL, S., et al. 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.

27 DEMIREL, S., et al. Reaction Kinetics and Modelling of the Gold Catalysed Glycerol Oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 44, n. 1-2: p. 299-305, 2007.

28 KETCHIE, W.C., M. MURAYAMA, and R.J. DAVIS Promotional Effect of Hydroxyl on the Aqueous Phase Oxidation of Carbon Monoxide and Glycerol over Supported Au Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 44, n. 1-2: p. 307-317, 2007.

29 VILLA, A., C. CAMPIONE, and L. PRATI Bimetallic Gold/Palladium Catalysts for the Selective Liquid Phase Oxidation of Glycerol. **Catalysis Letters**, v. 115, n. 3-4: p. 133-136, 2007.

30 SIMOES, M., S. BARANTON, and C. COUTANCEAU 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.

31 GOMES, J.F. and G. TREMILIOSI-FILHO 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.

- 32 KWON, Y., et al. Electrocatalytic Oxidation of Alcohols on Gold in Alkaline Media: Base or Gold Catalysis? **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 18: p. 6914-6917, 2011.
- 33 KWON, Y., K.J.P. SCHOUTEN, and M.T.M. KOPER Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. **Chemcatchem**, v. 3, n. 7: p. 1176-1185, 2011.
- 34 GASPAROTTO, L.H.S., et al. Electrocatalytic Performance of Environmentally Friendly Synthesized Gold Nanoparticles Towards the Borohydride Electro-Oxidation Reaction. **Journal of Power Sources**, v. 218, n. 73-78, 2012.
- 35 ZHANG, Z.Y., L. XIN, and W.Z. LI Supported Gold Nanoparticles as Anode Catalyst for Anion-Exchange Membrane-Direct Glycerol Fuel Cell (Aem-Dgfc). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 11: p. 9393-9401, 2012.
- 36 FERREIRA, R.S., M.J. GIZ, and G.A. CAMARA Influence of the Local Ph on the Electrooxidation of Glycerol on Palladium-Rhodium Electrodeposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 697, n. 15-20, 2013.
- 37 KNÖZINGER, H. and K. KOCHLOEFL, *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 38 BORKOWSKA, Z., A. TYMOSIAK-ZIELINSKA, and G. SHUL Electrooxidation of Methanol on Polycrystalline and Single Crystal Gold Electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 8: p. 1209-1220, 2004.
- 39 TREMILIOSI-FILHO, G., et al. Electro-Oxidation of Ethanol on Gold: Analysis of the Reaction Products and Mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, n. 1: p. 31-39, 1998.
- 40 KADIRGAN, F., et al. Mechanistic Study of the Electrooxidation of Ethylene-Glycol on Gold and Adatom-Modified Gold Electrodes in Alkaline-Medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 286, n. 1-2: p. 41-61, 1990.
- 41 ADZIC, R.R., M.W. HSIAO, and E.B. YEAGER Electrochemical Oxidation of Glucose on Single-Crystal Gold Surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 260, n. 2: p. 475-485, 1989.

- 42 IWASITA, T. Electrocatalysis of Methanol Oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23: p. 3663-3674, 2002.
- 43 CHBIHI, M.E., et al. In-Situ Infrared Reflectance Spectroscopic Study of Propanediol Electrooxidation at Platinum and Gold - Part 1. 1,3-Propanediol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 463, n. 1: p. 63-71, 1999.
- 44 SCHELL, M., Y.H. XU, and Z. ZDRAVESKI Mechanism for the Electrocatalyzed Oxidation of Glycerol Deduced from an Analysis of Chemical Instabilities. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 49: p. 18962-18969, 1996.
- 45 RODRIGUEZ, P., Y. KWON, and M.T.M. KOPER The Promoting Effect of Adsorbed Carbon Monoxide on the Oxidation of Alcohols on a Gold Catalyst. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 3: p. 177-182, 2012.
- 46 SCHNAIDT, J., et al. Electrooxidation of Glycerol Studied by Combined in Situ Ir Spectroscopy and Online Mass Spectrometry under Continuous Flow Conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 661, n. 1: p. 250-264, 2011.
- 47 GOOTZEN, J.F.E., et al. Adsorption of C-3 Alcohols, 1-Butanol, and Ethene on Platinized Platinum as Studied with Ftirs and Dems. **Langmuir**, v. 13, n. 6: p. 1659-1667, 1997.
- 48 GOMES, J.F., et al. Insights into the Adsorption and Electro-Oxidation of Glycerol: Self-Inhibition and Concentration Effects. **Journal of Catalysis**, v. 301, n. 0: p. 154-161, 2013.
- 49 LEUNG, L.W.H. and M.J. WEAVER Influence of Adsorbed Carbon-Monoxide on the Electrocatalytic Oxidation of Simple Organic-Molecules at Platinum and Palladium Electrodes in Acidic Solution - a Survey Using Real-Time Ftir Spectroscopy. **Langmuir**, v. 6, n. 2: p. 323-333, 1990.
- 50 CHBIHI, M.E., et al. The Electrooxidation of 1,3-Propanediol (1,3-Pd) on Platinum or Gold Electrodes in Aqueous Solutions. **Annales De Chimie-Science Des Materiaux**, v. 33, n. 5: p. 397-421, 2008.
- 51 HILMI, A., et al. Electrocatalytic Oxidation of Aliphatic Diols .2. Effect of Stereoisomerism on the Oxidation of 2,3-Butanediols at a Platinum-Electrode in Acidic Media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 382, n. 1-2: p. 53-58, 1995.

52 HILMI, A., et al. Electrocatalytic Oxidation of Aliphatic Diols on Platinum and Gold .1. Effects of Chain-Length and Isomeric Position. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 380, n. 1-2: p. 177-184, 1995.

53 HOLZE, R., T. LUCZAK, and M. BELTOWSKABRZEZINSKA The Electrooxidation of Unsaturated Alcohols on a Gold Electrode. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 7: p. 991-994, 1994.

54 TOMINAGA, M., et al. Electrocatalytic Oxidation of Glucose at Gold Nanoparticle-Modified Carbon Electrodes in Alkaline and Neutral Solutions. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 2: p. 189-193, 2005.

55 JIN, C., X. SUN, and Z. CHEN Electrocatalytic Oxidation of C3 Alcohols on Au, Pt and Pt-Modified Au Electrodes. **Chemical Engineering & Technology**, v. 35, n. 6: p. 1064-1068, 2012.

56 GODOI, D.R.M., J. PEREZ, and H.M. VILLULLAS Effects of Alloyed and Oxide Phases on Methanol Oxidation of Pt-Ru/C Nanocatalysts of the Same Particle Size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19: p. 8518-8525, 2009.

57 ANTOLINI, E. Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 1: p. 1-12, 2007.

58 BERNA, A., et al. In-Situ Infrared Study of the Adsorption and Oxidation of Oxalic Acid at Single-Crystal and Thin-Film Gold Electrodes: A Combined External Reflection Infrared and Atr-Seiras Approach. **Langmuir**, v. 22, n. 17: p. 7192-7202, 2006.

59 BERNA, A., A. RODES, and J.M. FELIU Oxalic Acid Adsorption and Oxidation at Platinum Single Crystal Electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, n. 1: p. 49-62, 2004.

60 BORKOWSKA, Z. and U. STIMMING Perchlorate Adsorption on Polycrystalline Gold Electrodes in Aqueous Perchloric-Acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 312, n. 1-2: p. 237-244, 1991.

61 HSIAO, M.W., R.R. ADZIC, and E.B. YEAGER The Effects of Adsorbed Anions on the Oxidation of Deuterium-Glucose on Gold Single-Crystal Electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 2: p. 357-363, 1992.

62 CALVENTE, J.J., et al. Sniffers Studies of the Double Layer at the Metal Vertical Bar Solution Interface .1. Single Crystal Gold Electrodes in Aqueous

Perchloric Acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 421, n. 1-2: p. 49-57, 1997.

63 PRATI, L., P. SPONTONI, and A. GAIASSI From Renewable to Fine Chemicals through Selective Oxidation: The Case of Glycerol. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 3: p. 288-296, 2009.

64 HERNANDEZ, J., et al. Methanol Oxidation on Gold Nanoparticles in Alkaline Media: Unusual Electrocatalytic Activity. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 4: p. 1662-1669, 2006.

65 CAMARA, G.A. and T. IWASITA Parallel Pathways of Ethanol Oxidation: The Effect of Ethanol Concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2: p. 315-321, 2005.

66 LIDE, D.R. **Crc Handbook of Chemistry and Physics 2008 - 2009**: Taylor & Francis Group, 2008. v.

67 CHATENET, M., et al. Direct Rotating Ring-Disk Measurement of the Sodium Borohydride Diffusion Coefficient in Sodium Hydroxide Solutions. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 18: p. 4426-4435, 2009.

68 DEL COLLE, V., et al. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Ethanol Oxidation on Pt Stepped Surfaces Modified by Tin Adatoms. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 26: p. 12163-12172, 2011.

69 DEMARCONNAY, L., et al. Ethylene Glycol Electrooxidation in Alkaline Medium at Multi-Metallic Pt Based Catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 601, n. 1-2: p. 169-180, 2007.