

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia Programa de Pós-
Graduação em Química

ANDERSON RICARDO PINHEIRO COÊLHO

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

São Luís-MA

2024

ANDERSON RICARDO PINHEIRO COÊLLHO

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

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão (PPGQuim - UFMA), para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Batista de Lima.

**São Luís-MA
2024**

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Coelho, Anderson Ricardo.

Síntese de Catalisadores À Base de Ouro Com Diferentes Morfologias Para A Eletrooxidação de Glicerol / Anderson Ricardo Coelho. - 2024.

91 f.

Coorientador(a) 1: Marco Aurelio Suller.

Orientador(a): Roberto Batista de Lima.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2024.

1. Nanopartículas de Ouro. 2. Morfologia Nanométricas. 3. Dodecaedros de Ouro. 4. Octaedros de Ouro. 5. Eletrooxidação de Glicerol. I. Batista de Lima, Roberto. II. Suller, Marco Aurelio. III. Título.

ANDERSON RICARDO PINHEIRO COELHO

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

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão (PPGQuim – UFMA), como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de mestre em química.

Aprovada em: 19/07/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima.(Orientador – UFMA)
Universidade Federal do Maranhão(UFMA)

Profa. Dra. Luiza Maria Ferreira Dantas (UFMA)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Prof. Dr. Flávio Colmati Junior . (UFG)
Universidade Federal de Goiás (UFG)

Dedico este trabalho aos meus avós maternos,
meu pai e amigo Ítalo Bruno, todos *in memoria*.

Obrigado pelo amor de vocês.

*“O importante é não parar
de questionar; a curiosidade
tem sua própria razão de
existir.”*

(Albert Einstein)

Agradecimentos

Por meio desta obra, expresso minha gratidão a Deus por me fortalecer ao longo deste mestrado. Ao concluir esta jornada, reflito sobre todas as renúncias que fiz para alcançar este momento. Agradeço à Nossa Senhora da Conceição, pois o pedido que fiz em uma prece foi atendido por ela.

Dedico este mestrado à memória do meu avô materno, João Batista, à minha mãe, Dona Rosa, Manifesto minha gratidão às minhas tias, Victoria e Raimunda, assim como à minha tia-avó, Dona Helena, e ao meu irmão Ronald, pelo apoio infinito ao longo de toda a minha jornada. Sem a presença deles, não teria alcançado este ponto, e sem dúvida, este é apenas o início de muitas vitórias que compartilharemos juntos. Reyvanderson Santos que foi meu companheiro e agora amigo nessa jornada.

Quero expressar minha sincera gratidão ao Professor Doutor Roberto Batista, meu orientador e figura paterna na eletroquímica, pelo apoio contínuo, pelos conhecimentos valiosos adquiridos, pelas oportunidades de crescimento proporcionadas e por ter aceitado guiar meu trabalho, acreditando em seu desenvolvimento. Ao meu coorientador, Professor Marco Aurélio, agradeço pela criatividade na escolha do material e por demonstrar que a química pode ser leve e bela.

Agradeço ao Prof. Pablo Sebastian e sua equipe, que me receberam de braços abertos em seu laboratório na UNICAMP-SP, contribuindo para este trabalho.

Expresso gratidão a todos os amigos que fiz durante o mestrado e por todas as valiosas trocas de conhecimento: Charbel, Eleilde, Karol, Martha, Jhonatan, Matheus, Nayla, Gabriele, Vinícius, e de maneira especial, a Samuel Eduardo e Ingrid. Eles não apenas me acompanharam e ensinaram, mas também demonstraram paciência, tornando-se amigos que levarei para toda a vida. Dedico a eles os conhecimentos adquiridos na área de eletroquímica.

Jamais poderia deixar de citar os amigos da Graduação, Alan, Guilherme, Mariana, Layla, Carlos, Andressa, Karla eu amo muito vocês e levarei vocês para vida .

Ao Grupo de Eletroquímica (GELQ), tanto aos professores quanto aos discentes, pela troca de conhecimento e suporte.

Agradeço à FAPEMA pela concessão da bolsa e financiamento do projeto ao qual este trabalho está vinculado. À UFMA e ao PPGQuim, agradeço pela oportunidade de cursar o mestrado.

Aos membros da banca examinadora, meu sincero agradecimento pelo aceite e por dedicarem seu tempo à leitura e avaliação deste trabalho, contribuindo para seu aprimoramento.

RESUMO

Atualmente, a busca por pesquisas sobre a oxidação de pequenas molecular orgânicas, Como álcoois de baixo peso molecular, tem aumentado significativamente. Isto se deve ao fato dessas moléculas modificadas serem consideradas potenciais fontes de energia com baixo impacto ambiental. Neste trabalho foi comprovada a eletrooxidação do glicerol sobre nanopartículas de ouro de diferentes morfologias, octaédrica e dodecaédrica, em meio alcalino. A caracterização física do material foi realizada através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os processos faradaicos que ocorrem na superfície do eletrodo de carbono vitreo modificado com o material foram experimentados utilizando técnicas de Voltametria Cíclica e Cronoamperometria. Os dados obtidos por microscopia demonstraram que a síntese utilizada no processo realmente produziu nanopartículas com a morfologia desejada, ou seja, dodecaedros e octaedros de ouro, e que ilhas e aglomerados se formaram na superfície do suporte. Os dados obtidos por voltametria cíclica com adsorção de chumbo (Pb^{2+}) em sua superfície permitem identificar a presença das facetas (110) e (111) para-ambos os materiais sintetizados. Além disso, os maiores valores da corrente catalítica foram coletados nos ocaedros de ouro quando comparados aos dodecaedros. No entanto, o potencial para iniciar a oxidação do glicerol ocorre em valores mais baixos nos octaedros. Por fim, medidas cronoamperométricas na presença e ausência de luz visível mostram diferenças nos valores da corrente catalítica em potencial constante, indicando que a presença de luz incidente interfere no mecanismo de ocorrência do álcool.

Palavras-chave: Nanopartículas de Ouro, Morfologia Nanometricas , Dodecaedros de Ouro, Octaedros de Ouro, Eletrooxidação de Glicerol.

ABSTRACT

Currently, the search for research on the oxidation of small organic molecules, such as low molecular weight alcohol, has increased significantly. This is due to the fact that these modified molecules are considered potential energy sources with low environmental impact. In this work, the electrooxidation of glycerol on gold nanoparticles of different morphologies, octahedral and dodecahedral, in an alkaline medium was demonstrated. The physical characterization of the material was performed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques. The Faradaic processes that occur on the surface of the glassy carbon electrode modified with the material were tested using Cyclic Voltammetry and Chronoamperometry techniques. The data obtained by microscopy demonstrated that the synthesis used in the process actually produced nanoparticles with the desired morphology, i.e., gold dodecahedrons and octahedrons, and that islands and clusters were formed on the surface of the support. The data obtained by cyclic voltammetry with lead (Pb^{2+}) adsorption on its surface allow identifying the presence of the (110) and (111) facets for both of the synthesized materials. Furthermore, the highest values of the catalytic current were found in the gold octahedra when compared to the dodecahedra. However, the potential to initiate glycerol oxidation occurs at lower values in the octahedra. Finally, chronoamperometric measurements in the presence and absence of visible light show differences in the values of the catalytic current at constant potential, indicating that the presence of incident light interferes with the mechanism of alcohol occurrence.

Keywords: Gold Nanoparticles, Nanometric Morphology, Gold Dodecahedra, Gold Octahedrons, Glycerol Electrooxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Triângulo estereográfico unitário de nanocristais poliédricos delimitados por diferentes planos cristalinos (Russell 2008).	23
Figura 2: A: Representação do processo de varredura de potencial na voltametria cíclica. B: Gráficos resultantes da relação entre corrente e potencial.	26
Figura 3: Diagrama de uma curva de voltametria exibindo os padrões de comportamento associados à Underpotential Deposition (UPD) e Overpotential Deposition (OPD),Fonte (Oviedo et al. 2016).	28
Figura 4: Curvas de voltametria dos eletrodos de Au(100), Au(110) e Au(111), adquiridas empregando uma solução contendo 0,1 mol L ⁻¹ de NaOH + 0,1 mol L ⁻¹ Pb(NO ₃) ₂ , com uma taxa de varredura de 50 mV s ⁻¹ . Dados obtidos a partir da referência (Hernández et al. 2004).	30
Figura 5: Voltamograma de um eletrodo de ouro poliorientado, adquiridos por meio de uma solução contendo 0,1 mol L ⁻¹ de NaOH + 1mmol L ⁻¹ Pb(NO ₃) ₂ , com uma taxa de varredura de 50 mV s ⁻¹ . Adaptado de [13].	31
Figura 6 : Diagrama ilustrativo de uma partícula semicondutora excitada por radiação γ ($h\nu$). BV representa a Banda de Valência, enquanto BC indica a Banda de Condução (Jafari et al. 2016).	33
Figura 7: Desenho esquemático mostrando o Crescimento de sementes,(Seed Growth) ou crescimento de sementes. Fonte: Autor	38
Figura 8 : Desenho esquemático mostrando a síntese das nanopartículas de Au dodecaedros. Fonte Autor.	40
Figura 9: Desenho esquemático mostrando a síntese das nanopartículas de Au dodecaedros. Fonte Autor	41
Figura 10: célula eletroquímica utilizada nas análises, five cell. Fonte autor.	43
Figura 11 : Sistema de fotoeletrocatalise montado, utilizando um espectrômetro ASAHI SPECTRA 320-HAL. Conjunto fonte de luz – Célula eletroquímica dentro da grade vermelha Fonte: Autor.	45
Figura 12: Síntese das nanopartículas de ouro pelo método sementes dos Dodecaedros Au (A) e Au Octaedros (B).	46
Figura 13: Imagens por meio de microscopia eletrônica de varredura dos	

dodecaedros de ouro, com dimensões de 1 μm (A) e 400 nm (B).	48
Figura 14: Imagens por meio de microscopia eletrônica de varredura dos octaedros de ouro, com dimensões de 1 μm (A) e 400 nm (B).	49
Figura 15 : Imagens TEM para nanopartículas de Au dodecaédricas rômbricas (A) em escala 100 nm agrupada e (B) em escala 50nm isolada. Abaixo a direita é mostrada a forma geométrica do nanocristal dodecaedros.....	50
Figura 16 : Imagens TEM para nanopartículas de Au octaédricas em escala 200 nm agrupadas (A) e (B) em escala 50 nm isolada. A direita é mostrada a forma geométrica do nanocristal de octaedros.	53
Figura 17: Perfil do ouro obtido em laboratório por autor meio alcalino (NaOH (0,5 mol L ⁻¹)), V=50 mV/s	54
Figura 18: Perfis voltamétricos para dodecaedros de ouro (A) e octaedros de ouro (B) em NaOH (0,5 mol L ⁻¹). Velocidade 50 mV s ⁻¹ . T = 25°C.....	55
Figura 19: Varreduras de corrente versus potencial entre 0,2 a 0,75V vs [ERH] para os diferentes materiais de ouro preparados em NaOH (0,1 mol L ⁻¹) + Pb(NO ₃) ₂ (1 mmol L ⁻¹): (A) dodecaedros, (B) octaedros. V = 50 mV s ⁻¹	57
Figura 20 : Varreduras de corrente versus potencial entre 0,05 V a 1,60 V vs ERH para C ₃ H ₆ O ₂ (0,5 mol L ⁻¹) + NaOH (0,5 mol L ⁻¹) sobre nanopartículas de ouro: (A) Dodecaedros, (B) Octaedros. V = 50 mV s ⁻¹ . T = 25 °C.....	59
Figura 21: Curvas corrente versus tempo para a eletrooxidação do glicerol (0,5 mol L ⁻¹) em meio alcalino (NaOH, 0,5 mol L ⁻¹) sobre nanopartículas de ouro. E = 1,0 V vs RHE. T = 900 segundos.	62
Figura 22: Resposta fotoeletroquímica para a eletrooxidação de C ₃ H ₆ O ₂ (0,5 mol L ⁻¹) + NaOH (0,5 mol L ⁻¹) ECV/NPs dodecaedros (A) e ECV/ octaedros (B). Luz visível. T = 25 °C.	63

LISTA DE TABELA

Tabela 1 : Valores de corrente para as diferentes nanopartículas sintetizadas e potenciais de oxidação na presença e ausência de radiação visível. 65

LISTA DE ABREVIATURA

AuNPs	Nanopartículas de ouro
CCs	Células a Combustível
CR	Cronoamperometria
CTAC	Cloreto de cetiltrimetilamônio
CV	Voltametria cíclica
DAFCs	Célula à Combustível de Álcool Direto
DFT	Teoria do funcional de densidade
DBP	Deposição baixo potencial
EQM	Medição de Qualidade
GNC	Gás natural comprimido
GNL	Gás natural liquefeito
J_{dark}	Intensidade da corrente com a fonte de luz desligada
J_{ligh}	Intensidade da corrente com a fonte de luz ligada
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OPD	Overpotential Deposition
RHE	Eletrodo reversível de hidrogênio
TTH	Tetrahexaédricos
UPD	Underpotencial deposition

Sumário

RESUMO	9
ABSTRACT	10
1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 Nanocristais de Ouro.....	20
2.2 Síntese de nanopartículas de Ouro “Gold Seed”	21
2.3 Eletrooxidação de Glicerol.....	23
2.4 Nanopartículas de Au para eletrooxidação de Glicerol.....	24
2.5 Técnicas Eletroanalíticas	25
2.5.1 Voltametria Cíclica.....	25
2.5.2 Voltametria de Deposição a Baixos Potenciais (UPD).....	27
2.5.3 Cronoamperometria	32
2.6 Fotoeletrocatalise	32
2.7 Caracterização Físico-Químicas por imagens	34
2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
2.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	35
3 OBJETIVOS	36
3.1 Objetivo Geral:	36
3.2 Objetivos Específicos:	36

4 METODOLOGIA.....	37
4.1 Reagentes e Soluções.....	37
4.2 Sínteses dos Nanopartículas de Ouro (Au)	38
4.2.1 Sementes de Ouro	38
4.2.2 Síntese dos Dodecaedros de Ouro.	39
4.2.3 Síntese dos Octaedros de Ouro.	40
4.3 Montagem do Eletrodo de Trabalho e Eletrodo de Referencia ..	41
4.4 Caracterização Físico–Química das nanopartículas de Au	41
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	42
4.5.1 Voltametria Cíclica (CV)	43
4.5.2 Voltametria Underpotencial Deposition (UPD).....	43
4.5.3 Cronoamperometrias.....	43
4.5.4 Medidas de Fotoeletrocatalise.....	44
5 Resultados e Discussão:	46
5.1 Síntese de nanopartículas de Ouro pelo método de “<i>Growth</i> <i>Seed</i>”	46
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Nanopartículas de Ouro.....	47
.....	49
5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das Nanopartículas de Ouro.....	49

5.4 Resultados Eletroquímicos.....	53
5.4.1 Voltametria Cíclica (CV) para octaedros e dodecaedros de Ouro.....	53
5.4.2 Mapeamento Eletroquímico das Facetas de Au por Deposição de Chumbo (Pb-UPD).....	55
5.4.3 Voltamétrie Cíclica para a Eletrooxidação de glicerol.....	58
5.4.4 Cronoamperometria.....	61
5.4.5 Medidas de Fotoeletrocorrente para a Eletrooxidação de Glicerol.....	63
6 CONCLUSÃO.....	66

1 INTRODUÇÃO

As alterações climáticas globais, causadas pelos gases de efeito estufa e pela poluição ambiental, têm motivado a busca por fontes alternativas de energia por parte de pesquisadores e fabricantes. Entre as várias opções, como energia solar, energia eólica, energia das marés e energia geotérmica, as células de combustível se destacam como uma das mais promissoras soluções de energia limpa e renovável. (Serov and Kwak 2010)

Uma célula a combustível convencional emprega hidrogênio como fonte de combustível. No entanto, alternativas orgânicas ao hidrogênio são preferíveis devido à sua menor complexidade e riscos, tanto no armazenamento quanto no transporte (Bianchini and Shen 2009). A recente conscientização sobre a necessidade de reduzir a dependência global de carbono intensificou a busca por novas soluções energéticas, como a promoção do hidrogênio, devido ao seu subproduto exclusivo da combustão ser água. O hidrogênio, ao ser oxidado, não libera CO₂ e pode ser convertido em eletricidade por meio de células a combustível. (Prinzhofer et al. 2019)

O hidrogênio é tipicamente encontrado na natureza combinado com outros elementos, formando diversas moléculas como água e gás natural, requerendo processos químicos para sua extração (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos 2010) . Recentemente, geólogos têm investigado a ocorrência natural de hidrogênio, observando sua presença surpreendente em poços rasos continentais, como durante perfurações de água no Mali, na exploração de petróleo e gás no Kansas, EUA, e em minas de rochas do embasamento [(CGEE. Adonis M. Saliba-Silva 2010) (Prinzhofer, Tahara Cissé, and Diallo 2018) (Khdhiri et al. 2015)]

De acordo com Suleman , F. (Suleman, Dincer, and Agelin-Chaab 2015) , 48% do hidrogênio é produzido a partir do gás natural, 30% pela indústria do petróleo, 18% pela gaseificação do carvão, 3,9% através do eletrólise e 0,1% por meio de outros métodos. Além disso, apresentam vantagens ao serem aplicadas em células a combustível de baixa potência, especialmente para dispositivos eletrônicos de pequeno porte. [(BAGOTZKY, V. S.; OSETROVA, N. V.; SKUNDIN 2023) (Matsuoka et al. 2005a)].

A sociedade e o meio ambiente demandam a adoção de novas opções

energéticas que substituam o petróleo e outras matérias-primas não renováveis. Diante desse desafio, a química e a engenharia propõem processos eficientes que visam maximizar o aproveitamento dos recursos disponíveis. A indústria do biodiesel apresenta um grande potencial de desenvolvimento, tanto no aprimoramento das reações de transesterificação quanto no aproveitamento dos coprodutos gerados. Utilizando óleos vegetais e animais como matéria-prima, o que contribui para a redução da pegada de carbono, a reação de síntese de biodiesel resulta em aproximadamente 90% de combustível e 10% de glicerol em proporção estequiométrica [(Ahmad et al. 2021) (Mota, Silva, and Gonçalves 2009)].

O glicerol possui diversas aplicações industriais, incluindo seu uso como umectante em cosméticos, aditivo em alimentos e monômero na síntese de plásticos. Além disso, pode ser empregado como matéria-prima para a produção de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos de maior valor agregado, como o ácido glicólico, cujo valor de mercado é significativamente superior ao do glicerol. Entre as reações envolvendo glicerol, a oxidação é particularmente relevante, pois produz compostos como ácido glicérico, ácido glicólico, ácido hidroxipirúvico, gliceraldeído e ácido mesoxálico, entre outros. Esses produtos têm aplicações em medicamentos, na indústria alimentícia, na química fina e na síntese de polímeros e materiais compósitos (Oliveira et al. 2013).

O aumento do consumo de biodiesel (fonte renovável) em substituição ao petróleo insere grande quantidade de glicerol, como subproduto no mercado, ocasionando uma notável redução nos preços do glicerol bruto. Além disso, outras vantagens associadas ao glicerol como opção de combustível incluem sua baixa inflamabilidade, baixa volatilidade, elevado ponto de ebulição e sua produção renovável a partir de matérias-primas biológicas (Marshall and Haverkamp 2008) (Schnaidt et al. 2011). No entanto, uma limitação importante é a lentidão da oxidação do glicerol, o que requer a criação de catalisadores eficazes para sua aplicação como combustível (Nirmala Grace and Pandian 2006).

Foi descoberto que o ouro supera consideravelmente a platina e o paládio na oxidação do glicerol em meio alcalino, registrando densidades de corrente de

pico 6,5 e 8,8 vezes maiores, respetivamente, embora em potenciais de pico consideravelmente mais elevados (J. H. Zhang et al. 2012). Devido ao custo elevado do ouro, é comum empregá-lo na forma de nanopartículas para otimizar a área superficial específica em reações catalíticas. Essa abordagem apresenta uma vantagem adicional, já que as nanopartículas de ouro exibem propriedades eletrônicas distintas, dependentes do tamanho, incluindo uma transição de sua natureza metálica (Kohyama et al. 2007). Além disso, a presença significativa de átomos nos cantos e bordas das nanopartículas proporciona sítios vazios propícios para a ligação de reagentes, ao mesmo tempo em que induz ligações Au-Au tensionadas, impactando o comportamento catalítico do ouro em reações [(Bus, Miller, and van Bokhoven 2005) (Lee et al. 2010)].

Pesquisas têm demonstrado que as propriedades catalíticas dos nanocristais de ouro são altamente influenciadas por seu tamanho, forma, composição e estrutura. Especificamente, o efeito de forma é notadamente significativo e é derivado principalmente dos diferentes planos cristalinos presentes na superfície dos nanocristais. Por exemplo, nanocristais que possuem facetas de alto índice demonstram uma notável atividade catalítica (Kiriya et al. 2015) (Tian, Zhou, and Sun 2008). E uma elevada energia de superfície, no entanto, esta característica o que pode resultar em instabilidade estrutural e uma subsequente redução de atividade ao longo dos ciclos catalíticos. Uma abordagem alternativa consiste na escolha de nanocristais de ouro por três tipos de planos de baixo índice, como (111) e (110). Facetas de alto índice geralmente exibem maior atividade catalítica comparadas às de baixo índice devido à maior densidade de sítios ativos e defeitos estruturais. Essas características facilitam a adsorção e reação dos reagentes na superfície. Em contraste, facetas de baixo índice, com menos defeitos e maior estabilidade, tendem a ter menor reatividade (Farias, Tremiliosi-Filho, and Camara 2023).

A investigação sobre a oxidação do glicerol justifica-se pela sua relevância na produção de energia a partir de fontes renováveis, sendo um subproduto abundante e economicamente viável do biodiesel. A análise eletroquímica dessa reação em superfícies de ouro permite uma compreensão aprofundada dos mecanismos envolvidos, abrindo oportunidades para otimizações na conversão

eletroquímica do glicerol em energia.

O estudo em meio alcalino é motivado pela relevância prática das operações de células a combustível nessas condições, contribuindo para o aprimoramento de tecnologias mais eficientes e fornecendo percepções valiosas sobre processos eletroquímicos.

O objetivo geral deste estudo é analisar a eletrooxidação de glicerol em nanopartículas de ouro com diversas morfologias, suportadas em eletrodo de carbono vítreo em meio alcalino. Os objetivos específicos incluem a síntese de nanoestruturas octaédricas e dodecaédricas de ouro, a caracterização eletroquímica por técnicas como voltametria cíclica e cronamperometria, além da avaliação do desempenho desses materiais na eletrooxidação do glicerol em meio alcalino.

A hipótese central sustenta que as diferentes morfologias das superfícies de ouro terão um impacto significativo na eficiência eletroquímica da reação de oxidação do glicerol em meio alcalino. A suposição é que certas formas de ouro proporcionarão sítios catalíticos mais eficazes, otimizando a taxa de oxidação do glicerol e contribuindo para um desempenho superior em células a combustível alcalinas.

A pesquisa utilizará metodologias eletroquímica, incluindo voltametria cíclica, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para observar os parâmetros que afetam o processo de fotoeletrocatalise. Os experimentos foram conduzidos em meio alcalino, simulando as condições operacionais usuais em células a combustível alcalinas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nanocristais de Ouro

O ouro, destaca-se por sua estética, brilho, resistência à corrosão, ductilidade e maleabilidade. Com uma história distinta, artefatos datados de 4.600 a 4.200 a.C. foram encontrados na Bulgária. Os egípcios utilizavam nanopartículas de ouro para o "elixir da longa vida" por volta de 4.000 a.C. Hieróglifos egípcios de 2.600 a.C., registros na Bíblia e evidências na América pré-Colombiana entre 900 e 500 a.C. atestam a significativa presença do ouro ao longo do tempo (Jéssica Sousa Santos Junqueira and Recebido em 26/11/2010 2012).

O ouro (elemento 79) desempenha papel significativo na história científica e tecnológica, destacando-se nos estudos de Michael Faraday com ouro coloidal e nas pesquisas de Ernest Rutherford sobre a arquitetura atômica. Eletrodos de ouro foram pioneiros nos primeiros *chips* de circuitos integrados, impulsionando a revolução da informação (Brody et al. n.d.).

As propriedades ópticas das nanopartículas metálicas, como ouro e prata, são diretamente influenciadas por seu tamanho e forma. Por exemplo, esferas de ouro exibem coloração vermelha, enquanto esferas de prata apresentam coloração amarela. A síntese dessas nanopartículas é afetada por vários fatores, como: técnica utilizada, tempo de reação, temperatura, intensidade de agitação, agente de formação, material de cobertura e dispersante. Tais fatores determinam a morfologia, que pode variar entre esférica, cilíndrica, hastes, cubos, discos, fios, tubos, estruturas ramificadas, prismas triangulares, bastões ou tetraédricas [(Eustis and El-Sayed 2006)(Khan, Vishakante, and Siddaramaiah 2013)].

O ouro apresenta diversas vantagens, incluindo biocompatibilidade em

pequenas proporções, notáveis propriedades físicas, químicas, ópticas, elétricas e catalíticas, além de uma síntese relativamente simples e controle preciso do tamanho das nanopartículas. Ele permite fácil modificação química da superfície e caracterização facilitada pela presença de uma banda de superfície plasmônica ressonante, que altera a coloração das nanopartículas. A ressonância de plasma de superfície gera uma oscilação da densidade de carga ao longo da interface entre um metal e um dielétrico, ambos com constantes dielétricas de sinais opostos (Silva 2016) .

A preparação das nanopartículas de ouro envolve a redução química de um precursor de ouro apropriado, geralmente HAuCl_4 (ácido tetracloroáurico) ou NaAuCl_4 (tetracloroaurato de sódio), mediante a utilização de um agente redutor que pode ser um sal, ácido orgânico, açúcar, aldeído, álcool, polímeros dentre outros (Melo Jr. et al. 2012). A morfologia, tamanho e cinética de reação das nanopartículas de ouro (AuNPs) estão intrinsecamente relacionadas a variáveis do processo, incluindo concentrações dos reagentes, temperatura, pH, presença de surfactantes e aditivos, entre outros (Giertyas et al. 2022).

2.2 Síntese de nanopartículas de Ouro “Gold Seed”.

A orientação morfológica durante a síntese de nanoestruturas metálicas representa uma vertente essencial e promissora na pesquisa de nanomateriais. Isso se justifica pela influência das formas e superfícies expostas das nanopartículas metálicas nas propriedades ópticas, catalíticas e demais características físicas e químicas desses materiais (Wu, Kuo, and Huang 2010).

Diversas geometrias simétricas de nanopartículas de ouro, tais como estruturas cúbicas, octaédricas e icosaédricas, foram sintetizadas. Dentre estas estruturas, a produção de nanocubos de ouro destaca-se como particularmente intrigante, pois são completamente delineados por faces (100) e apresentam maior complexidade na síntese. Apesar do êxito recente no crescimento de nanocubos de ouro, observa-se uma escassez de investigações abrangentes sobre as diversas propriedades e aplicações dessas nanoestruturas [(Santos, Matos, and Mazali 2022) (Lee 2014)].

A chamada dessorção por adsorção de hidrogênio não se manifesta em superfícies de Au, motivando a consideração de diversas alternativas para a avaliação da estrutura superficial de nanopartículas de Au moldadas. Uma abordagem exemplo baseia-se nos estudos de monocristal de Au realizados por Hamelin (Hamelin et al. 1990), nos quais se identificou que o perfil voltamétrico da região do óxido superficial exibe características distintas atribuídas a estruturas superficiais específicas. Essa metodologia foi adotada para a caracterização de nanopartículas de Au em formas diversas, tais como nanocristais octaédricos, e tetrahexaédricos (THH) (Xiao et al. 2020).

A habilidade de modular os tamanhos de nanocubos de ouro nessa faixa é desejável para investigações ópticas, funcionalização de superfícies e processos de montagem. Além dos nanocubos, recentemente foram descritas duas novas nanoestruturas de ouro: nanocristais rômnicos dodecaédricos e tri-soctaédricos (Solla-Gullón and Feliu 2020). Os voltamogramas obtidos em uma solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) indicaram uma notável redução na característica (111), alinhando-se claramente com a morfologia das partículas (octaédrica). De maneira semelhante, as nanopartículas cúbicas e octaédricas de ouro foram caracterizadas em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), exibindo características associadas às superfícies preferenciais (100) e (111), respectivamente. (Monzó et al. 2015). **Figura 1** demonstra o triângulo estereográfico unitário de nanocristais com faces poliédricas definidas por diversos planos cristalinos.

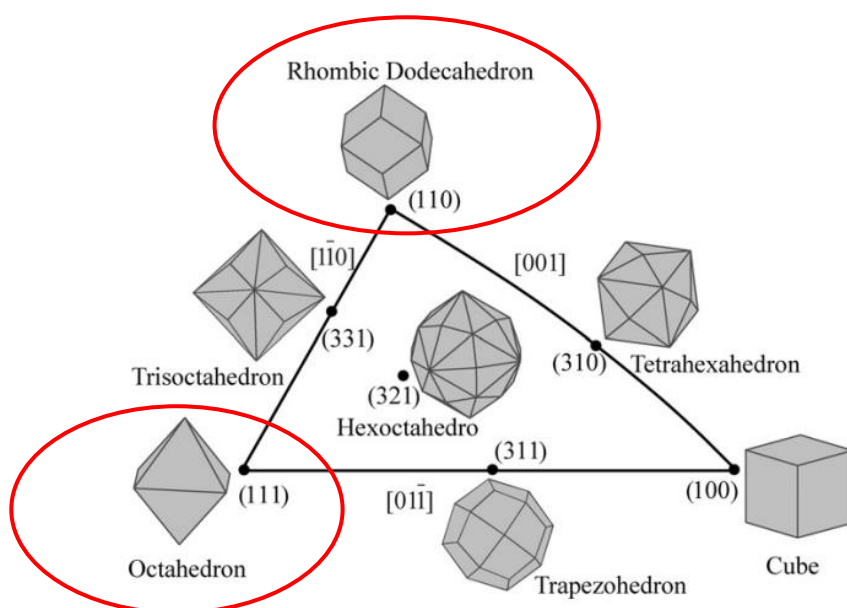


Figura 1: Triângulo estereográfico unitário de nanocristais poliédricos delimitados por diferentes planos cristalinos (Russell 2008).

2.3 Eletrooxidação de Glicerol

O avanço em direção a uma sociedade sustentável demanda a ampla implementação de tecnologias energéticas renováveis, confiáveis e economicamente viáveis, as células a combustível (CCs) são identificadas como dispositivos alternativos promissores para atender às crescentes demandas energéticas da humanidade (Kamat 2007; Steele and Heinzl 2001).

Em contraste com as células a combustível alimentadas por H₂, as Células a Combustível de Álcool Direto (DAFCs) têm suscitado considerável interesse devido à facilidade na produção, purificação e armazenamento de combustíveis líquidos [(Antolini and Gonzalez 2010)(Hachiya, Honbo, and Itaya 1991)]. Entre os diversos álcoois, a eletrooxidação de metanol, etanol e glicerol tem sido extensivamente explorada [(Zhou et al. 2005)(Shen and Xu 2006)], devido aos seus mecanismos de reação simplificados e densidade energética teórica relativamente elevada (4,047 kWh/Kg¹, 5,442 kWh/Kg¹e 6,331 kWh/Kg¹), respectivamente, para oxidação completa a CO₂). Entretanto, a toxicidade do metanol e a elevada volatilidade do etanol, acompanhadas de seus baixos pontos de fulgor, persistem como questões críticas em condições práticas de operação (Matsuoka et al. 2005b).

O glicerol, por sua vez, representa uma molécula altamente funcionalizada, não tóxica, não volátil e não inflamável, com uma densidade energética teórica de 6,331 kWh/Kg¹. (Mattos and Rodriguez 2014)

Apesar das diversas aplicações potenciais, é difícil encontrar um uso adequado para a grande quantidade de glicerol produzido. Estima-se que aproximadamente 10% do peso do biodiesel seja convertido em glicerol (Quispe, Coronado, and Carvalho Jr. 2013). Assim, os 5,35 milhões de metros cúbicos de biodiesel produzidos no Brasil em 2018 (Agencia Nacional do Petroleo n.d.), geraram entre 0,46 e 0,48 milhões de toneladas de glicerol. Isso indica que o Brasil está próximo de superar a quantidade anual de glicerol produzida

mundialmente em 2002 (Quispe et al. 2013).

2.4 Nanopartículas de Au para eletrooxidação de Glicerol

A utilização do glicerol em células a combustível é desafiadora devido à necessidade de sobpotenciais relativamente elevados para atingir correntes adequadas durante a sua oxidação eletrocatalítica. Para mitigar essa questão, torna-se imperativo o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores específicos para a oxidação do glicerol. Estudos indicaram que, em eletrólitos alcalinos, o ouro manifesta uma capacidade superior de gerar corrente em comparação com a platina e o paládio (J. H. Zhang et al. 2012).

Portanto, o ouro emerge como uma escolha promissora para a oxidação eletrocatalítica do glicerol. Semelhante a muitos outros eletrocatalisadores, o ouro é tipicamente disperso em um suporte, na forma de nanopartículas, visando minimizar os custos associados ao material empregado no eletrodo. As cargas metálicas utilizadas nesses eletrocatalisadores frequentemente atingem valores consideravelmente mais elevados, alcançando até 20% em peso, em comparação com as cargas empregadas na catálise heterogênea. Por exemplo, estudos sobre a oxidação heterogênea do glicerol foram conduzidos utilizando apenas 1% em peso de ouro [(Sobczak, Jagodzinska, and Ziolek 2010) (Carrettin et al. 2002)].

A eficácia do ouro como eletrocatalisador para a oxidação do glicerol é otimizada mediante a consideração da síntese de nanopartículas com morfologias distintas. A investigação das propriedades catalíticas dessas diferentes morfologias de nanopartículas de ouro emerge como uma extensão natural do estudo, fornecendo *insights* valiosos sobre como a forma e a estrutura dessas partículas podem impactar diretamente o desempenho catalítico. A exploração de nanopartículas de ouro com morfologias variadas não apenas enriquece a compreensão fundamental dos mecanismos envolvidos, mas também proporciona uma base sólida para o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes e específicos para a oxidação do glicerol em células de combustível (Nunes and Guerreiro 2013).

2.5 Técnicas Eletroanalíticas

A Eletroanalítica constitui uma área situada na interseção da Ciência Analítica e da Eletroquímica. Esta última, em um contexto mais amplo, trata do exame de reações que implicam corrente e potencial elétrico. A Eletroanalítica engloba a elaboração, aplicação, validação, compreensão e caracterização de métodos de análise química que exploram fenômenos eletroquímicos (Zanoni et al. 2017).

Métodos eletroquímicos são frequentemente empregados para a modificação de eletrodos com nanopartículas de ouro. Esses métodos (eletro deposição e eletrofixação) não são utilizados para a síntese das nanopartículas em si. Em vez disso, estas são adquiridas comercialmente e posteriormente imobilizadas nos eletrodos. A produção de nanopartículas de ouro por métodos eletroquímicos baseia-se na eletrorredução de íons áuricos em soluções orgânicas ou aquosas, com a presença de estabilizantes [(Herizchi et al. 2016)(Reetz and Helbig 1994)(Zhang, Wei, and Chen 2013)].

Ao longo do tempo, o avanço das instrumentações analíticas tem sido acompanhado por um aumento na adoção das técnicas eletroanalíticas como sistemas de detecção. Exemplos dessas técnicas incluem a voltametria cíclica (VC), voltametria *underpotential deposition* (UPD) e Cronoamperometria (CR). (Rohwedder 2009).

2.5.1 Voltametria Cíclica

A técnica de Voltametria Cíclica (VC), embora não seja empregada com frequência em análises quantitativas, é amplamente utilizada quando se deseja conhecer o comportamento eletroquímico do(s) analito(s) de interesse. Por meio dela é possível estudar reações redox de forma mais detalhada, detectar possíveis intermediários de reações, acompanhar reações envolvendo formação de produtos de adsorção e caracterizar superfícies de eletrodos modificados [(Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch 2006)(Roushani, Mohammadi, and Valipour 2020)].

A técnica envolve a aplicação de potenciais elétricos ao eletrodo de trabalho, variando ao longo do tempo dentro de uma faixa pré-determinada em um formato de onda triangular, conforme ilustrado na **Figura 2 (A)**. A varredura de potencial inicia-se a partir do eixo E_0 , progredindo linearmente até atingir um potencial de inversão (E_i) durante a fase de varredura direta. Posteriormente, a varredura é reversa, indo em direção a um potencial final, que pode ou não coincidir com E_0 , caracterizando a varredura inversa. A escolha da faixa de potencial deve abranger os potenciais de oxidação e/ou redução dos analitos estudados, e o sentido da varredura pode ser anódico ou catódico (Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch 2006).

A varredura anódica, que parte de potenciais menos positivos para mais positivos, favorece a oxidação de espécies próximas à superfície do eletrodo de trabalho, resultando em um aumento na corrente do sistema. O ponto máximo dessa corrente é denominado corrente de pico anódico (I_{pa}), e o potencial correspondente é o potencial de pico anódico (E_{pa}). Por outro lado, a varredura catódica, iniciada a partir de potenciais mais positivos para menos positivos, favorece a redução de espécies na camada de difusão, levando a uma diminuição na corrente total do sistema. O valor mínimo dessa corrente é denominado corrente de pico catódico (I_{pc}), e o potencial associado é o potencial de pico catódico (E_{pc}), conforme ilustrado na Erro! Fonte de referência não encontrada.(Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch 2006).

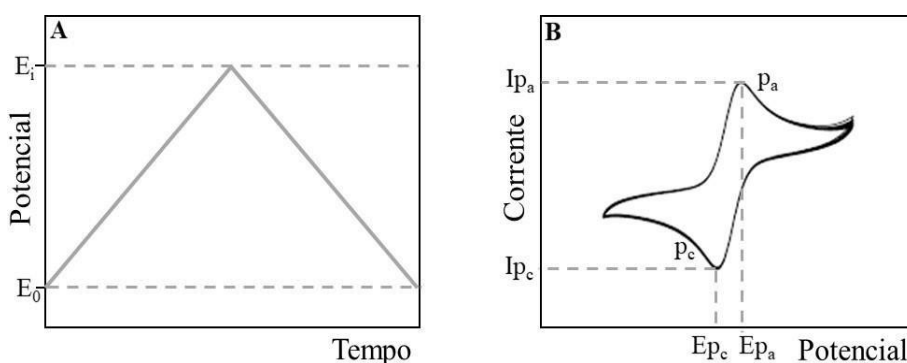


Figura 2: A: Representação do processo de varredura de potencial na voltametria cíclica. B: Gráficos resultantes da relação entre corrente e potencial.

Espécies próximas à superfície do eletrodo estão diretamente na interface e participam ativamente das reações eletroquímicas, enquanto a camada de difusão é a região onde as concentrações das espécies variam gradualmente e o transporte de massa ocorre por difusão até a superfície do eletrodo. As técnicas de varredura de potencial, como a VC, são comumente empregadas em sistemas estacionários, podendo também ser utilizadas em sistemas hidrodinâmicos. Seu uso primário inclui a identificação de espécies presentes na solução e análises semiquantitativas de velocidades de reação (JORPES 2023).

2.5.2 Voltametria de Deposição a Baixos Potenciais (UPD)

Métodos eletroquímicos constituem ferramentas eficazes na caracterização de superfícies de materiais, destacando-se a técnica de *underpotential deposition* (UPD) a qual tem sido empregada na análise superficial de metais nobres. Por meio desta técnica, é possível obter informações tanto qualitativas quanto quantitativas acerca das fases presentes nos materiais estudados (Mayet et al. 2019) (Hamelin and Martins 1996).

A (UPD), de um metal é definida como o processo de deposição desse metal sobre um substrato metálico de composição distinta, em uma faixa de potencial na qual não ocorre a formação de uma nova fase pura no substrato. Esse fenômeno eletroquímico compreende a adsorção de uma camada monomolecular do metal sobre a superfície de outro metal [(Mayet et al. 2019) (Oviedo et al. 2016)]. A investigação desse processo é frequentemente conduzida por meio da técnica de voltametria cíclica (VC) tendo como base o sentido catódico e seguindo no sentido anódico, uma abordagem eletroquímica dinâmica que possibilita a análise do comportamento eletroquímico das espécies que se difundem em direção à superfície do eletrodo, bem como dos fenômenos na interface (Hamelin and Martins 1996).

A eletrodeposição de átomos metálicos em uma superfície metálica diferente, manifestando-se a potenciais mais positivos do que os previstos pela equação de Nernst, configura o fenômeno denominado *Underpotential Deposition* (UPD) (Oviedo et al. 2016). A ocorrência dessa eletrodeposição em potenciais superiores ao potencial de redução ($E_{\text{upd}} > E$) é atribuída às interações

significativas entre o metal depositado e a estrutura da superfície do substrato. Na região de UPD, o metal é depositado sobre o substrato de maneira monocamada, mediante um processo autolimitante de deposição, ao passo que na Overpotential Deposition (OPD), a deposição ocorre em multicamadas, carecendo de um comportamento controlado (**Figura 3**).

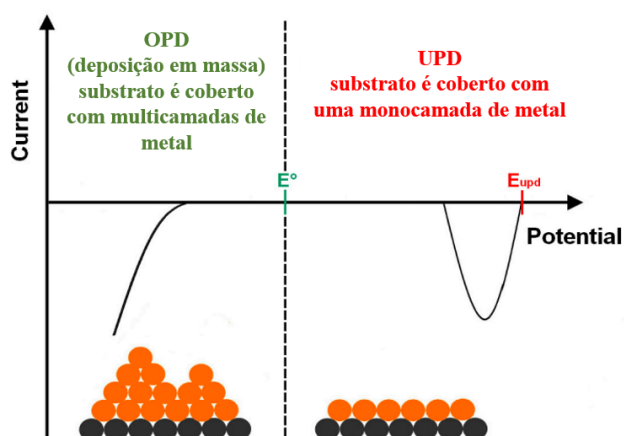


Figura 3: Diagrama de uma curva de voltametria exibindo os padrões de comportamento associados à *Underpotential Deposition* (UPD) e *Overpotential Deposition* (OPD), Fonte (Oviedo et al. 2016).

O estudo da adsorção e deposição de átomos metálicos em substratos metálicos distintos tem recebido notável atenção devido à forte ligação entre os átomos adsorvidos (adátomos) e o substrato. Essa interação oferece a oportunidade de controlar o comportamento de crescimento e a estrutura superficial resultante da *Underpotential Deposition* (UPD). A UPD possibilita o controle preciso da cobertura da superfície e a investigação de suas propriedades, servindo como um modelo para testar e explorar os modelos teóricos de estruturas superficiais (Herrero, Buller, and Abruña 2001).

A eletrodeposição de chumbo (Pb^{2+}) em ouro (Au^{3+}) tem sido amplamente investigada em estudos sobre a estrutura superficial de eletrodos de (Au), utilizando a técnica (UPD). Esses estudos possibilitam a atribuição de diferentes picos voltamétricos a processos de deposição que ocorrem em planos de baixo índice, terraços e degraus da superfície do eletrodo. A influência da orientação cristalográfica sobre o processo de deposição tem sido amplamente discutida na

literatura (Mayet et al. 2019).

A (UPD) tem sido observada em ouro policristalino, em facetas de baixo índice como (100) e (111), e em facetas vicinais e superfícies escalonadas. Devido à diferença significativa de tamanho entre os átomos de (Pb) e (Au), com o (Pb) sendo cerca de 20% maior, formam-se camadas ad-incomensuráveis. Esse comportamento é exemplificado na análise de uma monocamada de chumbo sobre Au(111) (Mayet et al. 2019).

Uma aplicação desta técnica reside na utilização do perfil de voltametria para caracterizar a superfície de eletrodos monocristalinos, com o propósito de identificar suas fases (Rusling and Suib 1994). Os picos predominantes Pb-Au podem ser empregados como marcadores para a caracterização da superfície dos eletrodos, Hernández et al., (Hernández, Solla-Gullón, and Herrero 2004) investigou a deposição de chumbo (Pb) em meio básico sobre a superfície de eletrodos monocristalinos de ouro, os quais possuem superfícies com baixos índices de Miller conhecidos. O estudo revelou a identificação de picos distintos na voltametria em diferentes potenciais, correlacionados aos diversos planos basais dos eletrodos. Esses resultados indicam que a deposição de Pb pelo processo de (UPD) é altamente sensível a alterações na estrutura superficial dos eletrodos de ouro (**Figura 4**).

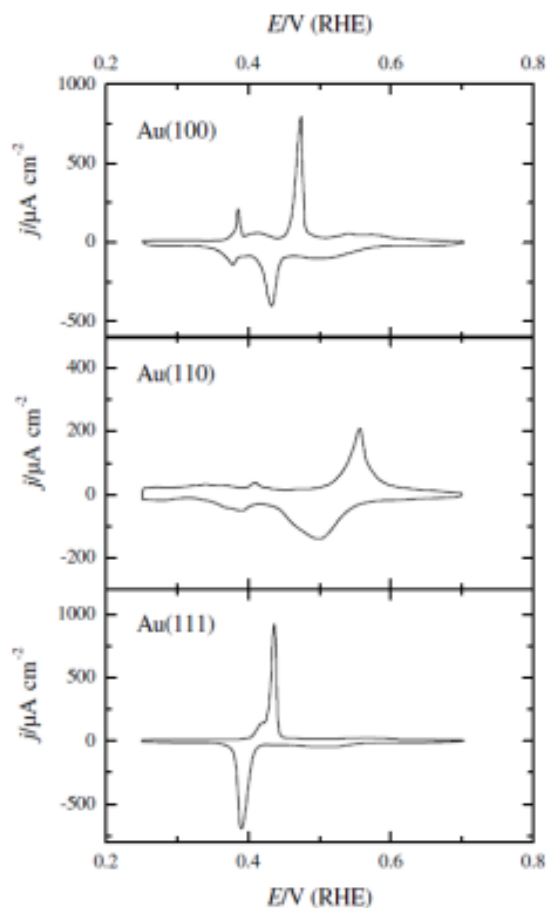


Figura 4: Curvas de voltametria dos eletrodos de Au(100), Au(110) e Au(111), adquiridas empregando uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, com uma taxa de varredura de 50 mV s^{-1} . Dados obtidos a partir da referência (Hernández et al. 2004).

Nos voltamogramas, o eixo-x representa o parâmetro imposto ao sistema, normalmente o potencial aplicado (E), em relação ao potencial do eletrodo de referência, que, na Figura 5, é o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE, do inglês *Reversible Hydrogen Electrode*). O eixo-y representa a resposta em densidade de corrente (i), que é a corrente (A) medida dividida pela área eletroativa (cm^2) do eletrodo.

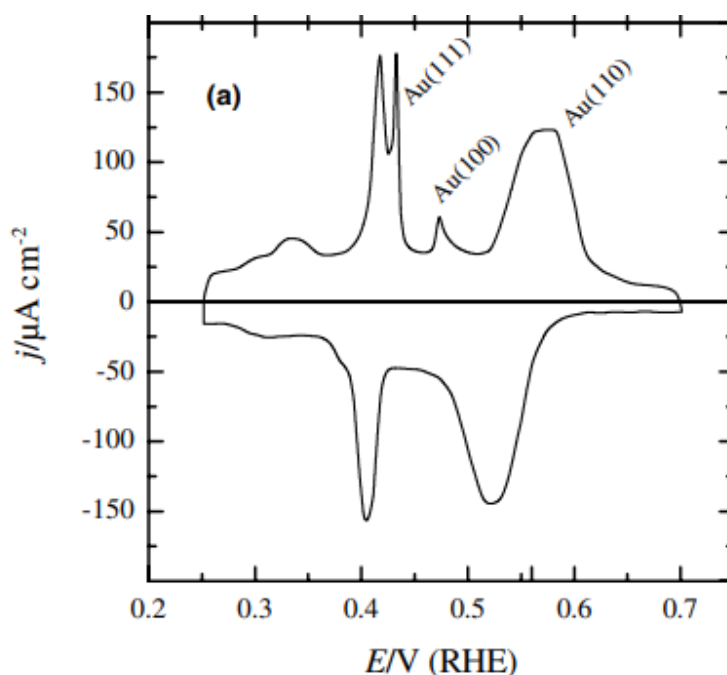


Figura 5: Voltamograma de um eletrodo de ouro poliorientado, adquiridos por meio de uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH + 1 mmol L^{-1} $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, com uma taxa de varredura de 50 mV s^{-1} . Adaptado de [13].

Uma aplicação adicional de significativa relevância da voltametria cíclica, especialmente no contexto da investigação de superfícies de nanopartículas metálicas, reside na avaliação da limpeza dessas superfícies, ou seja, na remoção dos surfactantes empregados como agentes de estabilização das nanopartículas [(García-Cruz, Montiel, and Solla-Gullón 2019a) (García-Cruz, Montiel, and Solla-Gullón 2019b)]. Destaca-se que a eficácia desse processo é um pré-requisito essencial para a correta caracterização da superfície de nanopartículas metálicas (Vidal-Iglesias et al. 2012).

O método predominante para a síntese de nanopartículas metálicas com formas específicas é a redução química do precursor metálico em presença de um agente de estabilização (Montiel et al. 2017). Os agentes de estabilização desempenham um papel crucial no processo de crescimento das nanopartículas, interagindo com facetas específicas e influenciando a energia superficial para promover a formação de nanopartículas com formatos preferenciais. A adsorção do agente de estabilização em facetas de nanopartículas dificulta a deposição de novos átomos nessas áreas, resultando na formação de nanopartículas com

a forma determinada pelas facetas ligadas aos agentes de estabilização (Xia, Xia, and Peng 2015).

Contudo, a influência desses agentes é diretamente observada nos voltamogramas, destacando a necessidade crítica de procedimentos de limpeza da superfície das nanopartículas. A ausência desse processo pode resultar em medidas não reproduzíveis (Vidal-Iglesias et al. 2012). Em geral, a presença de picos bem definidos e reversíveis, simétricos, nos diferentes estados de adsorção e dessorção de hidrogênio ou ânions é uma evidência clara de uma adequada limpeza da superfície das nanopartículas (Montiel et al. 2017).

2.5.3 Cronoamperometria

A cronoamperometria é um método eletroanalítico no qual a magnitude do sinal elétron (corrente) é registrada em relação ao tempo. Nessa técnica, é aplicado um potencial constante para monitorar a corrente fluindo pelo eletrodo de trabalho ao longo do tempo, mantendo um potencial fixo para a reação redox do substrato em estudo. Em sistemas com espécies eletroativas adsorvidas na superfície do eletrodo, como em eletrodos de medição de qualidade (EQM), são essenciais na cronoamperometria para garantir medições precisas, estáveis e reproduzíveis, facilitando a avaliação confiável dos processos eletroquímicos. Ocorre a redução ou oxidação completa do mediador, estabilizando electroquimicamente o analito. Isso resulta em uma variação de corrente devido ao processo catalítico. Se a corrente observada mostrar uma relação linear com a concentração do analito, o eletrodo modificado pode ser utilizado como sensor cronamperimétrico (Isnaini 2012).

2.6 Fotoeletrocatalise

O fenômeno da fotocatalise ocorre devido à aceleração de uma fotoreação mediada pela ação de um foto catalisador (Balkus 2013). De maneira resumida, esse processo se desencadeia pela absorção de radiação incidente que contenha fótons com energia superior ao *band gap* do material. Isso induz a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron-buraco (éxciton) (Isnaini 2012). O éxciton gerado no

fotocatalisador participa em reações de oxirredução, possibilitando a geração de energia fotovoltaica, fotodegradação de poluentes orgânicos e produção de hidrogênio (Jafari et al. 2016).

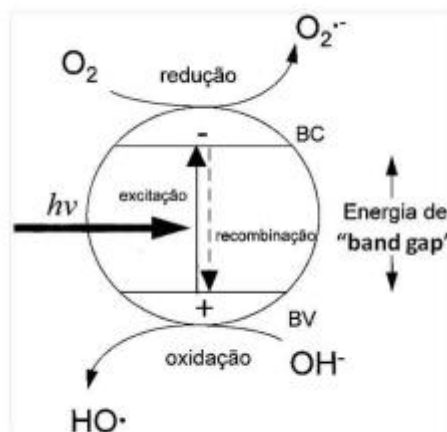


Figura 6 : Diagrama ilustrativo de uma partícula semicondutora excitada por radiação $(h\nu)$. BV representa a Banda de Valência, enquanto BC indica a Banda de Condução (Jafari et al. 2016).

Os processos fotocatalíticos podem ser divididos como homogêneos ou heterogêneos. No método homogêneo, o catalisador está na mesma fase que o sistema de trabalho, proporcionando uma vantagem significativa na área de contato entre o catalisador e o sistema. No entanto, a utilização de catalisadores homogêneos é restrita devido aos custos elevados associados à recuperação do catalisador. Por outro lado, na catálise heterogênea, os reagentes estão em uma fase distinta em relação ao fotocatalisador (Van Gerven et al. 2007). Isso resulta em menor custo e simplifica a separação, viabilizando sua aplicação em diversos sistemas, como em processos de tratamento de águas residuais e na produção de hidrogênio (Ibhadon and Fitzpatrick 2013).

A utilização da radiação solar para impulsionar processos fotocatalíticos em diversas aplicações é viabilizada por meio de células eletroquímicas, tais como células de silício, células solares sensibilizadas por corantes e células solares à base de perovskitas. Todas essas tecnologias fundamentam-se na excitação de um semicondutor mediante a radiação solar para gerar eletricidade [(Battaglia, Cuevas, and De Wolf 2016)(Boix et al. 2014)].

2.7 Caracterização Físico-Químicas por imagens

No mundo da investigação microscópica, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) surgem como poderosas aliadas, permitindo-nos explorar as minúcias que escapam à observação tradicional. A MEV revela detalhes tridimensionais de superfícies, oferecendo uma visão aprofundada de estruturas microscópicas. Por outro lado, a MET mergulha ainda mais fundo, penetrando nas camadas internas de materiais e desvendando características atômicas. Juntas, essas técnicas proporcionam uma visão holística, revelando segredos ocultos no micromundo e redefinindo os limites do conhecimento científico

2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura é composto por uma fonte monocromática de elétrons de alta energia, que são focalizados em uma amostra por meio de um sistema de três lentes eletromagnéticas, condensadoras e a objetiva. A amostra, posicionada em um porta-amostras, é submetida a varreduras enquanto detectores registram os sinais de interesse. O sistema também inclui dispositivos de vácuo e arrefecimento (FERREIRA and Tese 2011). Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, ocorre interação entre os elétrons incidentes e os elétrons dos átomos da amostra, que pode ser detectada por meio de elétrons primários ou retro espalhados e elétrons da amostra secundários (FERREIRA and Tese 2011).

Os elétrons retrodifundidos resultam da colisão elástica entre um elétron incidente e um elétron dos átomos da amostra, sendo disperso. A quantidade é proporcional ao número atômico na amostra, tornando os elementos mais pesados mais brilhantes do que aqueles de menor número atômico em uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os elétrons secundários são gerados quando um elétron incidente se aproxima o suficiente de um átomo da amostra para transferir parte de sua energia aos elétrons menos energéticos, geralmente na camada K. Esse processo resulta na perda de energia, desvio da trajetória do elétron incidente, conferindo-lhe uma energia cinética muito baixa, em torno de 5,0 eV, sendo denominado de "elétron secundário". A geração

desses eletrons está associada à topografia da amostra, sendo que, devido à sua baixa energia, apenas aqueles próximos à superfície (≤ 10 nm) podem ser analisados. Para sua detecção, é necessário o uso de um coletor, que atrai os eletrons secundários com carga negativa antes de chegarem à detectora, eletron metálico com uma carga positiva que atrai antes deles chegarem ao detector, um componente essencial para esse processo (FERREIRA and Tese 2011).

2.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) utiliza uma fonte de eletrons monocromáticos, focalizada por um sistema de lentes e condensadores para controlar o tamanho do feixe incidente na amostra. Colocada em um porta-amostras, a porção do feixe transmitida através da amostra é focalizada por uma lente objetiva, formando uma imagem ampliada por um sistema de lentes antes de ser projetada no visor. As áreas escuras e claras da imagem correspondem a regiões da amostra onde foram transmitidos maior e menor número de eletrons, respectivamente. Essa técnica possibilita a análise do tamanho, forma e arranjo de partículas, podendo alcançar a escala dos diâmetros atômicos e revelar o arranjo atômico, incluindo organização e defeitos, na faixa de poucos nanômetros. A aplicação de diferentes detectores ao TEM, como para a emissão de raios-X característicos dos elementos presentes na amostra, permite análises composicionais e estruturais. Os eletrons transmitidos, desviados por átomos da amostra sem perda de energia, obedecem à lei de Bragg, sendo difratados de acordo com a fórmula $\lambda = 2d \sin\theta$. O ângulo de difração, θ , depende da distância interatômica, d , permitindo a formação de padrões de pontos que revelam informações sobre orientação, arranjos atômicos e fases presentes na amostra (FERREIRA and Tese 2011).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral:

Estudar a eletrooxidação de Glicerol sobre nanopartículas de Ouro com diferentes morfologias suportadas sobre a superfície de carbono vítreo em meio alcalino.

3.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar nanoestruturas de ouro octaédricas e dodecaédricas;
- Caracterizar eletroquimicamente os materiais por meio das técnicas de Voltametria Cíclica, Cronoamperometria, voltametria *underpotential deposition* (UPD) ou Deposição de baixos potencial (DBP) com célula a combustível ;
- Analisar o desempenho do material sobre o eletrodo de carbono vítreo adquirido perante da reação de eletrooxidação do Glicerol em meio alcalino.
- Caracterizar as nanoestruturas obtidas por Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Avaliar os principais parâmetros que afetam o processo de fotoeletrocatalise, incluindo a intensidade da luz e o tempo de reação.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada ultrapura (18,3 M Ω , cm).

As soluções de limpeza foram elaboradas a partir de ácido sulfúrico (H₂SO₄, 97%, Merck) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%, Proquímicos). A limpeza de toda vidraria se deu por meio da sua imersão por 8 horas em uma solução contendo permanganato de potássio (KMnO₄) e hidróxido de potássio (KOH) em meio aquoso na proporção de 4:1:3 (KMnO₄/H₂O₂/H₂O). Após esse tempo as vidrarias foram lavadas para retirar o excesso de KMnO₄ e submergida em solução piranha (H₂SO₄/H₂O₂/H₂O) na proporção 1:3:2 para remoção de KMnO₄ residual fixado nas paredes dos recipientes. Por fim, todo o material foi lavado três vezes com água deionizada aquecida para a remoção dos resíduos de solução piranha. Este processo é repetido e duas a três vezes.

O eletrólito suporte foi preparado utilizando hidróxido de sódio (NaOH 0,5 mol L⁻¹ 99,99%, Sigma-Aldrich).

Para a síntese das nanopartículas de ouro foram utilizados:

- Tri-hidrato de tetracloroaurato de hidrogênio (III) (HAuCl₄·3H₂O, 99,9% Aldrich);
- Cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC, 95%, TCI);
- Borohidreto de sódio (NaBH₄, 98%, SigmaAldrich);
- Ácido ascórbico (AA, 99,7%, Riedel-de Haen);
- Brometo de sódio (NaBr, UCW);
- Iodeto de potássio (KI, JT Baker)

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em atmosfera de Nitrogênio (N₂ 99,99%, White Martins).

4.2 Sínteses dos Nanopartículas de Ouro (Au)

4.2.1 Sementes de Ouro

A primeira etapa na preparação das nanopartículas de ouro se deu pela crescimento de sementes, (*Seed Growth*). A síntese foi adaptada (Chiu et al. 2012). Primeiramente foi preparado em balão volumétrico de 10 mL uma solução-mãe de HAuCl_4 . Em seguida, 85 μL HAuCl_4 da solução mãe foi diluída a um volume final de 10 mL atingindo a concentração 0,24 mmol L^{-1} , 0,32g de CTAC foi dissolvido a essa mistura. Simultaneamente, uma solução de 10 mL de NaBH_4 a 0,02 mol L^{-1} , mantida refrigerada, foi preparada. Em seguida, sob agitação magnética, foram adicionados 0,45 μL de NaBH_4 a 0,02 mol L^{-1} à solução contendo HAuCl_4 e CTAC, resultando em uma solução de tonalidade marrom, característica da formação das sementes de ouro. Posteriormente, as sementes foram envelhecidas por 1 hora a 30°C para a decomposição do excesso de NaBH_4 (Chiu et al. 2012). A **Figura 7** mostra o Desenho esquemático Crescimento de sementes.

❖ Crescimento de sementes, (*Seed Growth*)

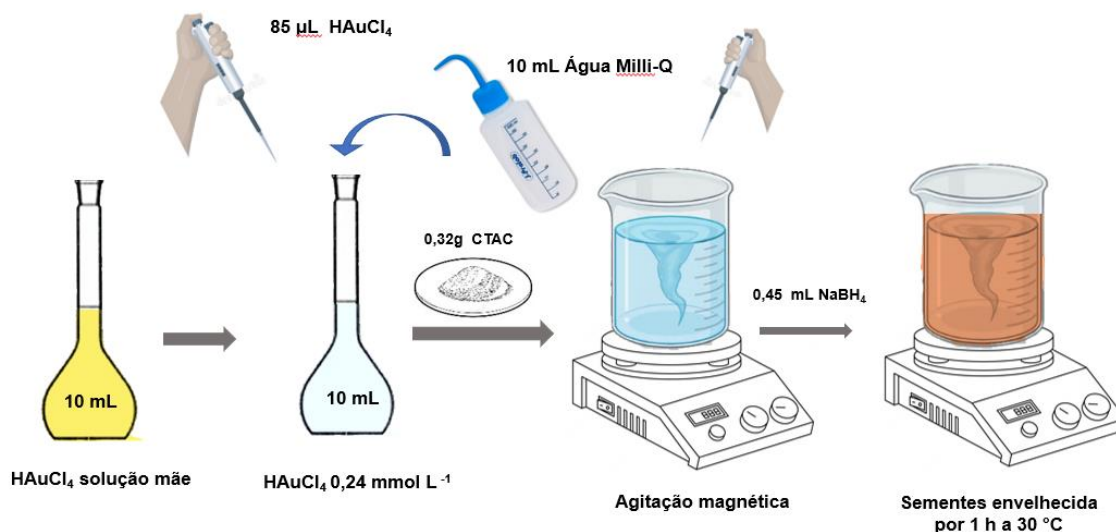
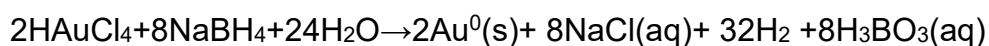


Figura 7: Desenho esquemático mostrando o Crescimento de sementes,(Seed Growth) ou crescimento de sementes. Fonte: Autor



A equação acima descreve a síntese de nanopartículas de ouro metálico a partir do ácido tetracloroáurico HAuCl_4 usando borohidreto de sódio NaBH_4 como agente redutor. Nesta reação, o Au^{3+} do HAuCl_4 é reduzido a ouro metálico Au^0 , enquanto o NaBH_4 é oxidado, resultando na formação de H_2 e H_3BO_3 . O produto de interesse, o ouro metálico, precipita na forma de nanopartículas, sendo essa reação amplamente utilizada em sínteses de nanopartículas de ouro (Chiu et al. 2012).

4.2.2 Síntese dos Dodecaedros de Ouro.

Para a preparação dos dodecaedros de ouro adicionou-se em dois frascos identificados como A e B a seguinte solução, contidos 9,565 mL H_2O de Água deionizada, 0,32g de CTAC $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. 250 μL de solução HAuCl_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), 10 μL da solução de brometo de sódio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e por fim 150 μL da solução de ácido ascórbico $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Após a finalização do processo a solução tende a ficar incolor.

Posteriormente adicionou-se ao frasco A 25 μL da solução contendo as sementes de ouro e em seguida, a solução foi agitada rapidamente por 5 s observou-se a mudança de tonalidade da solução rosa perolado. Após essa etapa, 25 μL desta solução (Frasco A) foi transferida para o para a solução do frasco B e por fim agitada por 10 s onde a solução B mudou de coloração para um rosa claro (Chiu et al. 2012).

Em uma etapa final, o precipitado foi recuperado após um processo de centrifugação a 5.000 rpm durante 10 minutos. O material recuperado foi lavado três vezes com água por meio de sucessivas rodadas de centrifugação com a remoção do sobrenadante. Ao material precipitado obtido após as lavagens foi adicionado 1 ml de água deionizada, como ilustrada na **Figura 8**.

❖ Síntese de Dodecaedros de Ouro AuDR

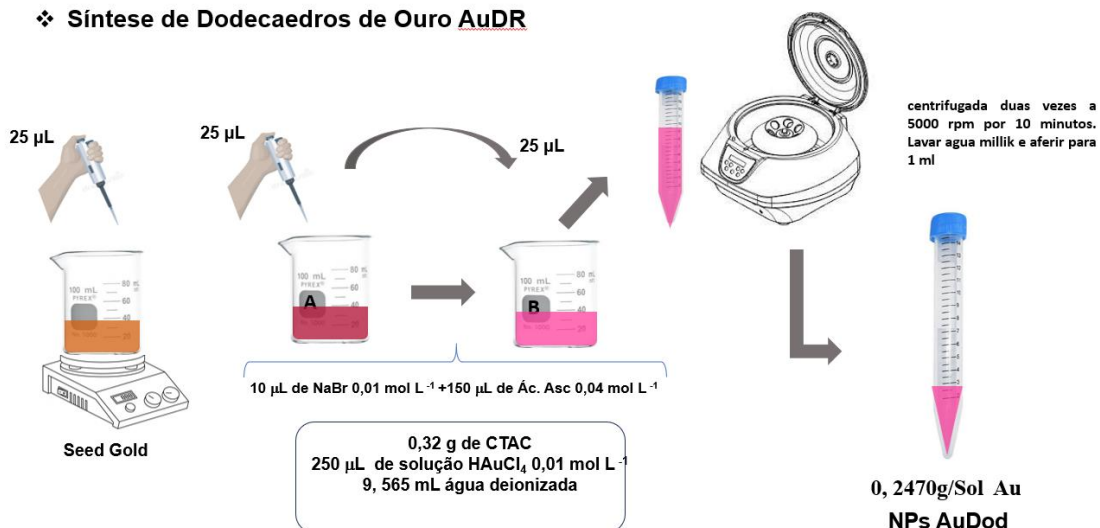


Figura 8 : Desenho esquemático mostrando a síntese das nanopartículas de Au dodecaedros. Fonte Autor.

4.2.3 Síntese dos Octaedros de Ouro.

Para a preparação dos octaedros de ouro, identificou-se inicialmente dois frascos como A e B. Em temperatura ambiente estavam contidos 9,475 mL de solução aquosa de CTAC (0,10 mol L⁻¹). Posteriormente, adicionou-se 250 µL de solução de HAuCl₄ (0,01 mol L⁻¹) e, em seguida, adicionamos 5 µL de solução de iodeto de potássio (0,01 mol L⁻¹) e por fim foram adicionados 220 µL de uma solução ácido ascórbico (0,04 mol L⁻¹). Após a finalização do processo a solução tende a ficar incolor.

Posteriormente, 50 µL da solução semente foram adicionados ao frasco A e agitada por 5 s e após esse tempo observou-se a mudança da coloração para um tom rosa claro. Em seguida, 50 µL desta solução (frasco A) foram transferidas para outra solução do frasco B com agitação por 10 s, observamos a mudança de coloração para um roxo claro (Chiu et al. 2012).

Após essa etapa, o precipitado foi recuperado por centrifugação a 5.000 rpm por 10 minutos. O mesmo foi lavado três vezes com água por meio de sucessivas rodadas de centrifugação com a remoção do sobrenadante. Por fim, adicionou-se 1mL de água deionizada. Abaixo a representação esquemática na

Figura 9 com o resumo das etapas descritas anteriormente:

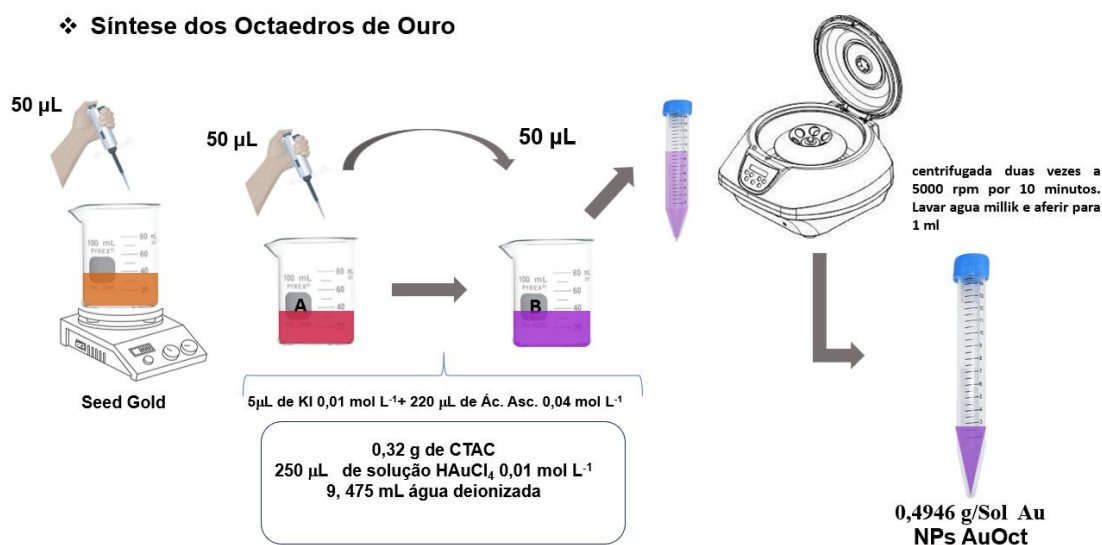


Figura 9: Desenho esquemático mostrando a síntese das nanopartículas de Au dodecaedros. Fonte Autor

4.3 Montagem do Eletrodo de Trabalho e Eletrodo de Referência

Para a montagem do eletrodo de trabalho, um cilindro de carbono vítreo de 0,5 cm de diâmetro foi previamente polido no papel de filtro com o auxílio de uma solução de diamante (1,0 μm) durante 1 minuto e, posteriormente enxaguado várias vezes com água deionizada. Em seguida, uma alíquota de 50 μL do material sintetizado (suspensão coloidal) foi depositada na superfície do eletrodo por 2 vezes dando um total de 100 μL eo eletrodo foi seco utilizando uma lâmpada *InfraRed* (IR) 150W a uma distância de 20 cm por 15 min .

Para o preparo do eletrodo de referência de hidrogênio, a parte de vácuo é preenchida com NaOH 0,5 mol L⁻¹. Em seguida, o eletrodo é mergulhado na solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ foi submetido a uma fonte de 8 V a 10 V . O eletrodo é conectado ao terminal positivo da fonte, enquanto o eletrodo de platina é conectado ao terminal negativo ate a formação da bolha de H₂.

4.4 Caracterização Físico–Química das nanopartículas de Au

A caracterização Físico-química de materiais desempenha um papel fundamental na compreensão de suas propriedades, sendo portanto essenciais

para a investigação detalhada da estrutura molecular, cristalina e morfológica dos materiais sintetizados. Assim com a finalidade compreender as propriedades dos diferentes materiais preparados para este trabalho foram utilizadas técnicas de análise como: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Voltametria Cíclica (VC), voltametria (UPD) e Cronoamperometria (CR).

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O procedimento experimental foi depositar 100 μL da amostra de Au no eletrodo de trabalho (carbono vítreo), deixar secar na estufa por 20 min a 70°C e leva-lo ao equipamento para ser analisado. O equipamento utilizado foi um microscópio Quanta Feg 250 da marca FEI que fica localizado no laboratório de microscopia do Instituto de Química, UNICAMP-SP.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET e MET de alta resolução) foram adquiridas por meio da utilização de um microscópio HITACHI HT 7800 operando a 120 kV e um microscópio FEI TECNAI T20 operando a 200 kV. As amostras destinadas à realização de MET e MET de alta resolução foram preparadas mediante a deposição de uma suspensão aquosa contendo nanocristais de ouro sobre uma grade de cobre revestida com carbono, seguida por processo de secagem em condições ambientais (Rozendo et al. 2023).

As medições eletroquímicas foram conduzidas utilizando um Potenciostato/Galvanostato do modelo 263A da *Princeton Applied Research*, conectado a um computador executando o software PowerSuite 2.4. Uma célula eletroquímica foi montada com três eletrodos distintos: um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas Dodecaedros de ouro e Octaedros de Ouro, um eletrodo de platina e um eletrodo de H₂, designados, respectivamente, como eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em células eletrolíticas de cinco pontos, sem presença de oxigênio promovida pela desaeração com gás Nitrogênio (N_2) por 20 minutos antes de cada análise à temperatura ambiente. Foram utilizadas basicamente três técnicas eletroquímicas durante todo o desenvolvimento do trabalho: Voltametria Cíclica (VC), Voltametria *underpotential deposition* (UPD) e Cronoamperometria (CR).

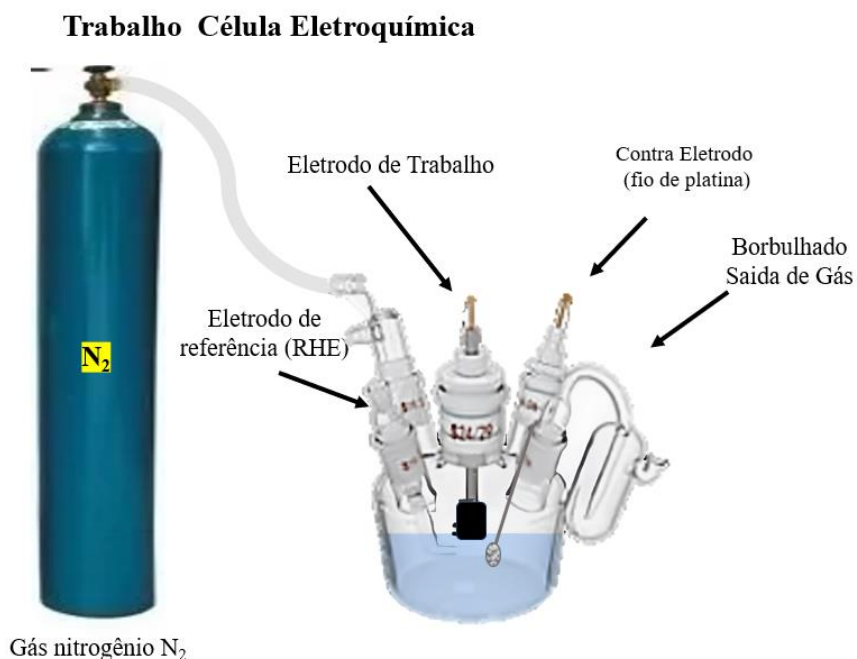


Figura 10: célula eletroquímica utilizada nas análises, five cell. Fonte autor.

4.5.1 Voltametria Cíclica (CV)

Os voltamogramas cíclicos serão realizados em meio alcalino NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a uma velocidade de $0,05 \text{ V/s}^{-1}$ no intervalo de $0,05 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ERH.

4.5.2 Voltametria Underpotential Deposition (UPD)

A voltametria *Underpotential deposition* (UPD), foram realizadas em meio alcalino NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + $Pb(NO_3)_2$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) a 50 mVs^{-1} no intervalo de potencial entre $0,75 \text{ V} - 0,20 \text{ V}$ vs ERH..

4.5.3 Cronoamperométrias

As medidas cronoamperométricas foram realizadas a um potencial

constante de 1,0 V vs ERH com a finalidade de observar a estabilidade da corrente durante o processo de oxidação do ouro. Valor otimizado devido o começo do processo de oxidação das nanopartículas se dá em torno de 0,9 V.

4.5.4 Medidas de Fotoeletrocatalise

Para as medidas de fotoeletrocatalise foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N e um simulador solar HAL-320 equipado com uma lâmpada de xenônio compact de 300W, uma iluminação flexível por guia de luz que apresenta uma alta aproximação ao espectro solar, como mostrada na **Figura 11**.

As análises foram realizadas em uma célula de vidro com três eletrodos, com capacidade para 50 mL de solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), contra eletrodo de platina (Pt), um eletrodo de referência de (ERH) e, um eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado com as nanopartículas de ouro nas condições citadas anteriormente. (Gregorio de Oliveira 2008).

A fonte de radiação (luz) ficou posicionada em direção a célula suspensa (de baixo para cima) como mostra a área em vermelho na **Figura 11** , a uma distância de 14 cm entre a fonte e o eletrólito, resultando em uma emissão de dois sol, correspondendo a uma potencia de 200 mW cm^2 .

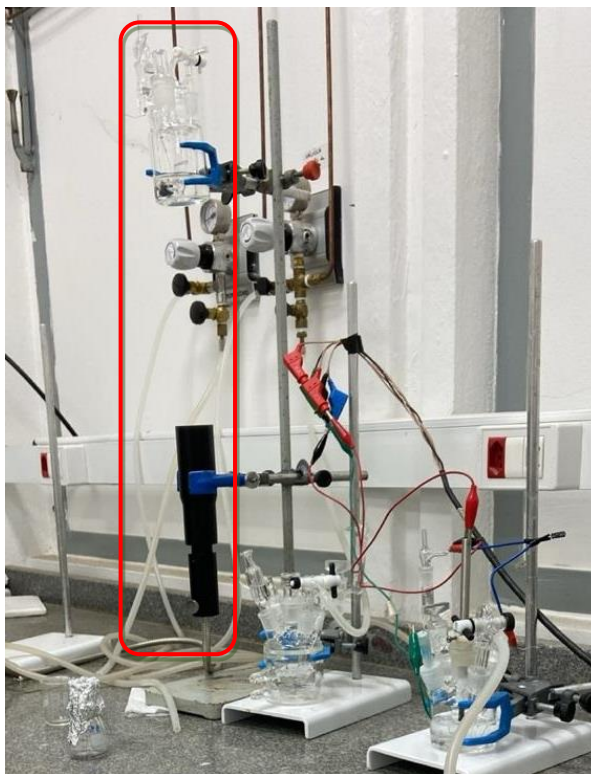


Figura 11 :Sistema de fotoeletrocatalise montado, utilizando um espectrômetro ASAHI SPECTRA 320-HAL. Conjunto fonte de luz – Célula eletroquímica dentro da grade vermelha
Fonte: Autor.

O simulador solar é previamente ligado por 30 minutos antes do início do processo. Após uma polarização do eletrodo a 0,5 V por 20 segundos, o menisco no eletrólito NaOH 0,5 mol L⁻¹ foi formado e a análise se deu início. Aguardou-se a estabilização do potencial e, em seguida, a luz foi ligada por 2 minutos, seguida por um período igual de desligamento. As medidas foram realizadas em potenciais de corrente de 0,9V e 1,0V, onde ocorre a oxidação do glicerol.

5 Resultados e Discussão:

5.1 Síntese de nanopartículas de Ouro pelo método de “*Growth Seed*”

Na **Figura 12** (A) e (B) estão representados os resultados do processo de síntese das nanopartículas dodecaedros e octaedros. Inicialmente ocorre a preparação das sementes de ouro que servirão como base para a preparação das outras formas geométricas. A solução resultante ficou marrom imediatamente, sinalizando a formação de nanopartículas de ouro. Esse processo ocorre no frasco I, onde, ao adicionar o NaBH_4 , a solução adquire a cor marrom instantaneamente, indicando a formação das nanopartículas de ouro.

Na **Figura 12(A)** esta apresenta a preparação dos dodecaedros, as partículas contidas no frasco I são postas para reagir com o Brometo de Sódio (NaBr) e Ácido Ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$), frasco I, após o tempo de reação a solução contendo os dodecaedros de ouro fica com uma tonalidade de cor rosa Frasco (III). Para a preparação dos octaedros de ouro (**Figura 12(B)**) o processo inicial é o mesmo realizado para os dodecaedros, contudo, as nanopartículas base de ouro são postas para reagir com iodeto de potássio (KI) e Ácido Ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$), Frasco (II), ficando a solução após um tempo de reação com uma coloração tendendo a um violeta claro, Frasco (III)

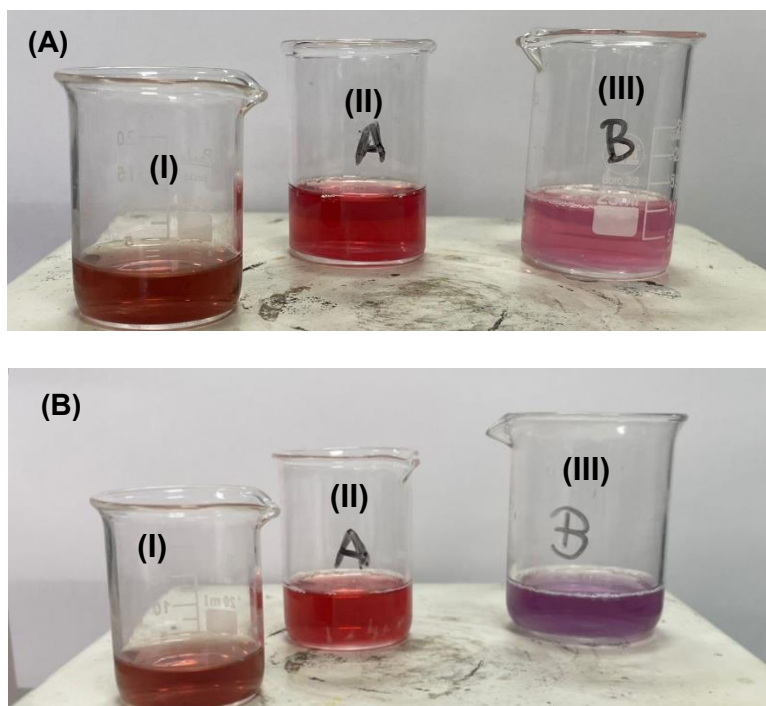


Figura 12: Síntese das nanopartículas de ouro pelo método sementes dos Dodecaedros Au (A) e Au Octaedros (B).

Mohammed S. Khan e colaboradores (Khan et al. 2013) descreveram que as nanopartículas de ouro exibem uma forte banda de ressonância plasmônica de superfície (SPR), a qual é altamente dependente do tamanho, forma, e resistência dielétrica do metal e do meio circundante. Eles elucidam os fenômenos de SPR, explicando que os elétrons livres no metal (elétrons d) viajam através de um caminho livre médio de 50 nm. Assim, partículas menores que 50 nm não sofrerão espalhamento volumétrico, mas a interação ocorrerá na superfície, facilitando o espalhamento. Quando o comprimento de onda da luz é maior que o tamanho da partícula, a alternância de carga resulta em ressonância, fazendo com que os elétrons d das NPs de ouro oscilem. Esse fenômeno é denominado ressonância plasmônica de superfície, ocorrendo exclusivamente na superfície (Jain et al. 2006).

Uma das características mais intrigantes das nanopartículas de ouro é sua anisotropia de forma bem definida, que origina ressonâncias plasmônicas de superfície longitudinais (LSPR) dependentes da relação de aspecto e amplamente ajustáveis. A excitação ressonante de oscilações coerentes de plásmons em nanopartículas metálicas, como as NRPs de ouro, oferece oportunidades significativas para manipular campos eletromagnéticos além do limite de difração e adaptar interações luz-matéria no nanoescala. Essas propriedades têm aplicações promissoras em sensores, imagens biológicas, armazenamento óptico e catálise. (Khan et al. 2013)

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

As figuras abaixo **Figura 13** e

Figura 14 exibem as imagens obtidas por (MEV) para os dodecaedros de ouro (Au) depositadas sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo. Podemos observar na **Figura 13(A)** que após a evaporação do solvente o material fica distribuído ao longo da superfície formando aglomerados espaçados ou ilhas.

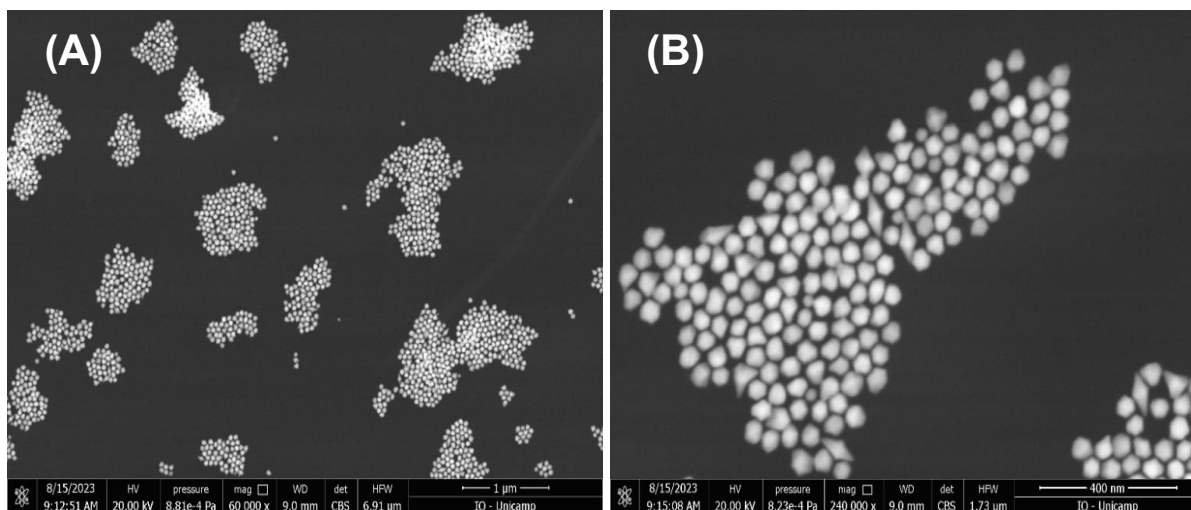


Figura 13: Imagens por meio de microscopia eletrônica de varredura dos dodecaedros de ouro, com dimensões de 1 μm (A) e 400 nm (B).

A **Figura 13 (B)** nos mostra uma imagem ampliada de um dos aglomerados formados pelos dodecaedros de Au. Em uma escala mais ampliada podemos observar que as nanopartículas sintetizadas possuem formas geométricas bem definidas. No entanto, a formação de ilhas na superfície do suporte pode ocasionar o aparecimento de uma resistência elétrica (queda Ohmica) pois, o carbono usado como suporte embora seja condutor possui uma impedância mediana.

A próxima sequência de micrografias estão relacionadas com as imagens obtidas por (MEV) para os octaedros de ouro (Au), o material foi disperso sobre a superfície do carbono vítreo. Da mesma forma que foi observado para os dodecaedros de Au, a

Figura 14(A) nos mostra a formação de aglomerados ou ilhas ao longo da superfície do carbono vítreo, no entanto, esses aglomerados encontram-se mais compactados após a evaporação do solvente.

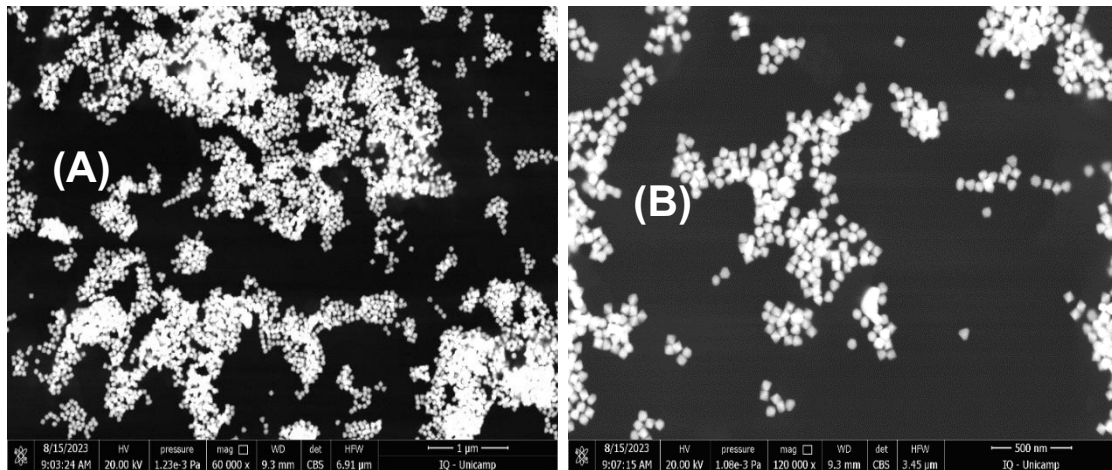


Figura 14: Imagens por meio de microscopia eletrônica de varredura dos octaedros de ouro, com dimensões de 1 μm (A) e 400 nm (B).

Já

Figura 14 (B) nos mostra uma imagem ampliada do material disperso. No entanto, embora a resolução da imagem seja alta a mesma não nos permite observar as formas geométricas do material preparado.

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

Nas

Figura 15 (A) e (B) são apresentadas as imagens de microscopia de transmissão obtidas para os dodecaedros de ouro. Podemos observar na

Figura 15 (A) um conjunto de nanopartículas com uma estrutura geométrica bem definida a qual é evidenciada pela imagem ampliada na

Figura 15(B). De acordo com a literatura específica um nanocristal dodecaédrico rômboide exibe 12 faces rômboide (110). (Cao, Park, and Sim 2008),(Kim et al. 2010).

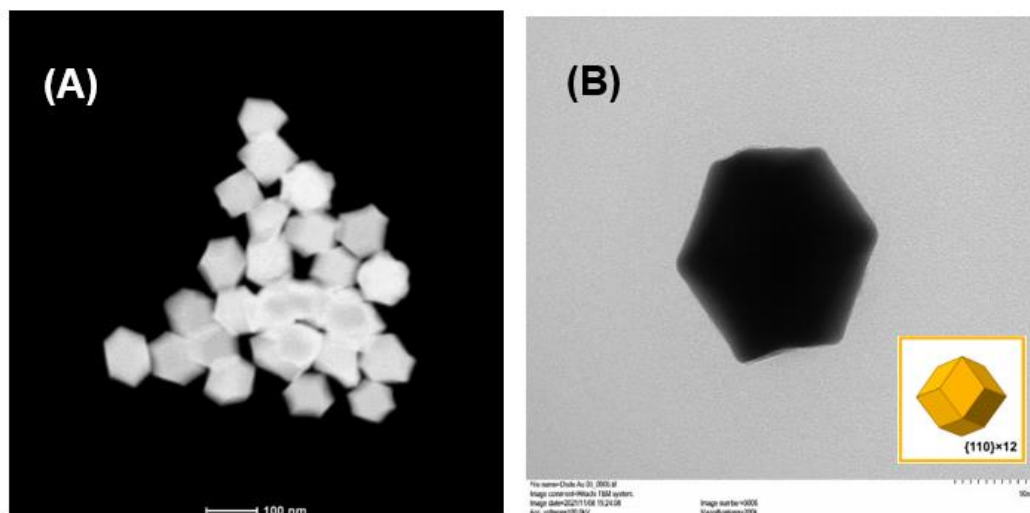


Figura 15 : Imagens TEM para nanopartículas de Au dodecaédricas rômbricas (A) em escala 100 nm agrupada e (B) em escala 50nm isolada. Abaixo a direita é mostrada a forma geométrica do nanocristal dodecaedros.

Nas

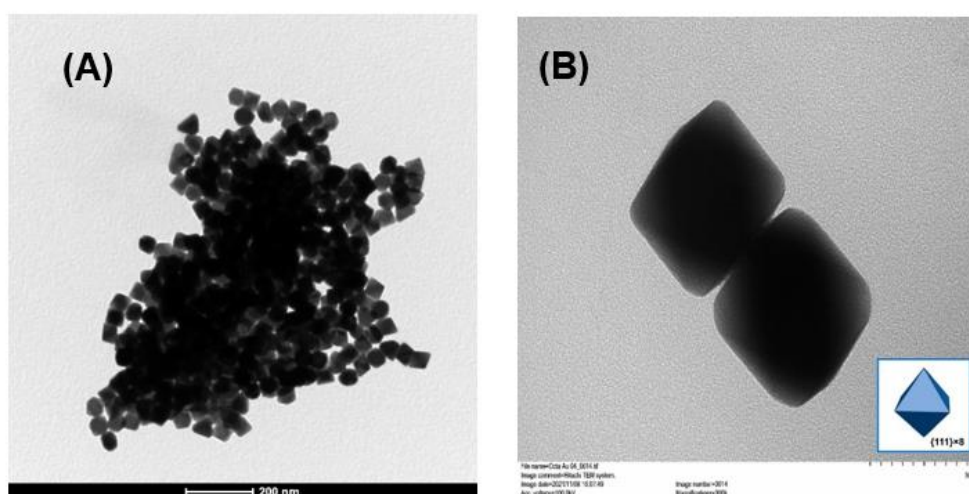


Figura 16 (A) e (B) são apresentadas as imagens (TEM) obtidas para os dodecaedros de ouro. O conjunto de partículas apresentados na

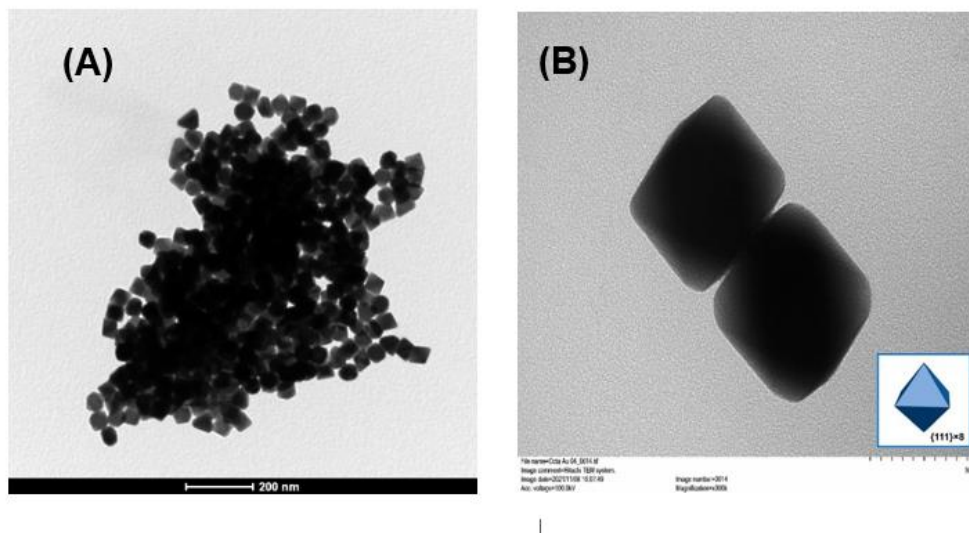


Figura 16 (A) nos mostra nitidamente a formação de nanopartículas octaédricas, o resultado fica obvio na

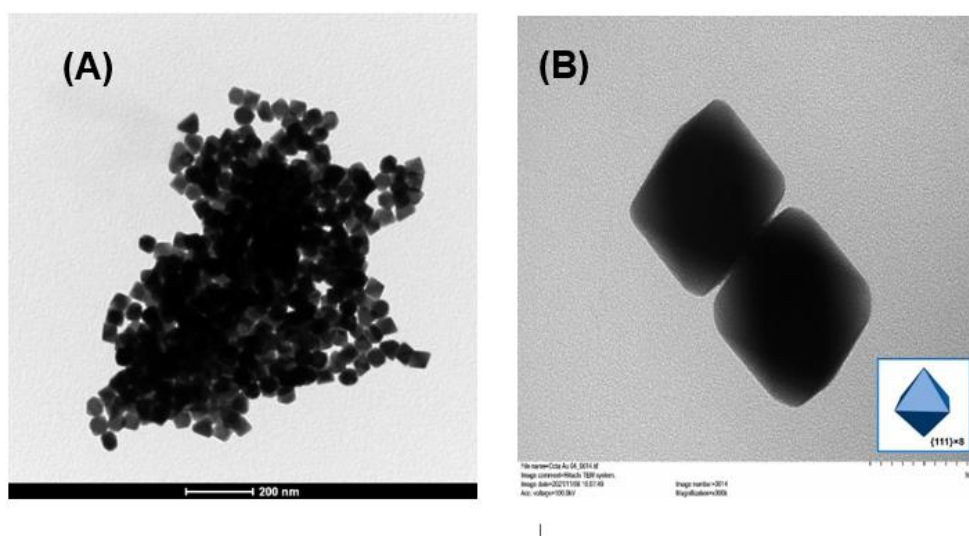


Figura 16 (B) de uma das partículas isolada. Para esta forma geométrica a faceta (100) é termodinamicamente instável nas partículas cuboides de ouro e,

é eliminada por meio do crescimento direcional adicional.

O processo de crescimento do cristal culmina na formação de partículas octaédricas que se conectam à face (111), apresentando bordas nitidamente definidas. Assim, podemos avaliar a

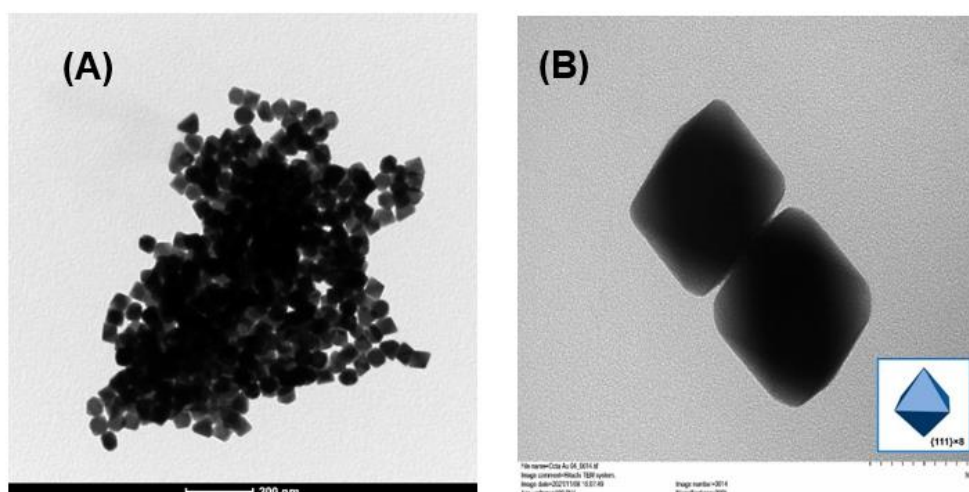


Figura 16 (B) as nanopartículas octaédricas evoluem a partir de cristais dodecaédricos rômnicos para uma forma termodinamicamente estável

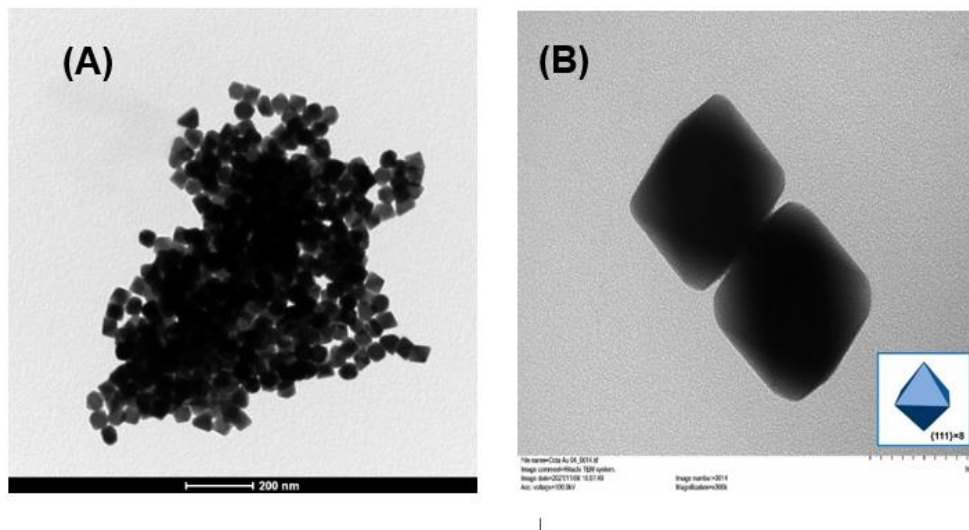
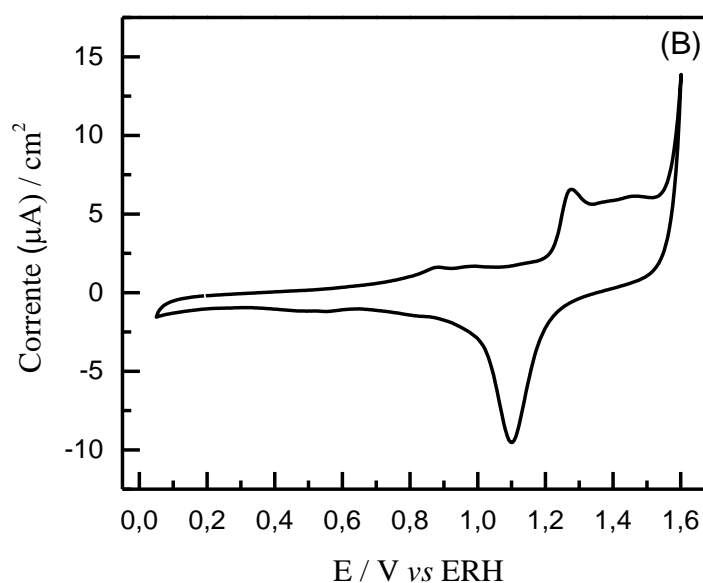


Figura 16 : Imagens TEM para nanopartículas de Au octaédricas em escala 200 nm agrupadas (A) e (B) em escala 50 nm isolada. A direita é mostrada a forma geométrica do nanocristal de octaedros.

5.4 Resultados Eletroquímicos

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

O voltamograma obtido pelo eletrodo de ouro neste estudo é bastante similar ao previamente citado, apresentando picos de formação de óxidos em torno de 0,85 V (menor) e aproximadamente 1,2 V vs. ERH (maior), resultantes da adsorção de água na superfície do eletrodo e sua subsequente oxidação a hidróxido. A varredura catódica confirma o potencial de pico do ouro em 1,1 V, associado à redução do óxido de ouro, observado **Erro! Fonte de referência**

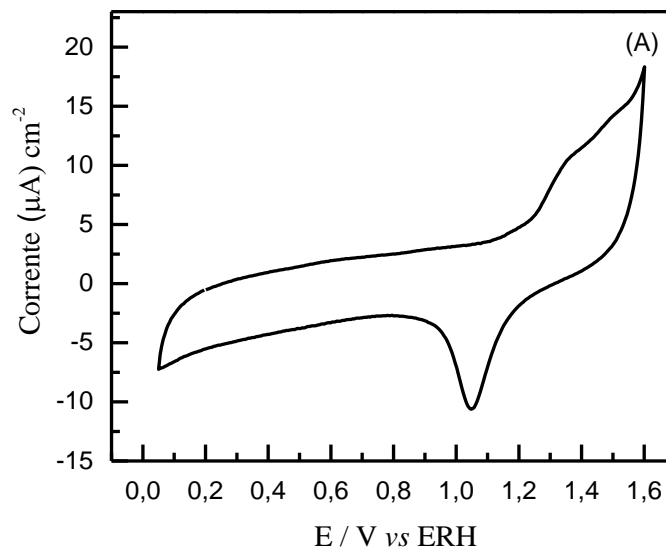


não encontrada.

Figura 17: Perfil do ouro obtido em laboratório por autor meio alcalino (NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$)), $V=50 \text{ mV/s}$

A **Figura 18** apresentam as curvas de corrente versus potencial para os dois materiais sintetizadas neste trabalho em meio alcalino. Os resultados demonstram as diferentes regiões da superfície do material, e embora tenham morfologias diferentes possuem basicamente os mesmos processos superficiais.

Uma região capacitativa é observada entre $0,05 \text{ V}$ até $0,85 \text{ V}$ para os dodecaedros. Isto se dá devido a baixa recobertura do material metálico sobre o substrato de carbono vítreo, como mostrado nos resultados de MEV. Outro efeito que pode ser atribuída ao baixo recobrimento do material é a leve inclinação do voltamograma o que demonstra um efeito de resistência elétrica. No entanto, ao redor de $0,90 \text{ V}$ observamos um pequeno pico de oxidação provavelmente de regiões na superfície do material que são mais suscetíveis de ocorrerem processos de oxidação a potenciais



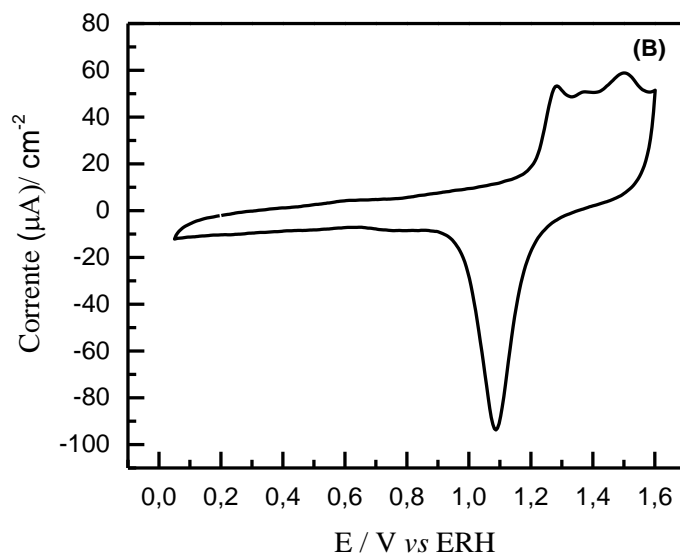


Figura 18: Perfis voltamétricos para dodecaedros de ouro (A) e octaedros de ouro (B) em NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Velocidade 50 mV s^{-1} . $T = 25^\circ\text{C}$.

Geralmente, a presença de óxidos de ouro ocorre em potenciais acima de $1,0 \text{ V}$ para eletrodos policristalinos de ouro (Tremiliosi-Filho, Dall’Antonia, and Jerkiewicz 1997). Ainda nos processos anódicos, podemos notar que para os octaedros de ouro, um pico mais intenso é observado em potenciais próximo de $1,3\text{-}1,45 \text{ V}$. Por fim, na varredura catódica para ambos os materiais podemos observar a presença de um pico em $1,0 \text{ V}$ que está relacionado a redução dos óxidos de ouro na superfície do material. O pico em de $1,6 \text{ V}$ está relacionado a formação de oxigênio (O_2) na superfície do material. A área catalítica real dos o materiais sintetizado foi calculada por meio da carga obtida pela redução da monocamada de oxido formada sobre a superfície do material. Segundo Tremiliosi-Filho, G (Tremiliosi-Filho et al. 1997) , a carga parar redução de uma monocamada é de $386 \mu\text{C cm}^{-2}$ (Tremiliosi-Filho et al. 1997). Assim com base nesse valor foi estimada uma área real de $0,017 \text{ cm}^2$ para os dodecaedros e $0,035 \text{ cm}^2$ para as nanopartículas octaédricas.

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

Para identificar a presença das facetas cristalinas do material, foi realizado um mapeamento da superfície pela deposição de chumbo (Pb) na superfície das nanopartículas de ouro. Este procedimento possibilita a análise

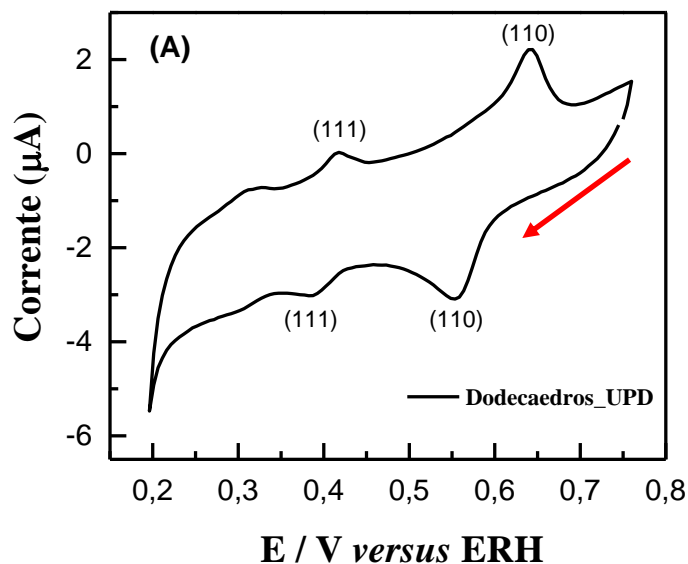
das fases desenvolvidas nas superfícies e sua subsequente quantificação, proporcionando uma antecipada identificação da estrutura assumida pelas nanopartículas. Essa identificação fundamenta-se na correlação entre a geometria das nanopartículas e a presença de planos cristalinos específicos em suas superfícies (Muniz da Silva n.d.).

Os resultados podem ser observados na

Figura 19 (A) para os dodecaedros e

Figura 19 (B) para os octaedros de ouro. Inicialmente o eletrodo é polarizado a potenciais próximos de 0,75 V e o $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ é inserido na célula. Em seguida é realizada a varredura para potenciais mais negativos para proporcionar a redução do Pb na superfície das nanopartículas. As características do pico, como largura e deslocamento, estão condicionadas à extensão do domínio ou à existência de terraços. Essa particularidade possibilita a avaliação da distribuição de chumbo nas diferentes facetas do ouro, bem como a determinação percentual de cada faceta na composição da superfície. A

Figura 19 (A) apresentam os resultados obtidos para esse experimento para os dodecaedros de ouro.



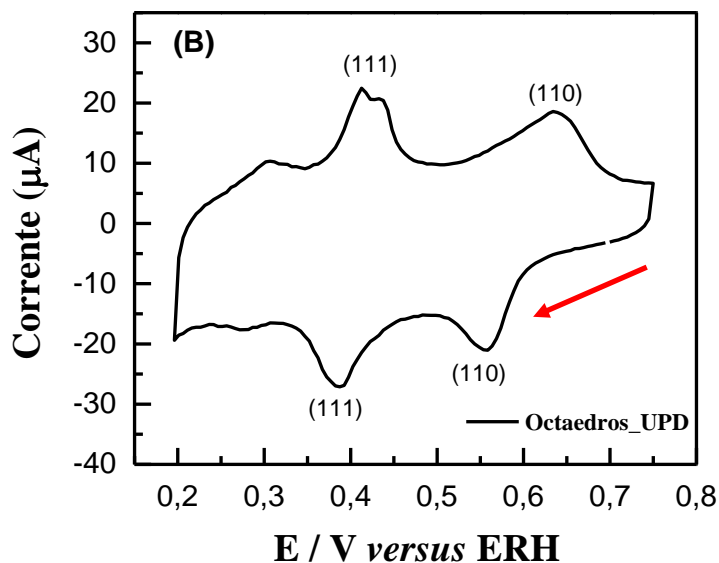


Figura 19: Varreduras de corrente versus potencial entre 0,2 a 0,75V vs [ERH] para os diferentes materiais de ouro preparados em NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1 mmol L^{-1}): (A) dodecaedros, (B) octaedros. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

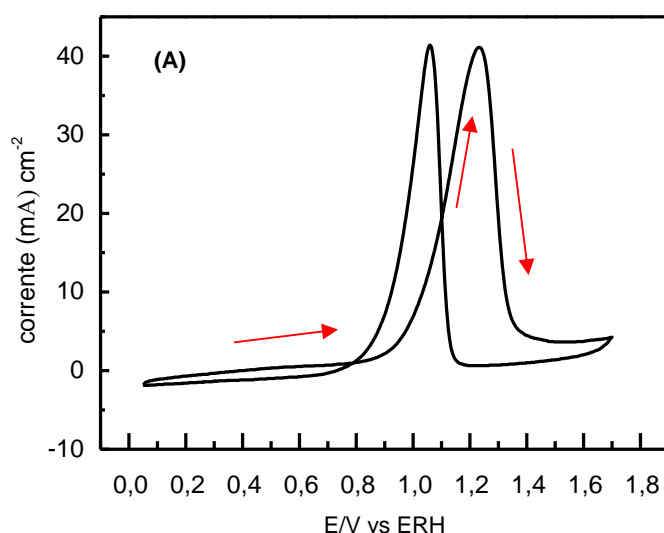
Para os dodecaedros durante a varredura de potencial catódica no intervalo de 0,75 V a 0,20 V vs. RHE, podemos observar três regiões de oxidação: As duas bem visíveis ao redor de 0,41 V e 0,38 V são atribuídas respectivamente as facetas (110) e (111) na superfície do ouro. O pico ao redor de 0,30 V pode estar relacionado a outras faces cristalinas formadas durante o processo de síntese (Xiao et al. 2020). Do mesmo modo quando analisamos a varredura anódica observamos novamente três picos de corrente bem mais evidenciados do que observados na primeira situação descrita. Estes picos situados a 0,42 V e 0,64 V correspondem à dessorção/dissolução reversíveis da camada de Pb depositadas nas facetas (111) e (110) (Melo et al. 2012). Já a

Figura 19 (B) apresenta os resultados para os octaedros de ouro. Assim como observado para os dodecaedros pode-se constatar a presença de três picos de oxidação/redução. No caso dos dodecaedros de ouro, o perfil obtido se parece mais com um perfil voltamétrico de ouro *bulk* do que propriamente para uma nanopartícula [[17][90]]. Esse efeito pode estar associado a uma quantidade maior de aglomerados na superfície do carbono vítreo. Assim, na varredura catódica estão presentes picos em 0,56 V e 0,38 V que correspondem respectivamente as facetas (110) e (111). Curiosamente, na varredura anódica são observados dois picos de corrente ao redor de 0,40 V que correspondem a

face (111) na superfície do ouro. Estudos envolvendo adsorção de chumbo (Pb) em nanopartículas de ouro quase esféricas e facetadas (Jeyabharathi, Zander, and Scholz 2018), essa condição peculiar foi atribuída a uma cinética de dissolução do chumbo que ocorre de maneira lenta (Zhang et al. 2018). Segundo os autores do trabalho essa condição só é verificada em nanopartículas com superfícies facetadas, não sendo detectada em pequenos terraços com degraus e ou defeitos mais pronunciados na superfície do catalisador. Por fim, para minimizar esse efeito, eles sugerem a inserção de uma certa rugosidade por meio de ciclos de potencial.

5.4.3 Voltamétrie Cíclica para a Eletrooxidação de glicerol

A **Figura 20 (A) e (B)** mostram respectivamente a eletrooxidação de glicerol sobre as nanopartículas dodecaédricas e octaédricas de ouro em meio alcalino. Os resultados nos mostram diferenças nos caminhos reacionais quando os valores de corrente e potencial são comparados com ambas as morfologias. Para os dodecaedros de ouro (**Figura 20**) observamos um lento aumento na corrente catalítica da oxidação do álcool a potenciais ao redor de 0,9 V após isso a corrente sobe rapidamente até atingir um máximo em 1,21 V e acima deste decai rapidamente. No entanto, na varredura de catódica, a potenciais próximos de 1,15 V é observado novamente um rápido aumento na corrente catalítica bem maior do que a observada na varredura anódica, atingindo um máximo em 1,0 V e posteriormente decresce rapidamente com a diminuição do potencial.



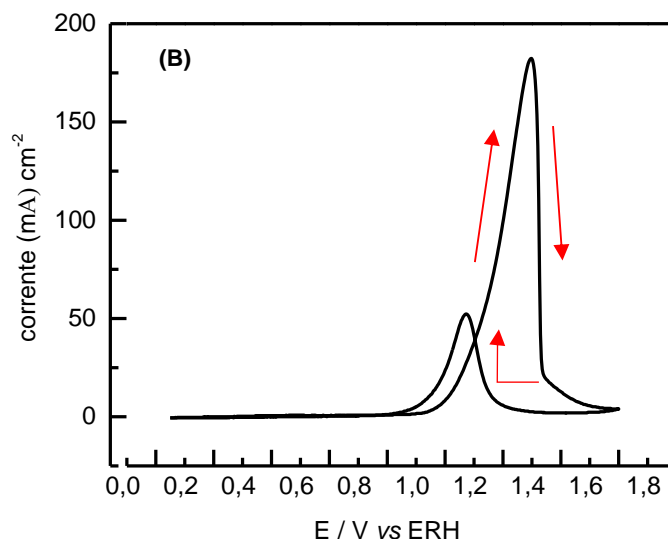


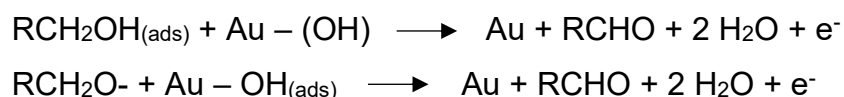
Figura 20 : Varreduras de corrente versus potencial entre 0,05 V a 1,60 V vs ERH para $C_3H_6O_2$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre nanopartículas de ouro: (A) Dodecaedros, (B) Octaedros. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

De mesma forma a **Figura 20 (B)** apresenta os resultados obtidos para os octaedros de ouro. Similarmente vemos um rápido aumento na corrente catalítica para a eletrooxidação de glicerol a potenciais próximos de 1,0 V atingindo um máximo a em 1,25 V e em seguida um rápido decréscimo até um 1,39 V. Quando comparamos os resultados obtidos dos octaedros na varredura anódica com os dodecaedros no mesmo sentido de varredura vemos que os valores de corrente no valor máximo são cerca de 16 vezes maiores. Além disso diferentemente do observado para os dodecaedros percebemos que a corrente de “reativação” para os octaedros é três vezes menor quando comparado com seu pico máximo de corrente anódica.

A eletrooxidação de glicerol está relacionada a presença de espécies oxigenadas adsorvidas em sua superfície. Zhang e colaboradores estudaram a eletrooxidação de glicerol sobre eletrodos planos de Au, Pd e Pt utilizando as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e cronopotenciometria em meio alcalino. E, observaram que em ouro a atividade eletrocatalítica era superior à dos outros metais (Padayachee, Golovko, and Marshall 2013)

Estudos teóricos realizados por meio da utilização da teoria do funcional de densidade (DFT) mostraram que espécies OH presentes na superfície do Au

reduzem a barreira de ativação favorecendo a adsorção do glicerol e consequentemente a dissociação de ligações CH e OH nos sítios catalíticos (Zope et al. 2010). Por outro lado, trabalhos experimentais sugerem que o glicerol se liga a espécies Au-OH_(ads) para que ocorra a sua desprotonação e, posteriormente, a sua adsorção no sítio catalítico (Ottoni et al. 2016)(Jeffery and Camara 2010). Esse processo reacional segundo os autores leva à formação de gliceraldeído como produto de reação a baixos potenciais.



Esses dados sugerem, portanto, que espécies OH adsorvidas bem como sítios catalíticos livres de ouro são cruciais para que ocorra o processo de adsorção e posterior dissociação da molécula de glicerol na superfície de catalisadores de ouro. Além disso acredita-se que a banda d de Au totalmente preenchida dificulta a formação da ligação do sítio catalítico com os resíduos provenientes da dissociação do álcool, que é uma das explicações da atividade catalítica do Au ser reduzida (Schwartz et al. 2013). Estudos espectroeletróquímicos para a eletrooxidação de glicerol sobre eletrodos de ouro policristalino em meio alcalino poder ser extremamente complexa os resultados sugerem a presença de diferentes intermediários e produtos solúveis de reação [(Z. Zhang, Xin, and Li 2012)(Jeffery and Camara 2010)].

A relação entre a corrente de pico da varredura anódica pela varredura catódica $\left(\frac{I_f}{I_r}\right)$ pode ser analisada como um indicador da resistência do catalisador ao envenenamento por intermediários de oxidação. Quanto maior for o valor da relação entre os valores de corrente anódica e catódica, menos suscetível ao “envenenamento” por resíduos provenientes da oxidação do intermediador estará o catalisador. Por outro lado, quanto menor for o valor dessa relação, mais facilmente o catalisador estará recoberto por resíduos (Padayachee et al. 2013). Assim, se tomarmos os valores de corrente de pico de corrente anódico e catódico observados na **Figura 20 (A) e (B)** temos uma relação de 0,99 para os dodecaedros e para os octaedros um valor de relação igual 3,48. Então, a partir desses valores temos que as nanopartículas octaédricas são mais resistentes

ao recobrimento por resíduos provenientes da dissociação do glicerol do que as nanopartículas dodecaédricas de ouro.

5.4.4 Cronoamperometria

Para comparar a atividade catalítica de ambas as nanopartículas sintetizadas, foram realizados experimentos cronoamperométricos. Nesse caso um potencial constante de 1,0 V foi aplicado ao sistema e a corrente gerada monitorada ao longo do tempo. Desse modo, o eletrodo trabalho foi posicionado em configuração de menisco e o glicerol foi inserido na célula eletroquímica. Após esse procedimento o salto de potencial era realizado. Os resultados obtidos podem ser vistos na **Figura 21**. Após o salto de potencial vemos que os octaedros de ouro possuem uma atividade catalítica maior nos primeiros instantes da oxidação quando comparado com os valores de corrente dos dodecaedros. Mas, ao longo do tempo a corrente decresce ficando ao final do experimento a valores próximos dos observados aos dodecaedros.

Os valores altos de corrente observados para os octaedros podem estar relacionados com uma maior concentração de espécies absorvidas em sua superfície oriundas da dissociação da molécula do álcool. Esses dados corroboram inicialmente com os valores de $\left(\frac{I_f}{I_r}\right)$ calculados por meio dos dados de voltametria das **Figura 21 (A) e (B)** onde foi estimado que os octaedros de ouro sofreriam um maior “envenenamento” de sua superfície.

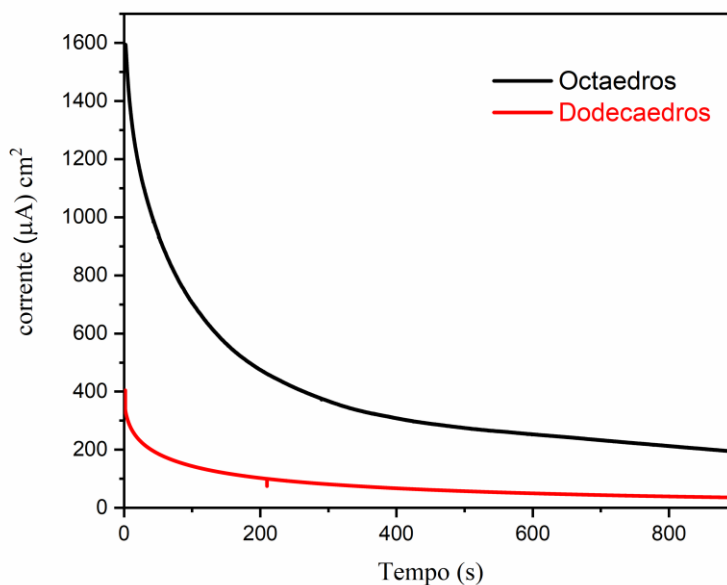


Figura 21: Curvas corrente versus tempo para a eletrooxidação do glicerol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em meio alcalino (NaOH , $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre nanopartículas de ouro. $E = 1,0 \text{ V vs RHE}$. $T = 900$ segundos.

Martinez e colaboradores (Pérez-Martínez et al. 2021) utilizaram a técnica de ATR-SEIRAS para estudar a adsorção de glicerol sobre um filme metálico de ouro em meio alcalino. Os autores do referido trabalho conseguiram identificar por meio de espectros de infravermelho *in situ* a presença de espécies contendo grupos carboxilato (R-COO^-) adsorvidas e que a adsorção desses carboxilatos gerados pela adsorção dissociativa do álcool, leva a uma diminuição progressiva da atividade catalítica do material. Um dos principais responsáveis pelo “envenenamento” da superfície dos catalisadores usados para a oxidação de álcoois, o monóxido de carbono (CO) adsorvido (Pérez-Martínez et al. 2021), não foi observado no referido experimento. Neste caso, Camara e colaboradores (Jeffery and Camara 2010) sugerem que a ausência de CO é devido à ruptura da cadeia, induzida pela entrada de espécies oxigenadas na estrutura do glicerol formando assim, compostos de cadeia intacta e, impedindo desde modo a formação de CO como intermediário de reação.

5.4.5 Medidas de Fotoeletrocorrente para a Eletrooxidação de Glicerol

As **Figuras 22 (A) e (B)** apresentam os resultados obtidos para a eletrooxidação de glicerol a potenciais constantes de 0,9 V e 1,0 V para as diferentes nanopartículas sintetizadas sob o efeito da luz intensa.

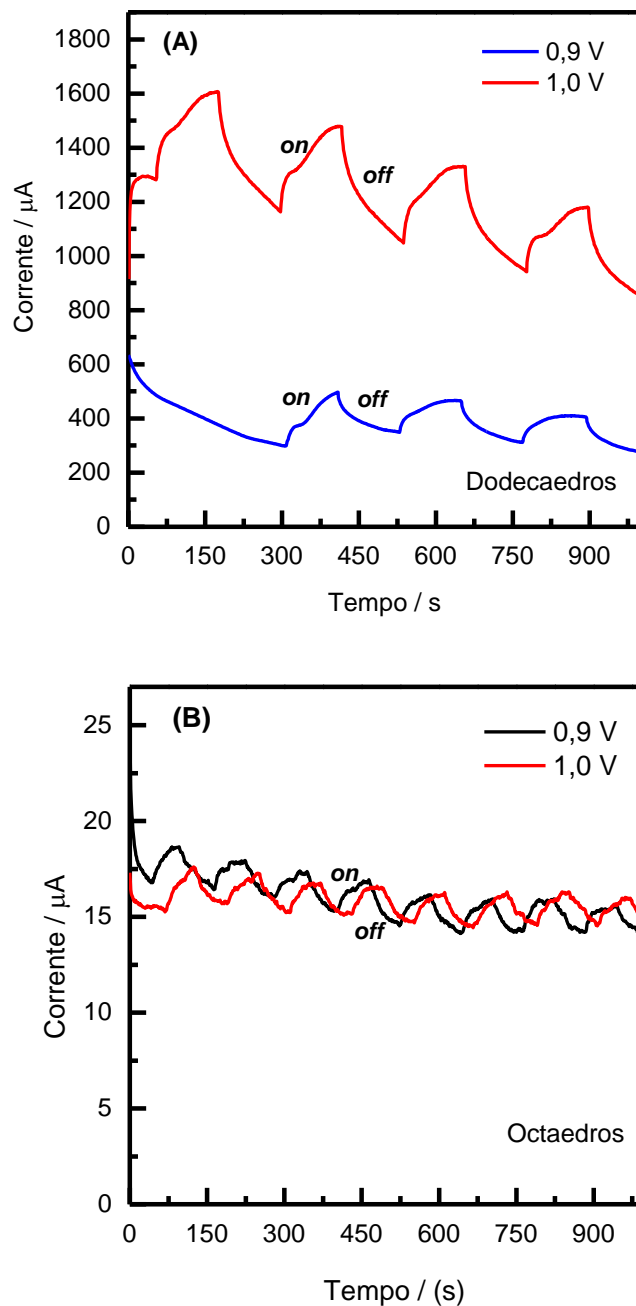


Figura 22: Resposta fotoeletroquímica para a eletrooxidação de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) ECV/NPs dodecaedros (A) e ECV/ octaedros (B). Luz visível. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

No tocante a mudança de potencial as nanopartículas dodecaédricas (**Figura 222 (A)**) são observados valores maiores de corrente a um potencial

constante de 1,0 V. Por outro lado, para as nanopartículas intensidade não são observadas diferenças de corrente para ambos os potenciais constantes aplicados. Contudo, quando o um feixe de luz visível atingia a superfície das nanopartículas pode ser observado um aumento na corrente catalítica para ambos os materiais.

O aumento da corrente com relação ao potencial está ligado a uma maior quantidade de espécies oxigenadas presentes nos sítios catalíticos do material como explicado anteriormente no texto. Já o aumento da corrente catalítica pela interação do feixe de luz com a superfície do catalisador está relacionado com a ressonância plasmônica de superfície observada em nanopartículas de ouro (Amendola et al. 2017). *Plasmons* são oscilações coletivas de elétrons livres em superfícies metálicas [(Amendola et al. 2017)(Tang et al. 2023)] e, como essas oscilações ocorrem em um nível bem definido frequência, eles podem ser excitados por uma fonte de radiação eletromagnética (Hu et al. 2016).

Rasmussen e colaboradores (Rasmussen et al. 2019) avaliaram o desempenho plasmônico de nanopartículas de Ag-Au na eletrooxidação de glicerol em uma célula a combustível em meio alcalino. Os autores observaram que a potência do dispositivo eletroquímico aumentou em 100% quando ele foi iluminado com luz visível. Além disso, eles notaram que, ao variar a intensidade da luz incidente, os valores de potência do dispositivo também variavam, atribuindo esse efeito catalítico às propriedades plasmônicas do catalisador.

Para quantificar o efeito da luz visível incidente na superfície das nanopartículas, foi utilizada a seguinte relação: (Hu et al. 2016).

$$R = \frac{100 \cdot (j_{ligh} - j_{dark})}{j_{dark}}$$

Onde j_{ligh} e j_{dark} são respectivamente a intensidade da corrente com a fonte de luz ligada e a intensidade da corrente com a fonte de luz desligada. Assim com base nos valores de corrente obtidos nas **Figura 22 (A) e (B)** obtemos os seguintes valores de eficiência:

Tabela 1 : Valores de corrente para as diferentes nanopartículas sintetizadas e potenciais de oxidação na presença e ausência de radiação visível.

Catalisador	Potencial (V)	Eficiência (%)
Dodecaedros	0,9	66
	1,0	24
Octaedros	0,9	11
	1,0	14

Observamos que embora os dodecaedros possuam maiores valores de corrente fotoeletrocalítica a um potencial constante de 1,0 V percebemos um decréscimo na eficiência catalítica ca. 63 %. Por outro lado, os octaedros de ouro tiveram um aumento na sua eficiência fotoeletrocatalítica na ordem de 27,5 % com o aumento do potencial. Os resultados acima descritos mostram que a cinética da eletrooxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro com diferentes formatos é complexa.

6 CONCLUSÃO

Com base no que foi descrito ao longo do texto concluímos que a técnica utilizada para sintetizar as nanopartículas de ouro neste trabalho logrou êxito como mostram as imagens obtidas do material por MEV e TEM. No entanto, a distribuição na superfície do suporte de carbono se mostrava irregular o que causava em algumas situações efeitos de queda Ohmica durante os experimentos.

Os resultados da voltametria cíclica dos materiais na presença de chumbo identificou na superfície do material sintetizado a presença de facetas cristalinas (111) e (110). Além disso, foi observado que quando o glicerol estava presente em solução maiores correntes catalíticas foram observadas nos octaedros de ouro do que nos dodecaedros. No entanto, quando o potencial de início de reação era comparado entre os diferentes materiais se observou que o processo de oxidação ocorre em potenciais mais baixos nos dodecaedros do que nos octaedros.

Por fim, resultados obtidos por experimentos fotoeletroquímicos a potencial constante, evidenciam que o mecanismo de reação sofre alterações na presença da luz visível. Os cálculos de intensidade do sinal quando a luz estava presente e ausente no experimento mostram que os dodecaedros de ouro sofrem um decréscimo de corrente de 63% entre os potenciais estudados. Por outro lado, os octaedros de ouro sofrem um aumento na corrente fotoeletrocatalítica de 27,5%.

REFERÊNCIA

Agencia Nacional do Petroleo, gás natural e Biocombustível. n.d. "Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (Metros Cúbicos)." 2024. Retrieved July 2, 2024 (<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-estatisticos>).

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 Iati. 2017. "Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review." *Journal of Physics: Condensed Matter* 29(20):203002. doi: 10.1088/1361-648X/aa60f3.

Antolini, E., and E. R. Gonzalez. 2010. "Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells." *Journal of Power Sources* 195(11):3431–50. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.145.

BAGOTZKY, V. S.; OSETROVA, N. V.; SKUNDIN, A. M. 2023. *Fuel Cells: State-of-the-Art and Major Scientific and Engineering Problems*. 39th ed. edited by Russian journal of electrochemistry.

Balkus, Kenneth J. 2013. "Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis." Pp. 213–44 in *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier.

Battaglia, Corsin, Andres Cuevas, and Stefaan De Wolf. 2016. "High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells: Status and Perspectives." *Energy & Environmental Science* 9(5):1552–76. doi: 10.1039/C5EE03380B.

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.

Boix, Pablo P., Kazuteru Nonomura, Nripan Mathews, and Subodh G. Mhaisalkar. 2014. "Current Progress and Future Perspectives for Organic/Inorganic Perovskite Solar Cells." *Materials Today* 17(1):16–23. doi: 10.1016/j.mattod.2013.12.002.

Brody, Herb, Michelle Grayson, Tony Scully, Wes Fernandes, Nicola

Hawes, Alisdair Macdonald, Andrea Duffy, Karl Smart, Susan Gray, Yvette Smith, Elena Woodstock, Hannah Phipps, Claudia Deasy, Kelly Buckheit Krause, Richard Hughes, and Phil Campbell. n.d. "Gold." *Nature Outlook* 495(7440):40. doi: <https://doi.org/10.1038/495S1a>.

Bus, Eveline, Jeffrey T. Miller, and Jeroen A. van Bokhoven. 2005. "Hydrogen Chemisorption on Al₂O₃-Supported Gold Catalysts." *The Journal of Physical Chemistry B* 109(30):14581–87. doi: 10.1021/jp051660z.

Cao, Cuong, Sungho Park, and Sang Jun Sim. 2008. "Seedless Synthesis of Octahedral Gold Nanoparticles in Condensed Surfactant Phase." *Journal of Colloid and Interface Science* 322(1):152–57. doi: 10.1016/j.jcis.2008.03.031.

Carrettin, Silvio, Paul McMorn, Peter Johnston, Ken Griffin, and Graham J. Hutchings. 2002. "Selective Oxidation of Glycerol to Glyceric Acid Using a Gold Catalyst in Aqueous Sodium Hydroxide." *Chemical Communications* 7:696–97. doi: 10.1039/b201112n.

Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 2010. "Hidrogênio Energético No Brasil." *Centro de Gestão e Estudos Estratégicos* 68.

CGEE. Adonis M. Saliba-Silva, IPEN et al. 2010. *Hidrogênio Energético No Brasil: Subsídios Para Políticas de Competitividade*. Tecnologia. edited by Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília.

Chiu, Chun-Ya, Pei-Ju Chung, Ka-Un Lao, Ching-Wen Liao, and Michael H. Huang. 2012. "Facet-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra toward 4-Nitroaniline Reduction." *The Journal of Physical Chemistry C* 116(44):23757–63. doi: 10.1021/jp307768h.

Eustis, Susie, and Mostafa A. El-Sayed. 2006. "Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes." *Chemical Society Reviews* 35(3):209–17. doi: 10.1039/b514191e.

Farias, Manuel, Germano Tremiliosi-Filho, and Giuseppe Camara. 2023. "EFEITO DOS DEFEITOS DE SUPERFÍCIE E DO PH NA ADSORÇÃO E NA CATÁLISE DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE CO EM SUPERFÍCIES MODELOS DE PLATINA." *Química Nova*. doi: 10.21577/0100-4042.20230064.

FERREIRA, VIRGÍNIA CLARA TEIXEIRA, and Tese. 2011. "Polímeros Condutores e Monocamadas Auto-Montadas Na Concepção de Novas

Arquitecturas Contendo Nanopartículas Metálicas: Preparação, Caracterização e Desempenho Para Electrocatálise e Biosensores.”

García-Cruz, Leticia, Vicente Montiel, and José Solla-Gullón. 2019a. “Shape-Controlled Metal Nanoparticles for Electrocatalytic Applications.” *Physical Sciences Reviews* 4(1):1–34. doi: 10.1515/psr-2017-0124.

García-Cruz, Leticia, Vicente Montiel, and José Solla-Gullón. 2019b. “Shape-Controlled Metal Nanoparticles for Electrocatalytic Applications.” *Physical Sciences Reviews* 4(1). doi: 10.1515/psr-2017-0124.

Van Gerven, Tom, Guido Mul, Jacob Moulijn, and Andrzej Stankiewicz. 2007. “A Review of Intensification of Photocatalytic Processes.” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46(9):781–89. doi: 10.1016/j.cep.2007.05.012.

Giertyas, Cristian J., Victor E. S. Silva, Maria J. De Oliveira, Emerson S. Freire, Josué C. C. Santos, Rusiene M. De Almeida, Mario R. Meneghetti, and Janaína H. Bortoluzzi. 2022. “Atomic Absorption Spectrometry as an Alternative to Determine the Presence of Gold Nanoparticles on or in Silica Matrix.” *Journal of the Brazilian Chemical Society* 33(4):406–12. doi: 10.21577/0103-5053.20210158.

Gregorio de Oliveira, Haroldo. 2008. “Tratamento de Efluentes Por Energia Solar.” Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

Hachiya, Toshinori, Hidetoshi Honbo, and Kingo Itaya. 1991. “Detailed Underpotential Deposition of Copper on Gold(III) in Aqueous Solutions.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 315(1–2):275–91. doi: 10.1016/0022-0728(91)80076-3.

Hamelin, A., and A. M. Martins. 1996. “Cyclic Voltammetry at Gold Single-Crystal Surfaces. Part 2. Behaviour of High-Index Faces.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 407(1–2):13–21. doi: 10.1016/0022-0728(95)04500-7.

Hamelin, Antoinette, M. J. Sottomayor, F. Silva, Si Chung Chang, and Michael J. Weaver. 1990. “Cyclic Voltammetric Characterization of Oriented Monocrystalline Gold Surfaces in Aqueous Alkaline Solution.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 295(1–2):291–300. doi: 10.1016/0022-0728(90)85023-X.

Herizchi, Roya, Elham Abbasi, Morteza Milani, and Abolfazl Akbarzadeh.

2016. "Current Methods for Synthesis of Gold Nanoparticles." *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* 44(2):596–602. doi: 10.3109/21691401.2014.971807.

Hernández, J., J. Solla-Gullón, and E. Herrero. 2004. "Gold Nanoparticles Synthesized in a Water-in-Oil Microemulsion: Electrochemical Characterization and Effect of the Surface Structure on the Oxygen Reduction Reaction." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 574(1):185–96. doi: 10.1016/j.jelechem.2003.10.039.

Herrero, Enrique, Lisa J. Buller, and Héctor D. Abruña. 2001. "Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials." *Chemical Reviews* 101(7):1897–1930. doi: 10.1021/cr9600363.

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

Ibhadon, Alex, and Paul Fitzpatrick. 2013. "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications." *Catalysts* 3(1):189–218. doi: 10.3390/catal3010189.

Isnaini, Rifka Fitri. 2012. "DESENVOLVIMENTO DO SENSOR ELETROQUIMICO $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{BQ}$ E APLICADO NA DETERMINAÇÃO DE ACIDO ASCORICO NA PRESENÇA DE INTERFERENTES." *עלון הנוטע* 66(0906121470):37–39.

Jafari, Tahereh, Ehsan Moharreri, 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.

Jain, Prashant K., Kyeong Seok Lee, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed. 2006. "Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine." *The Journal of Physical Chemistry B* 110(14):7238–48. doi: 10.1021/jp057170o.

Jeffery, Déborah Z., and Giuseppe A. Camara. 2010. "The Formation of Carbon Dioxide during Glycerol Electrooxidation in Alkaline Media: First

Spectroscopic Evidences.” *Electrochemistry Communications* 12(8):1129–32. doi: 10.1016/j.elecom.2010.06.001.

Jéssica Sousa Santos Junqueira, Priscila Pereira Silva e Wendell Guerra, and aceito em 07/02/2012 Recebido em 26/11/2010. 2012. “Ouro.” *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA* 34(2012):4,5,45.

Jeyabharathi, C., M. Zander, and F. Scholz. 2018. “Underpotential Deposition of Lead on Quasi-Spherical and Faceted Gold Nanoparticles.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 819(September 2017):159–62. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.10.011.

JORPES, J. ERIK. 2023. “Electrochemical Experiments.” *Jac. Berzelius* 21–26. doi: 10.2307/jj.8500920.7.

Kamat, Prashant V. 2007. “Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion.” *Journal of Physical Chemistry C* 111(7):2834–60. doi: 10.1021/jp066952u.

Khan, Mohammed S., Gowda D. Vishakante, and H. Siddaramaiah. 2013. “Gold Nanoparticles: A Paradigm Shift in Biomedical Applications.” *Advances in Colloid and Interface Science* 199–200:44–58. doi: 10.1016/j.cis.2013.06.003.

Khdhiri, Mondher, Laura Hesse, Maria Elena Popa, Liliana Quiza, Isabelle Lalonde, Laura K. Meredith, Thomas Röckmann, and Philippe Constant. 2015. “Soil Carbon Content and Relative Abundance of High Affinity H₂-Oxidizing Bacteria Predict Atmospheric H₂ Soil Uptake Activity Better than Soil Microbial Community Composition.” *Soil Biology and Biochemistry* 85:1–9. doi: 10.1016/j.soilbio.2015.02.030.

Kim, Do Youb, Sang Hyuk Im, O. Ok Park, and Yong Taik Lim. 2010. “Evolution of Gold Nanoparticles through Catalan, Archimedean, and Platonic Solids.” *CrystEngComm* 12(1):116–21. doi: 10.1039/b914353j.

Kiriya, Daisuke, Yuzhi Zhou, Christopher Nelson, Mark Hettick, Surabhi Rao Madhvapathy, Kevin Chen, Peida Zhao, Mahmut Tosun, Andrew M. Minor, Daryl C. Chrzan, and Ali Javey. 2015. “Oriented Growth of Gold Nanowires on MoS₂.” *Advanced Functional Materials* 25(39):6257–64. doi: 10.1002/adfm.201502582.

Kohyama, Masanori, Shingo Tanaka, Kazuyuki Okazaki-Maeda, and Tomoki Akita. 2007. “Theoretical Studies of the Atomic and Electronic Structure of Nano-Hetero Metal/Inorganic Material Interfaces in Collaboration with Electron

Microscopy Observations.” *MATERIALS TRANSACTIONS* 48(4):675–83. doi: 10.2320/matertrans.48.675.

Lee, Jae Seung. 2014. “Silver Nanomaterials for the Detection of Chemical and Biological Targets.” *Nanotechnology Reviews* 3(5):499–513. doi: 10.1515/ntrev-2014-0017.

Lee, Yang-Hee, Gunn Kim, Minwoong Joe, Ji-Hoon Jang, Juyeong Kim, Kwang-Ryeol Lee, and Young-Uk Kwon. 2010. “Enhancement of Electrocatalytic Activity of Gold Nanoparticles by Sonochemical Treatment.” *Chemical Communications* 46(31):5656. doi: 10.1039/c0cc00950d.

Marshall, A. T., and R. G. Haverkamp. 2008. “Production of Hydrogen by the Electrochemical Reforming of Glycerol–Water Solutions in a PEM Electrolysis Cell.” *International Journal of Hydrogen Energy* 33(17):4649–54. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.029.

Matsuoka, Koji, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, Masao Matsuoka, and Zempachi Ogumi. 2005a. “Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells Using an Anion Exchange Membrane.” *Journal of Power Sources* 150:27–31. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.020.

Matsuoka, Koji, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, Masao Matsuoka, and Zempachi Ogumi. 2005b. “Electro-Oxidation of Methanol and Ethylene Glycol on Platinum in Alkaline Solution: Poisoning Effects and Product Analysis.” *Electrochimica Acta* 51(6):1085–90. doi: 10.1016/j.electacta.2005.06.002.

Mattos, Ana Paula, and Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado; Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento Rodriguez. 2014. “CARACTERIZAÇÃO TERMOQUÍMICA DO GLICEROL BRUTO E APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DA QUEIMA DO GLICEROL EM UMA PLANTA DE MÉDIO PORTE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.”

Mayet, Nolwenn, Karine Servat, K. Boniface Kokoh, and Teko W. Napporn. 2019. “Probing the Surface of Noble Metals Electrochemically by Underpotential Deposition of Transition Metals.” *Surfaces* 2(2):257–76. doi: 10.3390/surfaces2020020.

Melo Jr., Maurício Alves, Lucas Samuel Soares Santos, Maria do Carmo Gonçalves, and Ana Flávia Nogueira. 2012. “Preparação de Nanopartículas de Prata e Ouro: Um Método Simples Para a Introdução Da Nanociência Em Laboratório de Ensino.” *Química Nova* 35(9):1872–78. doi: 10.1590/S0100-

40422012000900030.

Melo, Maurício Alves, Lucas Samuel Soares Santos, Maria Do Carmo Gonçalves, and Ana Flávia Nogueira. 2012. "Preparation of Silver and Gold Nanoparticles: A Simple Method to Introduce Nanotechnology into Teaching Laboratories." *Química Nova* 35(9):1872–78. doi: 10.1590/S0100-40422012000900030.

Montiel, M. A., F. J. Vidal-Iglesias, V. Montiel, and J. Solla-Gullón. 2017. "Electrocatalysis on Shape-Controlled Metal Nanoparticles: Progress in Surface Cleaning Methodologies." *Current Opinion in Electrochemistry* 1(1):34–39. doi: 10.1016/j.coelec.2016.12.007.

Monzó, Javier, Yvonne Malewski, Francisco J. Vidal-Iglesias, Jose Solla-Gullon, and Paramaconi Rodriguez. 2015. "Electrochemical Oxidation of Small Organic Molecules on Au Nanoparticles with Preferential Surface Orientation." *ChemElectroChem* 2(7):958–62. doi: 10.1002/celec.201500084.

Mota, Claudio J. A., Carolina X. A. da Silva, and Valter L. C. Gonçalves. 2009. "Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a Partir Da Glicerina de Produção de Biodiesel." *Química Nova* 32(3):639–48. doi: 10.1590/S0100-40422009000300008.

Muniz da Silva, Marlon. n.d. *USO DA ELETROQUÍMICA COMO TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE METAIS NOBRES.*

Nirmala Grace, A., and K. Pandian. 2006. "Pt, Pt–Pd and Pt–Pd/Ru Nanoparticles Entrapped Polyaniline Electrodes – A Potent Electrocatalyst towards the Oxidation of Glycerol." *Electrochemistry Communications* 8(8):1340–48. doi: 10.1016/j.elecom.2006.06.007.

Nunes, Cleiton A., and Mário C. Guerreiro. 2013. "Oxidação de Glicerol Sobre Nanopartículas de Ouro Suportadas Em Carvão Ativado: Monitoramento Quimiométrico Da Reação Por ESI-MS e MIR." *Química Nova* 36(1):74–78. doi: 10.1590/S0100-40422013000100014.

Oliveira, V. L., C. Morais, K. Servat, T. W. Napporn, G. Tremiliosi-Filho, and K. B. Kokoh. 2013. "Glycerol Oxidation on Nickel Based Nanocatalysts in Alkaline Medium – Identification of the Reaction Products." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 703:56–62. doi: 10.1016/j.jelechem.2013.05.021.

Otoni, Cristiane Angélica, Sirlane G. da Silva, Rodrigo F. B. De Souza, and Almir Oliveira Neto. 2016. "Glycerol Oxidation Reaction Using PdAu/C

Electrocatalysts." *Ionics* 22(7):1167–75. doi: 10.1007/s11581-015-1631-8.

Oviedo, Oscar Alejandro, Luis Reinaudi, Silvana Garcia, and Ezequiel Pedro Marcos Leiva. 2016. *Underpotential Deposition*. Cham: Springer International Publishing.

Padayachee, Diandree, Vladimir Golovko, and Aaron T. Marshall. 2013. "The Effect of MnO₂ Loading on the Glycerol Electrooxidation Activity of Au/MnO₂/C Catalysts." *Electrochimica Acta* 98:208–17. doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.061.

Pérez-Martínez, Laura, Lisa Balke, and Angel Cuesta. 2021. "Reactive and Inhibiting Species in the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol on Gold. A Study Combining in-Situ Visible Reflectance and ATR-SEIRAS." *Journal of Catalysis* 394:1–7. doi: 10.1016/j.jcat.2020.12.010.

Prinzhofer, Alain, Isabelle Moretti, Joao Françolin, Cleuton Pacheco, Angélique D'Agostino, Julien Werly, and Fabian Rupin. 2019. "Natural Hydrogen Continuous Emission from Sedimentary Basins: The Example of a Brazilian H₂-Emitting Structure." *International Journal of Hydrogen Energy* 44(12):5676–85. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.119.

Prinzhofer, Alain, Cheick Sidy Tahara Cissé, and Aliou Boubacar Diallo. 2018. "Discovery of a Large Accumulation of Natural Hydrogen in Bourakebougou (Mali)." *International Journal of Hydrogen Energy* 43(42):19315–26. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.193.

Quispe, César A. G., Christian J. R. Coronado, and João A. Carvalho Jr. 2013. "Glycerol: Production, Consumption, Prices, Characterization and New Trends in Combustion." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27:475–93. doi: 10.1016/j.rser.2013.06.017.

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

Reetz, Manfred T., and Wolfgang Helbig. 1994. "Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters." *Journal of the American Chemical Society* 116(16):7401–2. doi: 10.1021/ja00095a051.

Rohwedder, F. James Holler; Douglas A. Skoog; Stanley R. Crouch; Celio Pasquini; Jarbas José Rodrigues. 2009. *Princípios de Análise Instrumental*.

Roushani, Mahmoud, Farzaneh Mohammadi, and Akram Valipour. 2020. "Electroanalytical Sensing of Asulam Based on Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode." *Journal of Nanostructures* 10(1):128–39. doi: 10.22052/JNS.2020.01.014.

Rozendo, Jennifer, Marco A. S. Garcia, Scarlett L. S. Lima, Nikola Tasić, Birkan Emrem, Jhonatan L. Fiorio, Guillermo Solorzano, André H. B. Dourado, Luís M. Gonçalves, Thiago R. L. C. Paixão, Jan-Ole Joswig, Anderson G. M. da Silva, and Pedro Vidinha. 2023. "How Do Gold-Nanocrystal Surface Facets Affect Their Electrocatalytic Activities and the Benzocaine-Oxidation Mechanism?" *Surfaces and Interfaces* 41:103282. doi: 10.1016/j.surfin.2023.103282.

Rusling, James F., and Steven L. Suib. 1994. "Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry." *Advanced Materials* 6(12):922–30. doi: 10.1002/adma.19940061204.

Russell, Andrea E. 2008. "Faraday Discussions: Preface." *Faraday Discussions* 140:9–10. doi: 10.1039/b814058h.

Santos, Elias Barros, Letícia Cuesta Matos, and Italo Odone Mazali. 2022. "Synthesis of Gold Nanoparticles and Colorimetric Sensing of the Sulfathiazole: An Experimental Practice for Interdisciplinary Classes." *Quimica Nova* 45(5):630–35. doi: 10.21577/0100-4042.20170858.

Schnaidt, Johannes, Martin Heinen, Dorothee Denot, Zenonas Jusys, and R. Jürgen Behm. 2011. "Electrooxidation of Glycerol Studied by Combined in Situ IR Spectroscopy and Online Mass Spectrometry under Continuous Flow Conditions." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 661(1):250–64. doi: 10.1016/j.jelechem.2011.08.011.

Schwartz, Ilana T., Alex P. Jonke, Mira Josowicz, and Jiří Janata. 2013. "Effect of Structured Atomic Gold on Electrooxidation of Alcohols in Alkaline Medium." *Catalysis Letters* 143(8):777–82. doi: 10.1007/s10562-013-1032-4.

Serov, Alexey, and Chan Kwak. 2010. "Recent Achievements in Direct Ethylene Glycol Fuel Cells (DEGFC)." *Applied Catalysis B: Environmental* 97(1–2):1–12. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.04.011.

Shen, Pei Kang, and Changwei Xu. 2006. "Alcohol Oxidation on Nanocrystalline Oxide Pd/C Promoted Electrocatalysts." *Electrochemistry Communications* 8(1):184–88. doi: 10.1016/j.elecom.2005.11.013.

Silva, Andressa Alves da. 2016. "Síntese e Estabilização de

Nanoparticulas de Ouro Para Fins Biotecnologicos e Cosmeticos.” *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo* 80.

Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. 2006. *Fundamentos de Química Analítica*. 6 edição. edited by Editora Thomson.

Sobczak, Izabela, Katarzyna Jagodzinska, and Maria Ziolek. 2010. “Glycerol Oxidation on Gold Catalysts Supported on Group Five Metal Oxides - A Comparative Study with Other Metal Oxides and Carbon Based Catalysts.” *Catalysis Today* 158(1–2):121–29. doi: 10.1016/j.cattod.2010.04.022.

Solla-Gullón, J., and Juan M. Feliu. 2020. “State of the Art in the Electrochemical Characterization of the Surface Structure of Shape-Controlled Pt, Au, and Pd Nanoparticles.” *Current Opinion in Electrochemistry* 22:65–71. doi: 10.1016/j.coelec.2020.04.010.

Steele, Brian C. H., and Angelika Heinzl. 2001. “Materials for Fuel-Cell Technologies.” *Nature* 414(6861):345–52. doi: 10.1038/35104620.

Suleman, F., I. Dincer, and M. Agelin-Chaab. 2015. “Environmental Impact Assessment and Comparison of Some Hydrogen Production Options.” *International Journal of Hydrogen Energy* 40(21):6976–87. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.123.

Tang, Duoyue, Guilong Lu, Zewen Shen, Yezi Hu, Ling Yao, Bingfeng Li, Guixia Zhao, Baoxiang Peng, and Xiubing Huang. 2023. “A Review on Photo-, Electro- and Photoelectro- Catalytic Strategies for Selective Oxidation of Alcohols.” *Journal of Energy Chemistry* 77:80–118. doi: 10.1016/j.jechem.2022.10.038.

Tian, Na, Zhi-You Zhou, and Shi-Gang Sun. 2008. “Platinum Metal Catalysts of High-Index Surfaces: From Single-Crystal Planes to Electrochemically Shape-Controlled Nanoparticles.” *The Journal of Physical Chemistry C* 112(50):19801–17. doi: 10.1021/jp804051e.

Tremiliosi-Filho, G., L. H. Dall’Antonia, and G. Jerkiewicz. 1997. “Limit to Extent of Formation of the Quasi-Two-Dimensional Oxide State on Au Electrodes.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 422(1–2):149–59. doi: 10.1016/S0022-0728(96)04896-6.

Vidal-Iglesias, Francisco J., Rosa M. Arán-Ais, José Solla-Gullón, Enrique Herrero, and Juan M. Feliu. 2012. “Electrochemical Characterization of Shape-Controlled Pt Nanoparticles in Different Supporting Electrolytes.” *ACS Catalysis*

2(5):901–10. doi: 10.1021/cs200681x.

Wu, Hsin Lun, Chun Hong Kuo, and Michael H. Huang. 2010. “Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Trisoctahedral and Rhombic Dodecahedral Structures.” *Langmuir* 26(14):12307–13. doi: 10.1021/la1015065.

Xia, Younan, Xiaohu Xia, and Hsin-Chieh Peng. 2015. “Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products.” *Journal of the American Chemical Society* 137(25):7947–66. doi: 10.1021/jacs.5b04641.

Xiao, Chi, Bang An Lu, Peng Xue, Na Tian, Zhi You Zhou, Xiao Lin, Wen Feng Lin, and Shi Gang Sun. 2020. “High-Index-Facet- and High-Surface-Energy Nanocrystals of Metals and Metal Oxides as Highly Efficient Catalysts.” *Joule* 4(12):2562–98. doi: 10.1016/j.joule.2020.10.002.

Zanoni, Maria, Alessandro Borges, Assis Benedetti, Hideko Yamanaka, Maria del Pilar Sotomayor, Guilherme Bessegato, Nelson Stradiotto, Carmem Lúcia Zanta, and Adalgisa Andrade. 2017. “PANORAMA DA ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA NO BRASIL.” *Química Nova*. doi: 10.21577/0100-4042.20170072.

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.

Zhang, Yan, Shaohong Wei, and Songtao Chen. 2013. “A Facile and Novel Synthetic Route to Gold Nanoparticles Using Cefazolin as a Template for a Sensor.” *International Journal of Electrochemical Science* 8(5):6493–6501. doi: 10.1016/S1452-3981(23)14779-1.

Zhang, Yu, Fang Lu, Shizhong Liu, Deyu Lu, Dong Su, Mingzhao Liu, Yugang Zhang, Ping Liu, Jia X. Wang, Radoslav R. Adzic, and Oleg Gang. 2018. “Oxygen Reduction on Gold Nanocrystal Surfaces in Alkaline Electrolyte: Effects of Surface Proton Transfer.” *ECS Meeting Abstracts* MA2018-01(37):2184–2184. doi: 10.1149/ma2018-01/37/2184.

Zhang, Zhiyong, Le Xin, and Wenzhen Li. 2012. “Supported Gold Nanoparticles as Anode Catalyst for Anion-Exchange Membrane-Direct Glycerol Fuel Cell (AEM-DGFC).” *International Journal of Hydrogen Energy* 37(11):9393–

9401. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.019.

Zhou, W. J., S. Q. Song, W. Z. Li, Z. H. Zhou, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, and P. Tsiakaras. 2005. "Direct Ethanol Fuel Cells Based on PtSn Anodes: The Effect of Sn Content on the Fuel Cell Performance." *Journal of Power Sources* 140(1):50–58. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.08.003.

Zope, Bhushan N., David D. Hibbitts, Matthew Neurock, and Robert J. Davis. 2010. "Reactivity of the Gold/Water Interface during Selective Oxidation Catalysis." *Science* 330(6000):74–78. doi: 10.1126/science.1195055.

Agencia Nacional do Petroleo, gás natural e Biocombustível. n.d. "Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (Metros Cúbicos)." 2024. Retrieved July 2, 2024 (<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-estatisticos>).

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 Iati. 2017. "Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review." *Journal of Physics: Condensed Matter* 29(20):203002. doi: 10.1088/1361-648X/aa60f3.

Antolini, E., and E. R. Gonzalez. 2010. "Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells." *Journal of Power Sources* 195(11):3431–50. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.145.

BAGOTZKY, V. S.; OSETROVA, N. V.; SKUNDIN, A. M. 2023. *Fuel Cells: State-of-the-Art and Major Scientific and Engineering Problems*. 39th ed. edited by Russian journal of electrochemistry.

Balkus, Kenneth J. 2013. "Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis." Pp. 213–44 in *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier.

Battaglia, Corsin, Andres Cuevas, and Stefaan De Wolf. 2016. "High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells: Status and Perspectives." *Energy &*

Environmental Science 9(5):1552–76. doi: 10.1039/C5EE03380B.

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.

Boix, Pablo P., Kazuteru Nonomura, Nripan Mathews, and Subodh G. Mhaisalkar. 2014. “Current Progress and Future Perspectives for Organic/Inorganic Perovskite Solar Cells.” *Materials Today* 17(1):16–23. doi: 10.1016/j.mattod.2013.12.002.

Brody, Herb, Michelle Grayson, Tony Scully, Wes Fernandes, Nicola Hawes, Alisdair Macdonald, Andrea Duffy, Karl Smart, Susan Gray, Yvette Smith, Elena Woodstock, Hannah Phipps, Claudia Deasy, Kelly Buckheit Krause, Richard Hughes, and Phil Campbell. n.d. “Gold.” *Nature Outlook* 495(7440):40. doi: <https://doi.org/10.1038/495S1a>.

Bus, Eveline, Jeffrey T. Miller, and Jeroen A. van Bokhoven. 2005. “Hydrogen Chemisorption on Al₂O₃-Supported Gold Catalysts.” *The Journal of Physical Chemistry B* 109(30):14581–87. doi: 10.1021/jp051660z.

Cao, Cuong, Sungho Park, and Sang Jun Sim. 2008. “Seedless Synthesis of Octahedral Gold Nanoparticles in Condensed Surfactant Phase.” *Journal of Colloid and Interface Science* 322(1):152–57. doi: 10.1016/j.jcis.2008.03.031.

Carrettin, Silvio, Paul McMorn, Peter Johnston, Ken Griffin, and Graham J. Hutchings. 2002. “Selective Oxidation of Glycerol to Glyceric Acid Using a Gold Catalyst in Aqueous Sodium Hydroxide.” *Chemical Communications* 7:696–97. doi: 10.1039/b201112n.

Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 2010. “Hidrogênio Energético No Brasil.” *Centro de Gestão e Estudos Estratégicos* 68.

CGEE. Adonis M. Saliba-Silva, IPEN et al. 2010. *Hidrogênio Energético No Brasil: Subsídios Para Políticas de Competitividade*. Tecnologia. edited by Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília.

Chiu, Chun-Ya, Pei-Ju Chung, Ka-Un Lao, Ching-Wen Liao, and Michael H. Huang. 2012. “Facet-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra toward 4-Nitroaniline Reduction.” *The Journal of Physical Chemistry C* 116(44):23757–63. doi: 10.1021/jp307768h.

Eustis, Susie, and Mostafa A. El-Sayed. 2006. “Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance

and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes.” *Chemical Society Reviews* 35(3):209–17. doi: 10.1039/b514191e.

Farias, Manuel, Germano Tremiliosi-Filho, and Giuseppe Camara. 2023. “EFEITO DOS DEFEITOS DE SUPERFÍCIE E DO PH NA ADSORÇÃO E NA CATÁLISE DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE CO EM SUPERFÍCIES MODELOS DE PLATINA.” *Química Nova*. doi: 10.21577/0100-4042.20230064.

FERREIRA, VIRGÍNIA CLARA TEIXEIRA, and Tese. 2011. “Polímeros Condutores e Monocamadas Auto-Montadas Na Concepção de Novas Arquitecturas Contendo Nanopartículas Metálicas: Preparação, Caracterização e Desempenho Para Electrocatálise e Biosensores.”

García-Cruz, Leticia, Vicente Montiel, and José Solla-Gullón. 2019a. “Shape-Controlled Metal Nanoparticles for Electrocatalytic Applications.” *Physical Sciences Reviews* 4(1):1–34. doi: 10.1515/psr-2017-0124.

García-Cruz, Leticia, Vicente Montiel, and José Solla-Gullón. 2019b. “Shape-Controlled Metal Nanoparticles for Electrocatalytic Applications.” *Physical Sciences Reviews* 4(1). doi: 10.1515/psr-2017-0124.

Van Gerven, Tom, Guido Mul, Jacob Moulijn, and Andrzej Stankiewicz. 2007. “A Review of Intensification of Photocatalytic Processes.” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46(9):781–89. doi: 10.1016/j.cep.2007.05.012.

Giertyas, Cristian J., Victor E. S. Silva, Maria J. De Oliveira, Emerson S. Freire, Josué C. C. Santos, Rusiene M. De Almeida, Mario R. Meneghetti, and Janaína H. Bortoluzzi. 2022. “Atomic Absorption Spectrometry as an Alternative to Determine the Presence of Gold Nanoparticles on or in Silica Matrix.” *Journal of the Brazilian Chemical Society* 33(4):406–12. doi: 10.21577/0103-5053.20210158.

Gregorio de Oliveira, Haroldo. 2008. “Tratamento de Efluentes Por Energia Solar.” Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

Hachiya, Toshinori, Hidetoshi Honbo, and Kingo Itaya. 1991. “Detailed Underpotential Deposition of Copper on Gold(III) in Aqueous Solutions.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 315(1–2):275–91. doi: 10.1016/0022-0728(91)80076-3.

Hamelin, A., and A. M. Martins. 1996. “Cyclic Voltammetry at Gold Single-

Crystal Surfaces. Part 2. Behaviour of High-Index Faces.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 407(1–2):13–21. doi: 10.1016/0022-0728(95)04500-7.

Hamelin, Antoinette, M. J. Sottomayor, F. Silva, Si Chung Chang, and Michael J. Weaver. 1990. “Cyclic Voltammetric Characterization of Oriented Monocrystalline Gold Surfaces in Aqueous Alkaline Solution.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 295(1–2):291–300. doi: 10.1016/0022-0728(90)85023-X.

Herizchi, Roya, Elham Abbasi, Morteza Milani, and Abolfazl Akbarzadeh. 2016. “Current Methods for Synthesis of Gold Nanoparticles.” *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* 44(2):596–602. doi: 10.3109/21691401.2014.971807.

Hernández, J., J. Solla-Gullón, and E. Herrero. 2004. “Gold Nanoparticles Synthesized in a Water-in-Oil Microemulsion: Electrochemical Characterization and Effect of the Surface Structure on the Oxygen Reduction Reaction.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 574(1):185–96. doi: 10.1016/j.jelechem.2003.10.039.

Herrero, Enrique, Lisa J. Buller, and Héctor D. Abruña. 2001. “Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials.” *Chemical Reviews* 101(7):1897–1930. doi: 10.1021/cr9600363.

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

Ibhadon, Alex, and Paul Fitzpatrick. 2013. “Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications.” *Catalysts* 3(1):189–218. doi: 10.3390/catal3010189.

Isnaini, Rifka Fitri. 2012. “DESENVOLVIMENTO DO SENSOR ELETROQUIMICO $\text{Ace/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{BQ}$ E APLICADO NA DETERMINAÇÃO DE ACIDO ASCORICO NA PRESENÇA DE INERFERENTES.” *עלון הנוטע* 66(0906121470):37–39.

Jafari, Tahereh, Ehsan Moharreri, 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.

Jain, Prashant K., Kyeong Seok Lee, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed. 2006. “Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine.” *The Journal of Physical Chemistry B* 110(14):7238–48. doi: 10.1021/jp057170o.

Jeffery, Déborah Z., and Giuseppe A. Camara. 2010. “The Formation of Carbon Dioxide during Glycerol Electrooxidation in Alkaline Media: First Spectroscopic Evidences.” *Electrochemistry Communications* 12(8):1129–32. doi: 10.1016/j.elecom.2010.06.001.

Jéssica Sousa Santos Junqueira, Priscila Pereira Silva e Wendell Guerra, and aceito em 07/02/2012 Recebido em 26/11/2010. 2012. “Ouro.” *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA* 34(2012):4,5,45.

Jeyabharathi, C., M. Zander, and F. Scholz. 2018. “Underpotential Deposition of Lead on Quasi-Spherical and Faceted Gold Nanoparticles.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 819(September 2017):159–62. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.10.011.

JORPES, J. ERIK. 2023. “Electrochemical Experiments.” *Jac. Berzelius* 21–26. doi: 10.2307/jj.8500920.7.

Kamat, Prashant V. 2007. “Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion.” *Journal of Physical Chemistry C* 111(7):2834–60. doi: 10.1021/jp066952u.

Khan, Mohammed S., Gowda D. Vishakante, and H. Siddaramaiah. 2013. “Gold Nanoparticles: A Paradigm Shift in Biomedical Applications.” *Advances in Colloid and Interface Science* 199–200:44–58. doi: 10.1016/j.cis.2013.06.003.

Khdhiri, Mondher, Laura Hesse, Maria Elena Popa, Liliana Quiza, Isabelle Lalonde, Laura K. Meredith, Thomas Röckmann, and Philippe Constant. 2015. “Soil Carbon Content and Relative Abundance of High Affinity H₂-Oxidizing Bacteria Predict Atmospheric H₂ Soil Uptake Activity Better than Soil Microbial Community Composition.” *Soil Biology and Biochemistry* 85:1–9. doi: 10.1016/j.soilbio.2015.02.030.

Kim, Do Youb, Sang Hyuk Im, O. Ok Park, and Yong Taik Lim. 2010. “Evolution of Gold Nanoparticles through Catalan, Archimedean, and Platonic

Solids.” *CrystEngComm* 12(1):116–21. doi: 10.1039/b914353j.

Kiriya, Daisuke, Yuzhi Zhou, Christopher Nelson, Mark Hettick, Surabhi Rao Madhvapathy, Kevin Chen, Peida Zhao, Mahmut Tosun, Andrew M. Minor, Daryl C. Chrzan, and Ali Javey. 2015. “Oriented Growth of Gold Nanowires on MoS₂.” *Advanced Functional Materials* 25(39):6257–64. doi: 10.1002/adfm.201502582.

Kohyama, Masanori, Shingo Tanaka, Kazuyuki Okazaki-Maeda, and Tomoki Akita. 2007. “Theoretical Studies of the Atomic and Electronic Structure of Nano-Hetero Metal/Inorganic Material Interfaces in Collaboration with Electron Microscopy Observations.” *MATERIALS TRANSACTIONS* 48(4):675–83. doi: 10.2320/matertrans.48.675.

Lee, Jae Seung. 2014. “Silver Nanomaterials for the Detection of Chemical and Biological Targets.” *Nanotechnology Reviews* 3(5):499–513. doi: 10.1515/ntrev-2014-0017.

Lee, Yang-Hee, Gunn Kim, Minwoong Joe, Ji-Hoon Jang, Juyeong Kim, Kwang-Ryeol Lee, and Young-Uk Kwon. 2010. “Enhancement of Electrocatalytic Activity of Gold Nanoparticles by Sonochemical Treatment.” *Chemical Communications* 46(31):5656. doi: 10.1039/c0cc00950d.

Marshall, A. T., and R. G. Haverkamp. 2008. “Production of Hydrogen by the Electrochemical Reforming of Glycerol–Water Solutions in a PEM Electrolysis Cell.” *International Journal of Hydrogen Energy* 33(17):4649–54. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.029.

Matsuoka, Koji, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, Masao Matsuoka, and Zempachi Ogumi. 2005a. “Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells Using an Anion Exchange Membrane.” *Journal of Power Sources* 150:27–31. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.020.

Matsuoka, Koji, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, Masao Matsuoka, and Zempachi Ogumi. 2005b. “Electro-Oxidation of Methanol and Ethylene Glycol on Platinum in Alkaline Solution: Poisoning Effects and Product Analysis.” *Electrochimica Acta* 51(6):1085–90. doi: 10.1016/j.electacta.2005.06.002.

Mattos, Ana Paula, and Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado; Prof. Dr. Marco Antônio Rosa do Nascimento Rodriguez. 2014. “CARACTERIZAÇÃO TERMOQUÍMICA DO GLICEROL BRUTO E APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DA QUEIMA DO GLICEROL EM UMA PLANTA DE MÉDIO

PORTE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.”

Mayet, Nolwenn, Karine Servat, K. Boniface Kokoh, and Teko W. Napporn. 2019. “Probing the Surface of Noble Metals Electrochemically by Underpotential Deposition of Transition Metals.” *Surfaces* 2(2):257–76. doi: 10.3390/surfaces2020020.

Melo Jr., Maurício Alves, Lucas Samuel Soares Santos, Maria do Carmo Gonçalves, and Ana Flávia Nogueira. 2012. “Preparação de Nanopartículas de Prata e Ouro: Um Método Simples Para a Introdução Da Nanociência Em Laboratório de Ensino.” *Química Nova* 35(9):1872–78. doi: 10.1590/S0100-40422012000900030.

Melo, Maurício Alves, Lucas Samuel Soares Santos, Maria Do Carmo Gonçalves, and Ana Flávia Nogueira. 2012. “Preparation of Silver and Gold Nanoparticles: A Simple Method to Introduce Nanotechnology into Teaching Laboratories.” *Química Nova* 35(9):1872–78. doi: 10.1590/S0100-40422012000900030.

Montiel, M. A., F. J. Vidal-Iglesias, V. Montiel, and J. Solla-Gullón. 2017. “Electrocatalysis on Shape-Controlled Metal Nanoparticles: Progress in Surface Cleaning Methodologies.” *Current Opinion in Electrochemistry* 1(1):34–39. doi: 10.1016/j.coelec.2016.12.007.

Monzó, Javier, Yvonne Malewski, Francisco J. Vidal-Iglesias, Jose Solla-Gullon, and Paramaconi Rodriguez. 2015. “Electrochemical Oxidation of Small Organic Molecules on Au Nanoparticles with Preferential Surface Orientation.” *ChemElectroChem* 2(7):958–62. doi: 10.1002/celec.201500084.

Mota, Claudio J. A., Carolina X. A. da Silva, and Valter L. C. Gonçalves. 2009. “Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a Partir Da Glicerina de Produção de Biodiesel.” *Química Nova* 32(3):639–48. doi: 10.1590/S0100-40422009000300008.

Muniz da Silva, Marlon. n.d. *USO DA ELETROQUÍMICA COMO TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE METAIS NOBRES.*

Nirmala Grace, A., and K. Pandian. 2006. “Pt, Pt–Pd and Pt–Pd/Ru Nanoparticles Entrapped Polyaniline Electrodes – A Potent Electrocatalyst towards the Oxidation of Glycerol.” *Electrochemistry Communications* 8(8):1340–48. doi: 10.1016/j.elecom.2006.06.007.

Nunes, Cleiton A., and Mário C. Guerreiro. 2013. “Oxidação de Glicerol

Sobre Nanopartículas de Ouro Suportadas Em Carvão Ativado: Monitoramento Quimiométrico Da Reação Por ESI-MS e MIR.” *Química Nova* 36(1):74–78. doi: 10.1590/S0100-40422013000100014.

Oliveira, V. L., C. Morais, K. Servat, T. W. Napporn, G. Tremiliosi-Filho, and K. B. Kokoh. 2013. “Glycerol Oxidation on Nickel Based Nanocatalysts in Alkaline Medium – Identification of the Reaction Products.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 703:56–62. doi: 10.1016/j.jelechem.2013.05.021.

Otoni, Cristiane Angélica, Sirlane G. da Silva, Rodrigo F. B. De Souza, and Almir Oliveira Neto. 2016. “Glycerol Oxidation Reaction Using PdAu/C Electrocatalysts.” *Ionics* 22(7):1167–75. doi: 10.1007/s11581-015-1631-8.

Oviedo, Oscar Alejandro, Luis Reinaudi, Silvana Garcia, and Ezequiel Pedro Marcos Leiva. 2016. *Underpotential Deposition*. Cham: Springer International Publishing.

Padayachee, Diandree, Vladimir Golovko, and Aaron T. Marshall. 2013. “The Effect of MnO₂ Loading on the Glycerol Electrooxidation Activity of Au/MnO₂/C Catalysts.” *Electrochimica Acta* 98:208–17. doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.061.

Pérez-Martínez, Laura, Lisa Balke, and Angel Cuesta. 2021. “Reactive and Inhibiting Species in the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol on Gold. A Study Combining in-Situ Visible Reflectance and ATR-SEIRAS.” *Journal of Catalysis* 394:1–7. doi: 10.1016/j.jcat.2020.12.010.

Prinzhofer, Alain, Isabelle Moretti, Joao Françolin, Cleuton Pacheco, Angélique D’Agostino, Julien Werly, and Fabian Rupin. 2019. “Natural Hydrogen Continuous Emission from Sedimentary Basins: The Example of a Brazilian H₂-Emitting Structure.” *International Journal of Hydrogen Energy* 44(12):5676–85. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.119.

Prinzhofer, Alain, Cheick Sidy Tahara Cissé, and Aliou Boubacar Diallo. 2018. “Discovery of a Large Accumulation of Natural Hydrogen in Bourakebougou (Mali).” *International Journal of Hydrogen Energy* 43(42):19315–26. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.193.

Quispe, César A. G., Christian J. R. Coronado, and João A. Carvalho Jr. 2013. “Glycerol: Production, Consumption, Prices, Characterization and New Trends in Combustion.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27:475–93. doi: 10.1016/j.rser.2013.06.017.

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

Reetz, Manfred T., and Wolfgang Helbig. 1994. "Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters." *Journal of the American Chemical Society* 116(16):7401–2. doi: 10.1021/ja00095a051.

Rohwedder, F. James Holler; Douglas A. Skoog; Stanley R. Crouch; Celio Pasquini; Jarbas José Rodrigues. 2009. *Princípios de Análise Instrumental*.

Roushani, Mahmoud, Farzaneh Mohammadi, and Akram Valipour. 2020. "Electroanalytical Sensing of Asulam Based on Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode." *Journal of Nanostructures* 10(1):128–39. doi: 10.22052/JNS.2020.01.014.

Rozendo, Jennifer, Marco A. S. Garcia, Scarlett L. S. Lima, Nikola Tasić, Birkan Emrem, Jhonatan L. Fiorio, Guillermo Solorzano, André H. B. Dourado, Luís M. Gonçalves, Thiago R. L. C. Paixão, Jan-Ole Joswig, Anderson G. M. da Silva, and Pedro Vidinha. 2023. "How Do Gold-Nanocrystal Surface Facets Affect Their Electrocatalytic Activities and the Benzocaine-Oxidation Mechanism?" *Surfaces and Interfaces* 41:103282. doi: 10.1016/j.surfin.2023.103282.

Rusling, James F., and Steven L. Suib. 1994. "Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry." *Advanced Materials* 6(12):922–30. doi: 10.1002/adma.19940061204.

Russell, Andrea E. 2008. "Faraday Discussions: Preface." *Faraday Discussions* 140:9–10. doi: 10.1039/b814058h.

Santos, Elias Barros, Letícia Cuesta Matos, and Italo Odone Mazali. 2022. "Synthesis of Gold Nanoparticles and Colorimetric Sensing of the Sulfathiazole: An Experimental Practice for Interdisciplinary Classes." *Quimica Nova* 45(5):630–35. doi: 10.21577/0100-4042.20170858.

Schnaidt, Johannes, Martin Heinen, Dorothee Denot, Zenonas Jusys, and R. Jürgen Behm. 2011. "Electrooxidation of Glycerol Studied by Combined in Situ IR Spectroscopy and Online Mass Spectrometry under Continuous Flow Conditions." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 661(1):250–64. doi: 10.1016/j.jelechem.2011.08.011.

Schwartz, Ilana T., Alex P. Jonke, Mira Josowicz, and Jiří Janata. 2013.

“Effect of Structured Atomic Gold on Electrooxidation of Alcohols in Alkaline Medium.” *Catalysis Letters* 143(8):777–82. doi: 10.1007/s10562-013-1032-4.

Serov, Alexey, and Chan Kwak. 2010. “Recent Achievements in Direct Ethylene Glycol Fuel Cells (DEGFC).” *Applied Catalysis B: Environmental* 97(1–2):1–12. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.04.011.

Shen, Pei Kang, and Changwei Xu. 2006. “Alcohol Oxidation on Nanocrystalline Oxide Pd/C Promoted Electrocatalysts.” *Electrochemistry Communications* 8(1):184–88. doi: 10.1016/j.elecom.2005.11.013.

Silva, Andressa Alves da. 2016. “Síntese e Estabilização de Nanopartículas de Ouro Para Fins Biotecnológicos e Cosméticos.” *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo* 80.

Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. 2006. *Fundamentos de Química Analítica*. 6 edição. edited by Editora Thomson.

Sobczak, Izabela, Katarzyna Jagodzinska, and Maria Ziolek. 2010. “Glycerol Oxidation on Gold Catalysts Supported on Group Five Metal Oxides - A Comparative Study with Other Metal Oxides and Carbon Based Catalysts.” *Catalysis Today* 158(1–2):121–29. doi: 10.1016/j.cattod.2010.04.022.

Solla-Gullón, J., and Juan M. Feliu. 2020. “State of the Art in the Electrochemical Characterization of the Surface Structure of Shape-Controlled Pt, Au, and Pd Nanoparticles.” *Current Opinion in Electrochemistry* 22:65–71. doi: 10.1016/j.coelec.2020.04.010.

Steele, Brian C. H., and Angelika Heinzl. 2001. “Materials for Fuel-Cell Technologies.” *Nature* 414(6861):345–52. doi: 10.1038/35104620.

Suleman, F., I. Dincer, and M. Agelin-Chaab. 2015. “Environmental Impact Assessment and Comparison of Some Hydrogen Production Options.” *International Journal of Hydrogen Energy* 40(21):6976–87. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.123.

Tang, Duoyue, Guilong Lu, Zewen Shen, Yezi Hu, Ling Yao, Bingfeng Li, Guixia Zhao, Baoxiang Peng, and Xiubing Huang. 2023. “A Review on Photo-, Electro- and Photoelectro- Catalytic Strategies for Selective Oxidation of Alcohols.” *Journal of Energy Chemistry* 77:80–118. doi: 10.1016/j.jechem.2022.10.038.

Tian, Na, Zhi-You Zhou, and Shi-Gang Sun. 2008. “Platinum Metal Catalysts of High-Index Surfaces: From Single-Crystal Planes to

Electrochemically Shape-Controlled Nanoparticles.” *The Journal of Physical Chemistry C* 112(50):19801–17. doi: 10.1021/jp804051e.

Tremiliosi-Filho, G., L. H. Dall’Antonia, and G. Jerkiewicz. 1997. “Limit to Extent of Formation of the Quasi-Two-Dimensional Oxide State on Au Electrodes.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 422(1–2):149–59. doi: 10.1016/S0022-0728(96)04896-6.

Vidal-Iglesias, Francisco J., Rosa M. Arán-Ais, José Solla-Gullón, Enrique Herrero, and Juan M. Feliu. 2012. “Electrochemical Characterization of Shape-Controlled Pt Nanoparticles in Different Supporting Electrolytes.” *ACS Catalysis* 2(5):901–10. doi: 10.1021/cs200681x.

Wu, Hsin Lun, Chun Hong Kuo, and Michael H. Huang. 2010. “Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Trisoctahedral and Rhombic Dodecahedral Structures.” *Langmuir* 26(14):12307–13. doi: 10.1021/la1015065.

Xia, Younan, Xiaohu Xia, and Hsin-Chieh Peng. 2015. “Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products.” *Journal of the American Chemical Society* 137(25):7947–66. doi: 10.1021/jacs.5b04641.

Xiao, Chi, Bang An Lu, Peng Xue, Na Tian, Zhi You Zhou, Xiao Lin, Wen Feng Lin, and Shi Gang Sun. 2020. “High-Index-Facet- and High-Surface-Energy Nanocrystals of Metals and Metal Oxides as Highly Efficient Catalysts.” *Joule* 4(12):2562–98. doi: 10.1016/j.joule.2020.10.002.

Zanoni, Maria, Alessandro Borges, Assis Benedetti, Hideko Yamanaka, Maria del Pilar Sotomayor, Guilherme Bessegato, Nelson Stradiotto, Carmem Lúcia Zanta, and Adalgisa Andrade. 2017. “PANORAMA DA ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA NO BRASIL.” *Química Nova*. doi: 10.21577/0100-4042.20170072.

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.

Zhang, Yan, Shaohong Wei, and Songtao Chen. 2013. “A Facile and Novel Synthetic Route to Gold Nanoparticles Using Cefazolin as a Template for a Sensor.” *International Journal of Electrochemical Science* 8(5):6493–6501. doi:

10.1016/S1452-3981(23)14779-1.

Zhang, Yu, Fang Lu, Shizhong Liu, Deyu Lu, Dong Su, Mingzhao Liu, Yugang Zhang, Ping Liu, Jia X. Wang, Radoslav R. Adzic, and Oleg Gang. 2018. "Oxygen Reduction on Gold Nanocrystal Surfaces in Alkaline Electrolyte: Effects of Surface Proton Transfer." *ECS Meeting Abstracts* MA2018-01(37):2184–2184. doi: 10.1149/ma2018-01/37/2184.

Zhang, Zhiyong, Le Xin, and Wenzhen Li. 2012. "Supported Gold Nanoparticles as Anode Catalyst for Anion-Exchange Membrane-Direct Glycerol Fuel Cell (AEM-DGFC)." *International Journal of Hydrogen Energy* 37(11):9393–9401. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.019.

Zhou, W. J., S. Q. Song, W. Z. Li, Z. H. Zhou, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, and P. Tsiakaras. 2005. "Direct Ethanol Fuel Cells Based on PtSn Anodes: The Effect of Sn Content on the Fuel Cell Performance." *Journal of Power Sources* 140(1):50–58. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.08.003.

Zope, Bhushan N., David D. Hibbitts, Matthew Neurock, and Robert J. Davis. 2010. "Reactivity of the Gold/Water Interface during Selective Oxidation Catalysis." *Science* 330(6000):74–78. doi: 10.1126/science.1195055.