

# SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE OURO COM DIFERENTES MORFOLOGIAS PARA A ELETROOXIDAÇÃO DE GLICEROL

Anderson R. P. Coelho<sup>1</sup>; Marco A. S. Garcia<sup>1</sup>; Roberto B. de Lima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Maranhão, Avenida dos Portugueses, 1966 - Vila Bacanga, São Luís - MA. CEP 65080-805.

**Palavras-Chave:** Ouro, Nanopartículas, Glicerol.

## Introdução

As mudanças climáticas globais, impulsionadas pela emissão de gases de efeito estufa e pela poluição ambiental, têm incentivado a busca por fontes alternativas de energia, com destaque para as células a combustível, consideradas promissoras para a obtenção de energia limpa e renovável (Serov e Kwak, 2010). Tradicionalmente, as células a combustível utilizam hidrogênio, mas alternativas orgânicas são preferidas devido à menor complexidade e aos menores riscos associados ao armazenamento e transporte (Bianchini e Shen, 2009). O hidrogênio é uma opção estratégica, pois sua oxidação gera eletricidade sem emitir CO<sub>2</sub>, apenas água como subproduto (Prinzhofer et al., 2019).

Embora o hidrogênio esteja amplamente disponível na natureza, ele requer processos químicos para sua extração, como na água e no gás natural (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010). Recentemente, tem-se investigado a ocorrência natural de hidrogênio em poços rasos em locais como Mali e Kansas, nos EUA (CGEE, 2010; Prinzhofer et al., 2018; Khdhiri et al., 2015). A produção global de hidrogênio é majoritariamente derivada do gás natural (48%), da indústria do petróleo (30%), da gaseificação do carvão (18%), da eletrólise (3,9%) e de outros métodos (0,1%), sendo estes últimos especialmente vantajosos em células a combustível de baixa potência para dispositivos eletrônicos (Suleman et al., 2015; Bagotzky et al., 2023; Matsuoka et al., 2005).

A demanda crescente por novas opções energéticas enfatiza a importância da química e da engenharia no desenvolvimento de processos eficientes para maximizar os recursos disponíveis. Um exemplo é a indústria do biodiesel, que gera aproximadamente 90% de combustível e 10% de glicerol como subproduto (Ahmad et al., 2021; Mota et al., 2009). O glicerol tem diversas aplicações industriais e pode ser oxidado para produzir compostos valiosos, como o ácido glicólico (Oliveira et al., 2013). A oxidação do glicerol, no entanto, é lenta e exige catalisadores eficientes. O ouro tem se mostrado mais eficaz que a platina e o paládio na oxidação do glicerol em meio alcalino, alcançando densidades de corrente significativamente maiores (Zhang et al., 2012). Devido ao seu alto custo, o ouro é utilizado na forma de nanopartículas, que possuem propriedades eletrônicas únicas e oferecem sítios ativos para ligação de reagentes (Kohyama et al., 2007; Bus et al., 2005; Lee et al., 2010).

As propriedades catalíticas dos nanocristais de ouro dependem de seu tamanho, forma e estrutura, sendo que as facetas de alto índice apresentam maior atividade catalítica, embora possam ser estruturalmente instáveis (Kiriya et al., 2015; Tian et al., 2008). Já as facetas de baixo índice, como (111) e (110), oferecem maior estabilidade, mas com menor reatividade (Farias et al., 2023).

## Material e Métodos

### Síntese das Nanopartículas de Ouro (Au)

A preparação das nanopartículas de ouro iniciou-se com o crescimento das sementes, utilizando uma solução de  $\text{HAuCl}_4$  e CTAC, à qual foi adicionado  $\text{NaBH}_4$  sob agitação, formando uma solução marrom, indicativa das sementes de ouro. As sementes foram envelhecidas por 1 hora para decomposição do excesso de  $\text{NaBH}_4$ . Para a síntese dos dodecaedros de ouro, foram misturados  $\text{HAuCl}_4$ , CTAC,  $\text{NaBr}$  e ácido ascórbico em dois frascos, com adição de sementes e agitação rápida, resultando em uma coloração rosa claro e formação dos dodecaedros, que foram recuperados por centrifugação e lavados. A síntese dos octaedros de ouro seguiu procedimento semelhante, utilizando KI no lugar de  $\text{NaBr}$ , resultando em nanopartículas de coloração roxa clara, também recuperadas e lavadas conforme descrito.

### Montagem dos Eletrodos de Trabalho e de Referência

O eletrodo de trabalho foi preparado polindo-se um cilindro de carbono vítreo de 0,5 cm de diâmetro com solução de diamante por 1 minuto, seguido de enxágue com água deionizada. Depois, 100  $\mu\text{L}$  do material sintetizado foi depositado em duas etapas na superfície do eletrodo, que foi seco sob lâmpada infravermelha por 15 minutos. O eletrodo de referência de hidrogênio foi preparado preenchendo-se com  $\text{NaOH}$  (0,5  $\text{mol L}^{-1}$ ) e submergindo o eletrodo na solução, aplicando uma tensão de 8V a 10V até a formação de bolhas de  $\text{H}_2$ .

### Caracterização Físico-Química das Nanopartículas de Ouro

A caracterização das nanopartículas de ouro foi realizada usando diversas técnicas, incluindo Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Voltametria Cíclica (VC), Voltametria *Underpotential Deposition* (UPD) e Cronoamperometria (CR). Para MEV, 100  $\mu\text{L}$  da amostra de ouro foram depositados em um eletrodo de carbono vítreo, secos a 70 °C e analisados em um microscópio Quanta Feg 250. As imagens de MET foram obtidas utilizando os microscópios HITACHI HT 7800 e FEI TECNAI T20, após depositar uma suspensão de nanocristais de ouro sobre grades de cobre revestidas com carbono e secagem ao ar.

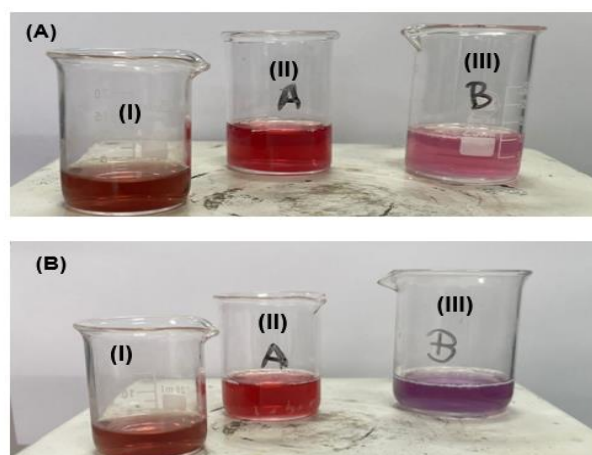
### Caracterização Eletroquímica

Os experimentos de voltametria cíclica (VC) foram conduzidos em meio alcalino de  $\text{NaOH}$  (0,5  $\text{mol L}^{-1}$ ) com uma varredura de 0,05  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  entre 0,05 V e 1,6 V vs ERH. A voltametria UPD foi realizada em  $\text{NaOH}$  (0,1  $\text{mol L}^{-1}$ ) com adição de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ ), varrendo de 0,75 V a 0,20 V vs ERH a 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Por fim, a cronoamperometria (CR) foi aplicada a um potencial constante de 1,0 V vs ERH para monitorar a estabilidade da corrente ao longo do tempo.

## Resultados e Discussão

### Síntese de Nanopartículas de Ouro pelo Método de "Growth Seed"

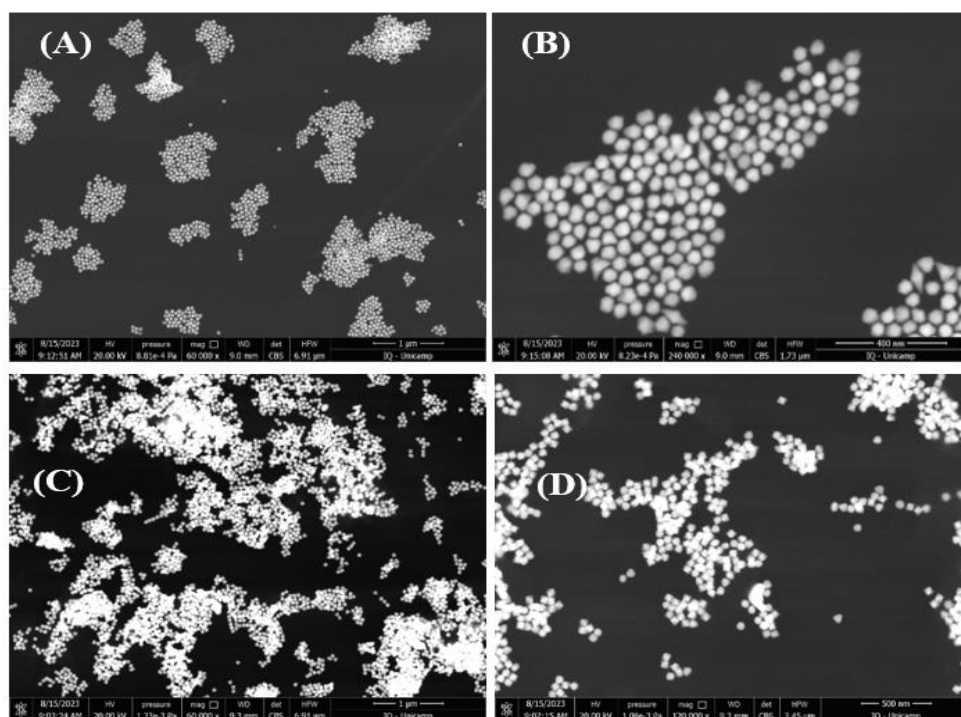
A **Figura 1** mostra os resultados da síntese de nanopartículas de ouro em formas de dodecaedros e octaedros. Inicialmente, foram preparadas sementes de ouro, resultando em uma solução marrom após a adição de  $\text{NaBH}_4$ , indicando a formação de nanopartículas. Na preparação dos dodecaedros (**Figura 1A**), as sementes reagiram com brometo de sódio e ácido ascórbico, resultando em uma solução rosa. Para os octaedros (**B**), o mesmo procedimento foi seguido, mas utilizando iodeto de potássio e ácido ascórbico, levando a uma solução de coloração violeta clara.



**Figura 1:** Síntese das nanopartículas de ouro pelo método sementes dos Dodecaedros Au (A) e Au Octaedros (B).

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Nanopartículas de Ouro

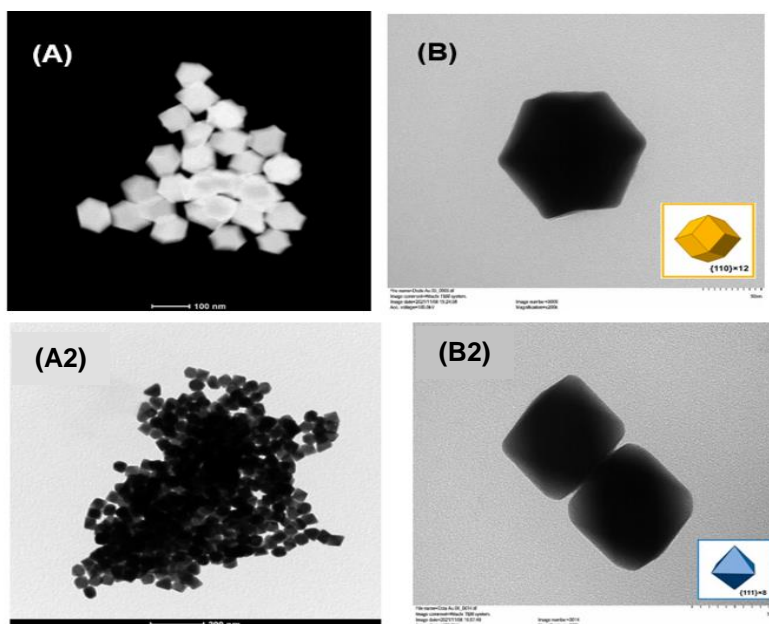
As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na Figura 2 mostram os dodecaedros e octaedros de ouro depositados sobre um eletrodo de carbono vítreo. Após a evaporação do solvente, podem-se observar aglomerados espaçados, criando ilhas na superfície, o que pode aumentar a resistência elétrica.



**Figura 2:** Imagens por meio de microscopia eletrônica de varredura dos dodecaedros de ouro, com dimensões de 1  $\mu\text{m}$  (A) e 400 nm (B) e octaedros de ouro, com dimensões de 1  $\mu\text{m}$  (C) e 400 nm (D).

## Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das Nanopartículas de Ouro

As **Figuras 3 A e B** apresentam imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) dos dodecaedros de ouro, mostrando nanopartículas com estruturas geométricas bem definidas, incluindo 12 faces rômbricas típicas dos nanocristais rômbricos dodecaédricos. As **Figuras 3 A2 e B2** destacam nanopartículas octaédricas formadas durante o crescimento cristalino. A **Figura 3 A2** mostra uma partícula isolada, evidenciando a eliminação da instável faceta (100) das partículas cuboides, resultando em uma forma octaédrica estável com bordas bem definidas e conectadas à face (111).

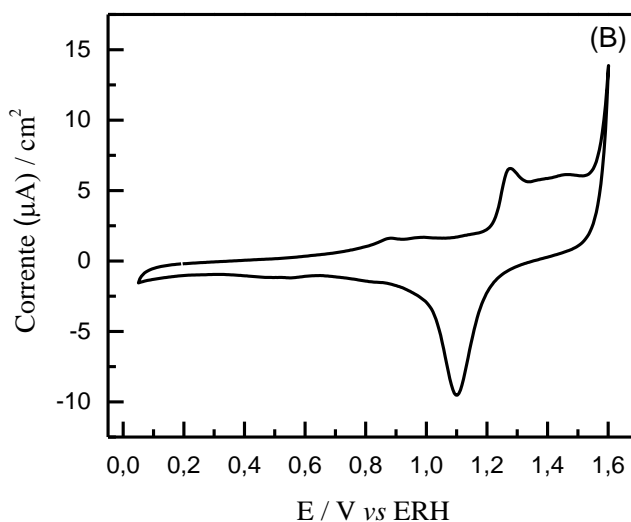


**Figura 3:** Imagens TEM para nanopartículas de Au dodecaédricas rômbricas (A) em escala 100 nm agrupada e (B) em escala 50 nm isolada.

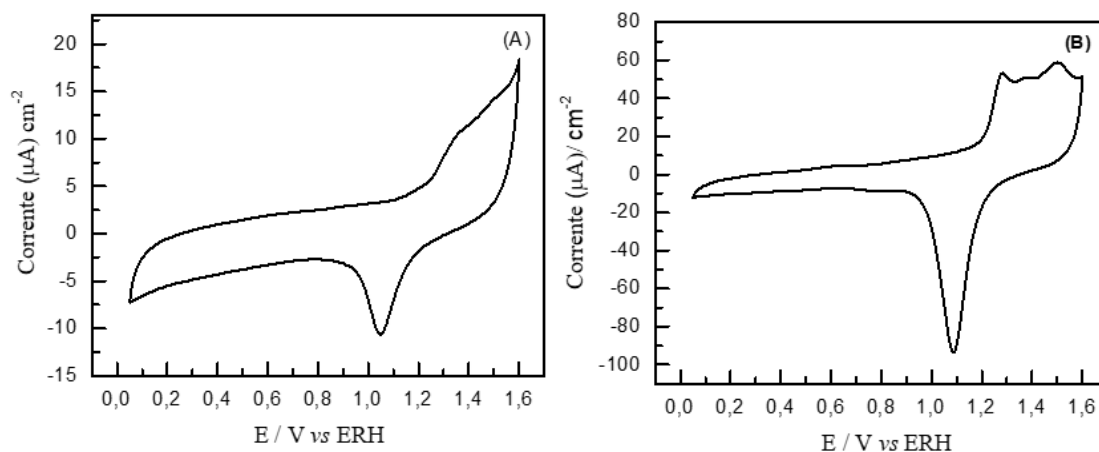
## Resultados Eletroquímicos

### Voltametria Cíclica (CV) para octaedros e dodecaedros de Ouro

A Figura 4 o voltamograma do eletrodo de ouro policristalino que revela picos de formação de óxidos em 0,85 V e 1,2 V vs. ERH, resultantes da adsorção e oxidação da água na superfície do eletrodo. A **Figura 5 (A) e (B)** apresentam curvas de corrente versus potencial para os dois materiais sintetizados em meio alcalino, mostrando processos superficiais semelhantes, apesar das diferentes morfologias. Nos dodecaedros, há uma região capacitativa entre 0,05 V e 0,85 V, atribuída ao baixo recobrimento do material metálico sobre o carbono vítreo, conforme os resultados de MEV. Um pequeno pico de oxidação surge em torno de 0,90 V, sugerindo que certas regiões da superfície são mais suscetíveis à oxidação. A formação de óxidos de ouro em eletrodos policristalinos ocorre tipicamente acima de 1,0 V (Tremiliosi-Filho et al., 1997). Nos octaedros de ouro, um pico mais intenso é registrado entre 1,3 e 1,45 V durante os processos anódicos. Na varredura catódica, ambos os materiais mostram um pico em 1,0 V, associado à redução dos óxidos de ouro, e outro em 1,6 V, relacionado à formação de oxigênio ( $O_2$ ). A área catalítica real foi calculada com base na carga de redução da monocamada de óxido, estimando-se 0,017  $cm^2$  para os dodecaedros e 0,035  $cm^2$  para os octaedros, conforme Tremiliosi-Filho et al. (1997).



**Figura 4:** Perfil do ouro obtido em laboratório por autor meio alcalino ( $\text{NaOH}$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ )),  $V=50 \text{ mV/s}$



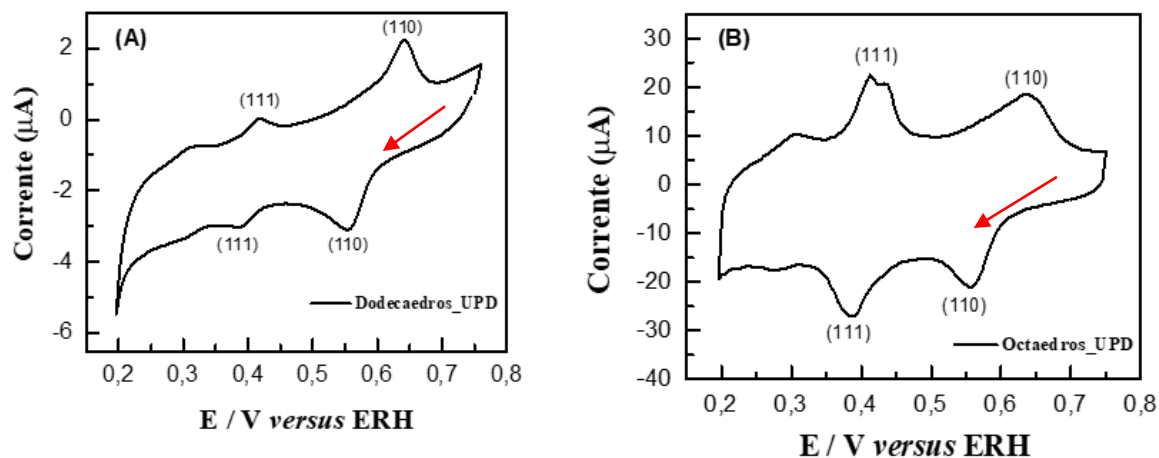
**Figura 5:** Perfis voltamétricos para dodecaedros de ouro (A) e octaedros de ouro (B) em  $\text{NaOH}$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ).  $V=50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### Mapeamento Eletroquímico das Facetas de Au por Deposição de Chumbo (Pb-UPD)

As **Figuras 6 (A) e (B)** mostram os resultados para dodecaedros e octaedros de ouro para a deposição de Pb respectivamente. O eletrodo é polarizado a aproximadamente  $0,75 \text{ V}$ , e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  é adicionado. Durante a varredura para potenciais negativos, o Pb é reduzido na superfície das nanopartículas. A análise dos picos resultantes fornece informações sobre a distribuição de chumbo e a porcentagem de cada faceta na superfície.

A varredura catódica para os dodecaedros de ouro entre  $0,75 \text{ V}$  e  $0,20 \text{ V}$  vs. RHE revela três regiões de oxidação, com picos em  $0,41 \text{ V}$  e  $0,38 \text{ V}$  atribuídos às facetas (110) e (111), e um pico em  $0,30 \text{ V}$  possivelmente relacionado a outras faces cristalinas formadas durante a síntese (Xiao et al., 2020). Na varredura anódica, três picos evidentes aparecem em  $0,42 \text{ V}$  e  $0,64 \text{ V}$ , correspondendo à dessorção/dissolução reversível do Pb nas facetas (111) e (110) (Melo et al., 2012). Para os octaedros, a varredura catódica mostra picos em  $0,56 \text{ V}$  e  $0,38 \text{ V}$  para as facetas (110) e (111), e na anódica, dois picos ao redor de  $0,40 \text{ V}$  correspondem à faceta (111).

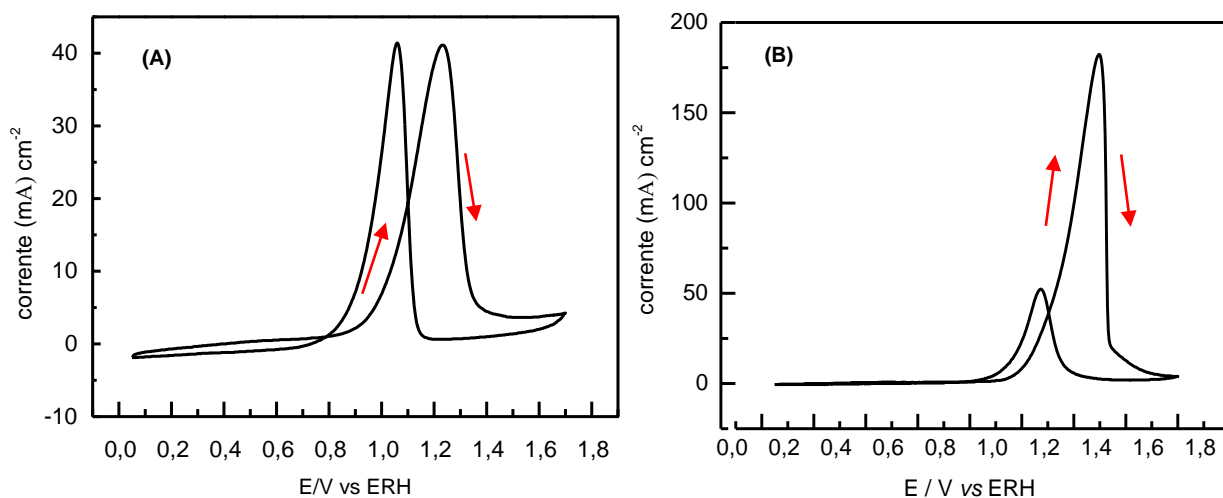
Estudos sugerem que a lenta dissolução do Pb ocorre em nanopartículas facetadas, enquanto superfícies com defeitos não apresentam esse comportamento (Jeyabharathi et al., 2018; Zhang et al., 2018).



**Figura 6:** Curvas de corrente versus potencial entre 0,2 a 0,75V para os diferentes materiais de ouro preparados em NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) + Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 mmol L<sup>-1</sup>): (A) dodecaedros, (B) octaedros. V = 50 mV s<sup>-1</sup>.

### Voltamétria Cíclica para a Eletrooxidação de glicerol

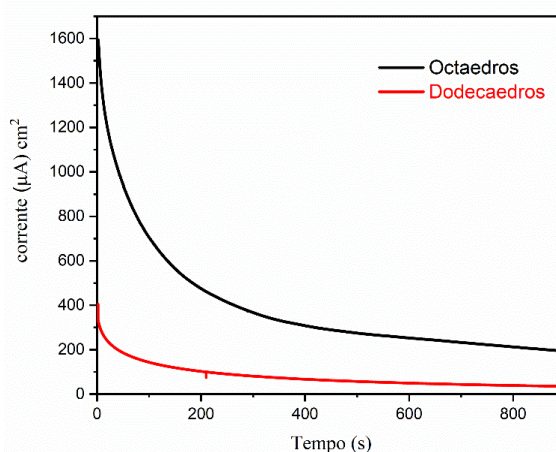
A Figura 7 (A) e (B) mostram a eletrooxidação do glicerol nas nanopartículas de ouro. Nos dodecaedros de ouro, Figura 7 (A), a corrente catalítica aumenta lentamente até 0,9 V, atinge um pico máximo em 1,21 V e depois cai rapidamente. Na varredura catódica, a corrente aumenta significativamente em torno de 1,15 V, atinge um pico em 1,0 V e diminui rapidamente conforme o potencial diminui. As diferenças nos caminhos reacionais entre as duas morfologias são evidentes quando comparadas em termos de corrente e potencial. A Figura 7(B) destaca a eletrooxidação de glicerol nas nanopartículas de ouro octaédricas, mostrando um rápido aumento na corrente catalítica próximo de 1,0 V, atingindo um pico em 1,25 V e diminuindo até 1,39 V. Comparado aos dodecaedros, os octaedros exibem uma corrente máxima 16 vezes maior e uma corrente de "reativação" três vezes menor. A presença de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície do ouro é essencial para a eletrooxidação do glicerol. As nanopartículas octaédricas mostram maior resistência ao envenenamento por resíduos de oxidação, evidenciado pela relação entre as correntes de pico anódica e  $\left(\frac{I_f}{I_r}\right)$ , que é de 0,99 para os dodecaedros e 3,48 para os octaedros.



**Figura 7:** Varreduras de corrente versus potencial entre 0,05 V a 1,60 V vs ERH para  $C_3H_6O_2$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) + NaOH ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) em (A) Dodecaedros (B) Octaedros.  $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### Cronoamperometria

Experimentos cronoamperométricos foram conduzidos para comparar a atividade catalítica das nanopartículas sintetizadas, aplicando um potencial constante de 1,0 V e monitorando a corrente ao longo do tempo. Inicialmente, como mostrado na Figura 8, os octaedros de ouro demonstraram maior atividade catalítica em comparação aos dodecaedros. No entanto, a corrente dos octaedros diminuiu com o tempo, aproximando-se dos valores dos dodecaedros ao final do experimento. Essa maior corrente inicial nos octaedros pode estar relacionada à maior concentração de espécies adsorvidas em sua superfície, resultante da dissociação do glicerol.



**Figura 8:** Curvas corrente versus tempo para a eletrooxidação do glicerol ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) em meio alcalino (NaOH,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre nanopartículas de ouro.  $E = 1,0 \text{ V vs RHE}$ .  $t = 900 \text{ s}$ .

Martínez e colaboradores (Pérez-Martínez et al., 2021) utilizaram a técnica SEIRAS para estudar a adsorção de glicerol em um filme de ouro em meio alcalino. Os espectros de infravermelho in situ revelaram a presença de grupos carboxilato ( $R\text{-COO}^-$ ) adsorvidos, o que indicou que a adsorção dissociativa do álcool leva à formação desses carboxilatos, reduzindo

gradualmente a atividade catalítica do material. Não foi detectado monóxido de carbono (CO), que é normalmente associado ao "envenenamento" de catalisadores.

## Conclusões

As nanopartículas de ouro, com suas variadas morfologias, demonstram grande potencial na catalisação de reações eletroquímicas, como a oxidação de glicerol em meio alcalino. A pesquisa analisou detalhadamente a eficácia de dodecaedros e octaedros de ouro, evidenciando que as diferentes formas geométricas influenciam diretamente a atividade catalítica, com os octaedros apresentando maior corrente catalítica inicial, apesar de sofrerem maior envenenamento superficial ao longo do tempo. Este comportamento sugere que, embora ambas as morfologias sejam promissoras, as nanopartículas octaédricas podem necessitar de otimizações adicionais para mitigar a perda de eficiência ao longo do tempo de reação.

Em termos de aplicação prática, o estudo reforça a importância de considerar as propriedades estruturais das nanopartículas ao desenvolver catalisadores para células a combustível e outros dispositivos de energia limpa. A contínua investigação sobre a relação entre a forma, tamanho e a reatividade das nanopartículas pode levar a avanços significativos na produção de catalisadores mais eficazes e duráveis, contribuindo para a evolução das tecnologias de energia sustentável. Assim, o desenvolvimento de técnicas que minimizem o envenenamento catalítico e a degradação dos materiais é crucial para aumentar a viabilidade comercial dessas tecnologias no futuro.

## Agradecimentos

Os autores do trabalho agradecem a FAPEMA (BM-10236/22), CAPES (PROCAD-AM: 88887.472618/2019-00) e ao laboratório de eletroquímica da UNICAMP.

## Referências

Ahmad, Muhammad Sheraz, Mohd Hasbi Ab Rahim, Tariq Mohammed Alqahtani, Thongthai Witoon, Jun-Wei Lim, and Chin Kui Cheng. 2021. "A Review on Advances in Green Treatment of Glycerol Waste with a Focus on Electro-Oxidation Pathway." *Chemosphere* 276:130128. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130128.

Amendola, Vincenzo, Roberto Pilot, Marco Frasconi, Onofrio M. Maragò, and Maria Antonia Iatì. 2017. "Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review." *Journal of Physics: Condensed Matter* 29(20):203002. doi: 10.1088/1361-648X/aa60f3.

Bianchini, Claudio, and Pei Kang Shen. 2009. "Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells." *Chemical Reviews* 109(9):4183–4206. doi: 10.1021/cr9000995.

Hu, Kai, Hongyu Chen, Mingming Jiang, Feng Teng, Lingxia Zheng, and Xiaosheng Fang. 2016. "Broadband Photoresponse Enhancement of a High-Performance  $\text{t-Se}$  Microtube Photodetector by Plasmonic Metallic Nanoparticles." *Advanced Functional Materials* 26(36):6641–48. doi: 10.1002/adfm.201602408.

Jafari, Tahereh, Ehsan Moharrer, Alireza Amin, Ran Miao, Wenqiao Song, and Steven Suib. 2016. "Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances." *Molecules* 21(7):900. doi: 10.3390/molecules21070900.

Rasmussen, Michelle, Alexey Serov, Kateryna Artyushkova, Dayi Chen, Timothy C. Rose, Plamen Atanasov, Joel M. Harris, and Shelley D. Minter. 2019. "Enhancement of Electrocatalytic Oxidation of Glycerol by Plasmonics." *ChemElectroChem* 6(1):241–45. doi: 10.1002/celec.201800611.

Zhang, Jian Hua, Ying Jun Liang, Nan Li, Zhuo Ying Li, Chang Wei Xu, and San Ping Jiang. 2012. "A Remarkable Activity of Glycerol Electrooxidation on Gold in Alkaline Medium." *Electrochimica Acta* 59:156–59. doi: 10.1016/j.electacta.2011.10.048.