

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Otávio Mayoral Colmenero

**AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DE SHINS NA INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO
REACIONAL DA ELETROCONVERSÃO DO GLICEROL POR ESPECTROSCOPIA
RAMAN**

Santo André
ABRIL – 2024

Otávio Mayoral Colmenero

**AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DE SHINS NA INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO
REACIONAL DA ELETROCONVERSÃO DO GLICEROL POR ESPECTROSCOPIA
RAMAN**

Monografia de Trabalho de Conclusão de
Curso, apresentado ao Bacharelado em
Química da UFABC para obtenção do título
de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Camilo Andrea
Angelucci

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha família, que me deu forças, suporte e motivação necessários para que eu pudesse concluir este trabalho, que é uma etapa tão importante para a minha formação. Então, o meu mais sincero obrigado a meu pai Paulo, meu irmão Diego, minhas avós Salete e Adela, meu avô José, minha prima Beatriz, meu tio Marcelo, minha tia Malu, e especialmente à minha mãe, Patrícia, que foi durante toda minha vida a maior inspiração para a pessoa que eu almejo ser. Infelizmente, ela não pôde testemunhar em vida este momento, mas tenho certeza de que me acompanha e me fortalece, onde quer que agora se encontre.

Agradeço também à agência de fomento, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), ao seu programa de formação de recursos humanos, o PRH-ANP, em especial ao PRH-49, que atua na UFABC e que me deu a oportunidade de conhecer e ter contato com tantos pesquisadores incríveis, aos quais sou muito grato, com destaque à Fabiane, que foi pesquisadora visitante do programa ao longo da minha iniciação científica e que acompanhou de perto o desenvolvimento deste trabalho; e à Finep.

Ao meu orientador, Camilo, e a todos os meus colegas do GESup, Raimundo, Matheus, Gabriely, Vinnícius e José Pedro, meu muito obrigado. Sem o apoio de vocês e as nossas longas conversas nos nossos encontros semanais no laboratório, e também fora dele, eu não teria chegado até aqui.

À UFABC e à Central Experimental Multiusuário da UFABC (CEM-UFABC), que possibilitaram a realização da pesquisa, compartilhando de sua infraestrutura e de seus equipamentos.

E por fim, agradeço a todos os meus amigos, os que me acompanham desde minha infância e os que conheci ao longo da minha graduação, aos professores que contribuíram tanto para a minha formação e que muito admiro, e ao meu namorado, Kigév, que é uma luz em minha vida e com quem eu quero estar sempre junto e construir um futuro, e aos meus guias.

LISTA DE ABREVIATURAS

SHINERS	<i>Shell-Isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy</i>
SHINs	Nanopartículas isoladas por casca, do inglês <i>Shell-Isolated Nanoparticles</i>
SPR	Ressonância plasmônica de superfície, do inglês <i>surface plasmon resonance</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
UV-Vis	Espectroscopia do espectro ultravioleta-visível
FT-IR	Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier
mL	Mililitro
mol L ⁻¹	Mols por litro
µL	Microlitro
mm	Milímetro
kV	Quilovolt
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
V	Volt
mV s ⁻¹	Milivolts por segundo
cm ⁻¹	Centímetro a menos um
nm	Nanômetro
mW	Miliwatts
MEV	Microscópio ou microscopia eletrônica de varredura

RESUMO

Com o incentivo à produção de combustíveis renováveis e menos poluentes a fim de reduzir a velocidade das mudanças climáticas, a produção de biodiesel cresceu no Brasil ao longo dos últimos anos. Conseqüentemente houve também um aumento na produção de glicerol, que é um coproduto do biodiesel, e como a demanda de glicerol não acompanhou o crescimento da oferta, saturou-se o mercado. Assim, é de grande interesse econômico e científico buscar uma maneira viável de aproveitar este excedente de glicerol, convertendo-o em produtos de maior valor agregado que possuem aplicações relevantes e que não são tão disponíveis quanto o glicerol. A eletrocatalise é uma das técnicas disponíveis para esta tarefa e mostra-se promissora, em termos científicos, pois pouco se estudou sobre a conversão do glicerol em outros produtos por meios eletroquímicos, tanto que os processos mecanísticos são pouco conhecidos. Entender como se dá a conversão eletroquímica do glicerol é essencial para desenvolver um procedimento viável e rentável, e a espectroscopia Raman (SHINERS) pode ser a alternativa ideal para tanto, por permitir o monitoramento da eletro-oxidação do glicerol numa célula eletroquímica. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o de sintetizar, avaliar e aplicar SHINs de prata amplificadoras de sinal Raman a fim de realizar o monitoramento *in situ* da eletro-oxidação do glicerol, como forma de investigar e melhor compreender o seu mecanismo reacional, o que foi executado com êxito, uma vez que foram obtidos dados espectroscópicos valiosos da reação, com os quais foi possível identificar os prováveis produtos e propor uma rota reacional.

Palavras-chave: espectroeletroquímica, SHINERS, eletrocatalise, mecanismo reacional, glicerol

ABSTRACT

With the encouragement of renewable and less polluting fuel production in order to reduce the rate of the climate change, biodiesel production has grown in Brazil over the past years. Consequently, there has also been an increase in glycerol production, which is a byproduct of biodiesel, and since the demand for glycerol has not kept pace with the growth in supply, the market has become saturated. Thus, it is of great economic and scientific interest to find a viable way to utilize this surplus glycerol, converting it into higher value-added products that have relevant applications and are not as readily available as glycerol. Electrocatalysis is one of the available techniques for this task and appears promising in scientific terms, as little research has been done on the conversion of glycerol into other products by electrochemical means, to the extent that mechanistic processes are poorly understood. Comprehending the electrochemical conversion of glycerol is essential for developing a viable and profitable procedure, and Raman spectroscopy (SHINERS) may be the ideal alternative for this purpose, as it allows for the monitoring of glycerol electro-oxidation in an electrochemical cell. Thus, the objective of this work was to synthesize, evaluate, and apply silver SHINs for *in situ* monitoring of glycerol electro-oxidation, as a means to investigate and better understand its reaction mechanism, which was successfully achieved, since it was possible to identify the probable products and propose a reaction route.

Keywords: spectroelectrochemistry, SHINERS, electrocatalysis, reaction mechanism, glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da produção de (a) biodiesel e (b) glicerol no Brasil.	9
Figura 2: Reações de (a) transesterificação do triglicerídeo, formando biodiesel e glicerol, e de (b) oxidação do glicerol em alguns dos produtos possíveis.....	10
Figura 3: Esquema geral dos sistemas eletroquímicos. Da esquerda para a direita: entrada de argônio (AR), eletrodo de referência (ER), eletrodo de trabalho (ET) e contra eletrodo (CE).....	18
Figura 4: Representação da célula eletroquímica utilizada para os ensaios espectroscópicos. (a) Vista frontal; (b) vista superior; (c) vista superior com os eletrodos posicionados.....	20
Figura 5: Sequência do processo de leitura e obtenção dos espectros nos diferentes potenciais.	22
Figura 6: Espectro de absorção UV-Vis da solução coloidal diluída das SHINs.....	24
Figura 7: Imagens de MEV da deposição SHINs em placa de silício. (a) Visão geral, amplificação de 10.000x; (b) amplificação de 30.000x de um <i>cluster</i> de SHINs; (c) amplificação de 30.000x de um outro <i>cluster</i> de SHINs; (d) amplificação de 50.000x do <i>cluster</i> mostrado em (c); (e) amplificação de 100.000x de um <i>cluster</i> de SHINs com aglomerações; (f) amplificação de 100.000x de um <i>cluster</i> de SHINs com nanopartículas de morfologia e tamanho mais uniformes.	25
Figura 8: Comparação entre voltamogramas obtidos em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} na ausência (em preto) e na presença (em vermelho) de SHINs de prata à taxa de varredura de 50 mV s^{-1}	27
Figura 9: Comparação entre os voltamogramas obtidos em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} na ausência (em preto) e na presença (em azul) de glicerol 0,1 mol L^{-1} à taxa de varredura de 50 mV s^{-1}	28
Figura 10: Comparação entre os voltamogramas obtidos em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} e glicerol 0,1 mol L^{-1} na ausência (em azul) e na presença (em verde) de SHINs de prata à taxa de varredura de 50 mV s^{-1}	29
Figura 11: Comparação entre os voltamogramas obtidos para todos os Sistemas.	30
Figura 12: Evolução do perfil ciclovoltagemétrico do Sistema 3.	31
Figura 13: Espectros Raman obtidos para os sistemas eletroquímicos.....	32
Figura 14: Espectros Raman da eletro-oxidação do glicerol no intervalo de 300 a 870 cm^{-1} . (a) Varredura positiva; (b) varredura negativa.	34

Figura 15: Espectros Raman da eletro-oxidação do glicerol no intervalo de 800 a 1350 cm^{-1} . (a) Varredura positiva; (b) varredura negativa.	36
Figura 16: Espectros Raman da eletro-oxidação do glicerol no intervalo de 1300 a 1800 cm^{-1} . (a) Varredura positiva; (b) varredura negativa.	38
Figura 17: Espectros Raman da eletro-oxidação do glicerol no intervalo de 1850 a 2300 cm^{-1} . (a) Varredura positiva; (b) varredura negativa.	40
Figura 18: Esquema da possível rota reacional da eletro-oxidação do glicerol.	41

SUMÁRIO

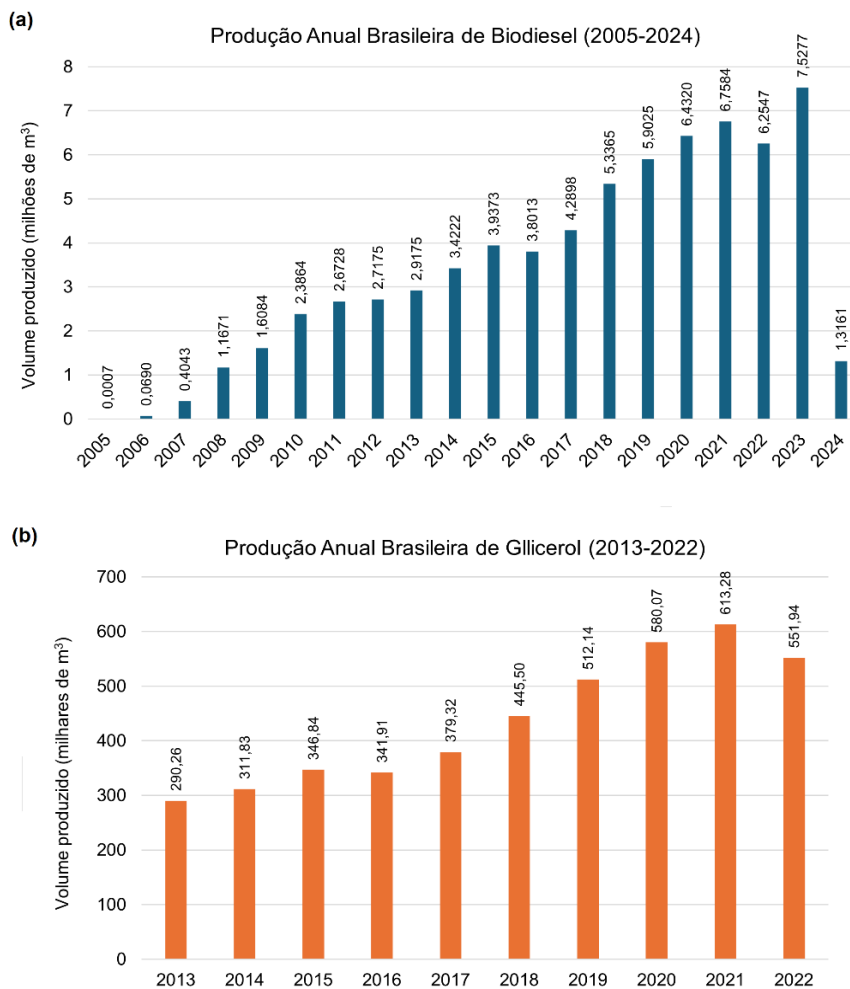
1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Produção do biodiesel e panorama econômico do glicerol	9
1.2 Estudo de mecanismos reacionais de processos eletrocatalíticos	11
1.3 Espectroscopia Raman: SERS e SHINERS	11
1.4 Voltametria cíclica e suas aplicações nos estudos eletroquímicos	12
2 OBJETIVOS	13
3 METODOLOGIA	14
3.1 Síntese e caracterização das SHINs	14
3.1.1 Determinação do tamanho médio	15
3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	15
3.2 Avaliação da estabilidade eletroquímica das SHINs:	16
3.3 Monitoramento Raman	18
3.3.1 Eletroadsorção da piridina ao eletrodo de platina	18
3.3.2 Eletro-oxidação do glicerol em eletrodo de platina	20
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 Caracterização das SHINs	22
4.1.1 Tamanho médio das nanopartículas.....	22
4.1.2 Morfologia das nanopartículas	23
4.2 Estudo eletroquímico	25
4.3 Monitoramento Raman da eletroadsorção da piridina	31
4.4 Monitoramento Raman da eletro-oxidação do glicerol	32
5 CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1 INTRODUÇÃO

1.1 Produção do biodiesel e panorama econômico do glicerol

O incentivo à produção do biodiesel, a fim de integrá-lo à matriz energética nacional, foi determinante para o cenário de saturação em que se encontra o mercado de glicerol, uma vez que este é um coproduto de sua produção (do biodiesel), e esta vem crescendo anualmente desde a instituição de um percentual mínimo (que aumenta ao longo dos anos) de biodiesel a ser misturado no óleo diesel comercializado no país pela Lei 11.097 de 2005, como pode ser visto no gráfico da figura 1(a), que mostra a produção anual de biodiesel, em m³, desde o ano da implementação da lei até o mês de março de 2024. Os dados foram retirados da base de dados abertos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [1-3].

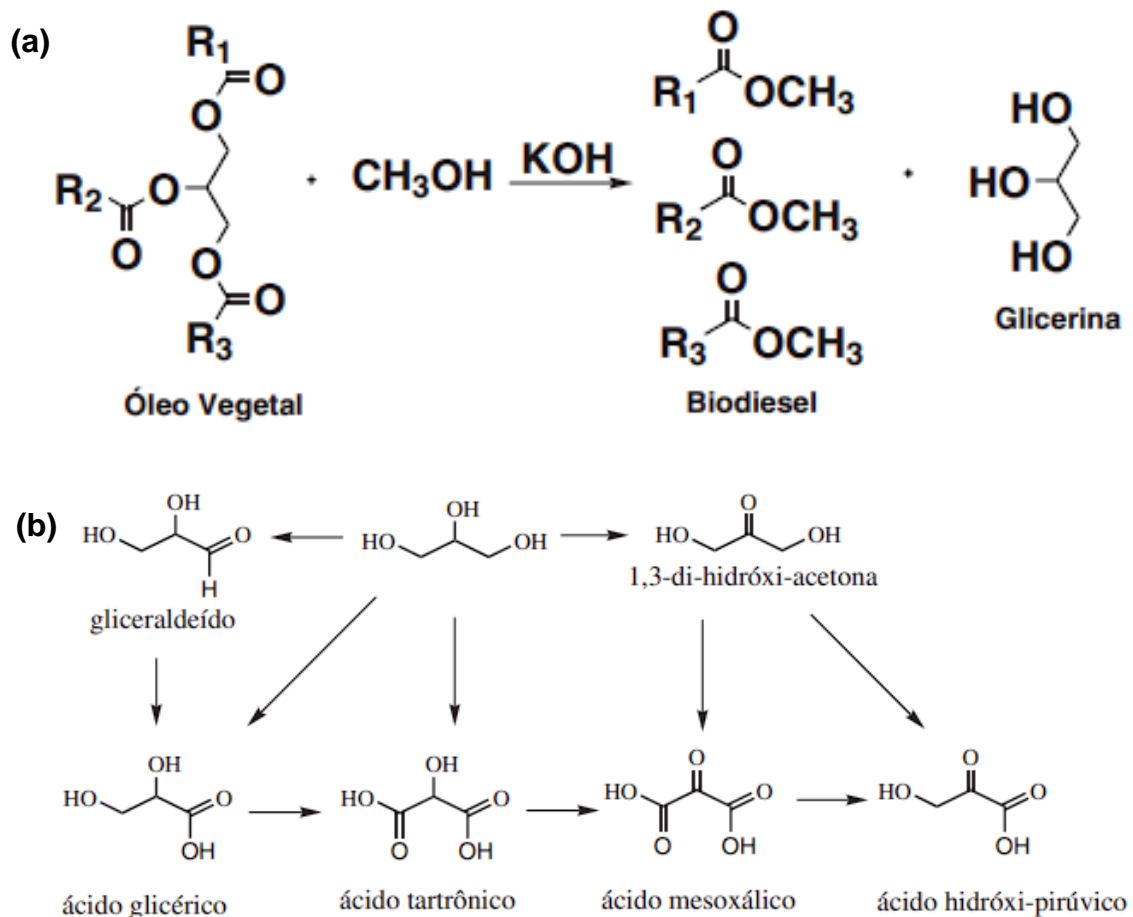
Figura 1: Evolução da produção de (a) biodiesel e (b) glicerol no Brasil.



Fonte: Gráfico de autoria própria construído com dados de acesso público da ANP

Desde então a oferta de glicerol aumentou, como aponta a figura 1(b), enquanto a demanda permanece estagnada, pois de um lado a produção de biodiesel cresceu e de outro não houve a criação de novos destinos para o glicerol, gerando um excedente. A figura 2(a) apresenta a reação de transesterificação de triglicerídeos (presentes em ácidos graxos naturais) em biodiesel e glicerol, a fim de destacar a relação de produção indissociável entre eles e que justifica os dados de crescimento correlacionado da produção de ambos os produtos. Portanto, a conversão deste glicerol que está atualmente sem destino, em produtos mais valiosos, dentre eles produtos de sua oxidação como gliceraldeído, ácido glicérico e ácido mesoxálico, indicados na figura 2(b), é atraente para o mercado e, também, para quem produz o biodiesel, pois tornaria sua produção mais sustentável ao passo que o glicerol não seria mais visto como um resíduo de sua produção, mas sim como uma matéria-prima em potencial, que pode inclusive trazer lucros ao produtor de biodiesel [4,5].

Figura 2: Reações de (a) transesterificação do triglicerídeo, formando biodiesel e glicerol, e de (b) oxidação do glicerol em alguns dos produtos possíveis.



Fonte: Imagens extraídas do artigo de Mota *et al* (2009)

1.2 Estudo de mecanismos reacionais de processos eletrocatalíticos

Uma das formas possíveis para converter o glicerol é a eletrocatalise. No entanto, devido ao recente interesse em sua utilização em processos de transformação eletrocatalítica, seu mecanismo reacional ainda reserva grandes estudos, o que abre margem para buscar condições experimentais de alta eficiência e seletividade [5]. Por conseguinte, realizar estudos sobre os mecanismos da conversão de glicerol bem como compreender a forma em que os parâmetros da reação (temperatura, pH da solução, concentração de glicerol/eletrólito etc.) influenciam na seletividade e rendimento da reação é de suma importância para que esta seja viável economicamente. Assim, fica claro a necessidade de se estudar este processo, tendo em vista o seu potencial econômico.

A espectroscopia Raman, mais especificamente a SHINERS (sigla em inglês para *shell isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*), se mostra uma ótima ferramenta experimental para este fim, por ser capaz de obter informações espectrais em baixas frequências de espécies moleculares provenientes dos processos eletroquímicos da reação. Nesta técnica os sinais obtidos pela espectroscopia Raman são potencializados pelo uso de SHINs (*shell isolated nanoparticles*, em inglês, ou nanopartículas isoladas por casca) devido à amplificação do sinal espectroscópico que proporciona ao intensificar o fenômeno da ressonância plasmônica de superfície (SPR, sigla em inglês para *surface plasmon resonance*), que consiste na interação da radiação eletromagnética com a nuvem eletrônica da superfície do material em que a radiação é incidida, causando uma oscilação de sua densidade eletrônica [6]; tornando-a assim atraente, do ponto de vista experimental, para estudos eletroquímicos. Particularmente a este trabalho, sua relevância está na compreensão do mecanismo reacional da eletro-oxidação de glicerol em diferentes produtos, possibilitando a identificação dos intermediários da reação.

1.3 Espectroscopia Raman: SERS e SHINERS

Embora a eletrocatalise do glicerol tenha sido relativamente pouco estudada, métodos espectroscópicos, que incluem a SERS (do inglês, *surface-enhanced Raman Spectroscopy*) e a SHINERS, são bem consolidados e conhecidos no meio científico [7,8]. A primeira observação do efeito de amplificação do sinal Raman por eletrodos

rugosos, ou seja, da SERS, foi em 1974, e desde então foi aplicado aos mais diversos estudos espectroscópicos, incluindo na eletroquímica, compondo, junto a outras técnicas espectroscópicas, como a SHINERS e as espectroscopias UV-Vis e FT-IR, uma área de estudo cada vez mais consolidada, a espectroeletroquímica. A SERS foi de suma importância para os estudos eletroquímicos, pois é muito eficiente em obter informações dos grupos funcionais, tipos de ligação e conformações apresentadas pelas espécies que se encontram na interface eletroquímica, isto é, na superfície do eletrodo, devido à ampla faixa de frequências de modos vibracionais em que é empregada e que pode detectar [7].

Contudo, há limitações para esta técnica que restringem sua aplicabilidade em sistemas eletroquímicos, algumas delas sendo a rugosidade da superfície do eletrodo de trabalho, que deve se manter ao longo do processo eletroquímico para garantir a ampliação do sinal Raman, e que nem todos os metais são ativos para SERS. Frente a elas (as limitações), estudos foram feitos para proporcionar o efeito da SERS a sistemas que não são ativos para ela normalmente, e uma das soluções encontradas foi a SHINERS, que tem o mesmo objetivo da SERS, o de amplificar o sinal Raman, mas o faz diferentemente, utilizando nanopartículas metálicas ativas em SERS e que são revestidas por material inerte para impedi-las de influenciar o meio reacional e de se aglomerarem, e proporcionar apenas o efeito de amplificação de sinal. Essa técnica é relativamente recente, tendo sido proposta em 2010, e tem se mostrado promissora, inclusive no ramo da eletroquímica e eletrocatalise. Assim, a escolha da espectroscopia SHINERS para o estudo da eletro-oxidação do glicerol no presente trabalho se dá pela sua característica de não interferir no meio reacional, garantida pelo revestimento das nanopartículas, e pela sua capacidade de ampliar o sinal Raman, o que é de interesse para este estudo que objetiva a compreender melhor o processo de conversão eletroquímica do glicerol, através de sua eletro-oxidação, em produtos de maior valor agregado [9,10].

1.4 Voltametria cíclica e suas aplicações nos estudos eletroquímicos

Consistindo o objeto de estudo deste trabalho de um sistema eletroquímico composto por dois componentes diferentes (SHINs e glicerol, além dos eletrodos e da solução eletrolítica) que podem vir a passar por processos eletroquímicos, faz-se necessário compreender, o quanto for possível, a sua estabilidade e seletividade para

a molécula de estudo, como forma de garantir que as informações espectroscópicas obtidas nos experimentos se refiram somente a processos da eletro-oxidação do glicerol, sem interferências das nanopartículas amplificadoras de sinal.

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica fundamental na avaliação da estabilidade de sistemas, que fornece informações valiosas sobre a resposta de materiais e compostos a ciclos repetidos de potencial aplicado. É comumente empregada na investigação da estabilidade de eletrodos modificados, catalisadores, sensores e sistemas biológicos. Ao realizar ciclos de potencial, a técnica permite observar alterações na resposta eletroquímica ao longo do tempo, identificando processos como degradação do material, formação de camadas passivantes e reações secundárias [11].

A análise da estabilidade eletroquímica é realizada através da observação de mudanças nos parâmetros eletroquímicos ao longo dos ciclos, como variação nas correntes de pico, deslocamento dos potenciais de pico e alteração na forma dos picos. Esses sinais indicam a ocorrência de processos indesejáveis que comprometem a estabilidade do sistema. Além disso, a técnica permite estudos cinéticos detalhados, incluindo a determinação de taxas de reação e mecanismos de reação, contribuindo para o desenvolvimento e otimização de materiais e dispositivos eletroquímicos [12].

Assim, a voltametria cíclica desempenha um papel crucial na avaliação e compreensão da estabilidade eletroquímica de sistemas, sendo uma ferramenta indispensável para o avanço de diversas áreas, desde química e materiais até energia e biotecnologia, e que, portanto, será de grande utilidade para este trabalho.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho desenvolvido foi o de testar a estabilidade química das SHINs sintetizadas pelo método adaptado proposto, frente à conversão eletroquímica do glicerol, e sua eficiência na amplificação do sinal Raman.

Houve também um objetivo específico: realizar um estudo mecanístico da eletro-oxidação do glicerol à luz dos resultados obtidos pela técnica SHINERS, comparando-os a dados espectroscópicos encontrados na literatura.

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese e caracterização das SHINs

Para sintetizar as nanopartículas revestidas testadas nos experimentos de espectroeletróquímica, foi empregado um método adaptado dos procedimentos apresentados pelos autores: Li (2012), Kudelski (2012) e Castro (2022) [13-15]. O método consiste em duas etapas, sendo a primeira a de formação dos núcleos de prata (as chamadas *seeds*, do inglês), e a segunda, a de seu recobrimento com camada de sílica.

A síntese dos núcleos/nanopartículas de prata foi conduzida em bancada, utilizando de uma chapa de aquecimento com agitação magnética, banho de água quente para manter a temperatura constante, Erlenmeyer de 125 mL, barra de agitação magnética, garras e suporte universal. A reação sintética foi promovida no Erlenmeyer e consiste na redução dos cátions Ag^+ de uma solução $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata de pH 10 (corrigido por adição de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio) pelo citrato de sódio, à concentração de $7,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ no meio reacional, durante 10 minutos sob agitação e aquecimento. O uso de NaOH para correção de pH se baseia no trabalho de Yang *et al* que demonstra que a basicidade elevada acelera a reação e previne a formação de nanofios de prata, nanoestruturas indesejadas para as aplicações propostas por este trabalho [16].

Por sua vez, o recobrimento dos núcleos de prata se deu também em bancada, com os mesmos equipamentos da etapa anterior, mudando apenas os reagentes envolvidos na reação. Partindo de 30 mL solução coloidal das nanopartículas obtida na etapa anterior, no Erlenmeyer utilizado anteriormente, adicionou-se 0,4 mL de solução de 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) de concentração de 1 mmol L^{-1} e agitou-se o sistema por 15 minutos à temperatura ambiente. Em sequência, foi introduzido 3,2 mL de solução de silicato de sódio 0,54% com pH corrigido para 10 (pela adição de solução 1 mol L^{-1} de HCl) e o sistema foi agitado por mais 3 minutos à temperatura ambiente. Passado este tempo, o Erlenmeyer é posicionado no banho fervente sobre a chapa de aquecimento e é mantido nele, sob agitação, por mais 1 hora. Ao final, a solução coloidal resultante é armazenada em tubos tipo Falcon de 15 mL revestidos com papel alumínio, devido à fotossensibilidade das nanopartículas de prata, como destacado por Zhou *et al* [17], que são então resfriados em banho de gelo

e centrifugados a 3000 rpm por 20 minutos a fim de separar as SHINs da fase líquida, e realizar a sua lavagem com água ultrapura (obtida de um ultrapurificador MiliQ). Esta lavagem (centrifugação e ressuspensão) é repetida por mais duas vezes, e então as nanopartículas de cada tubo são armazenadas num mesmo eppendorf para concentrá-las e armazená-las para o uso nos ensaios espectroscópicos, de caracterização e de avaliação.

3.1.1 Determinação do tamanho médio

A fim de caracterizar as nanopartículas sintetizadas, como forma de avaliar o seu processo de síntese e de sua capacidade de amplificação do sinal Raman em relação ao que for observado nos ensaios espectroscópicos, foi determinado o seu tamanho médio por espectroscopia UV-Vis, com base no trabalho de Amirjani *et al* que identificou uma correlação linear entre o diâmetro médio de nanopartículas de prata com o seu comprimento de onda de maior absorção [18].

A análise por UV-Vis das SHINs de prata sintetizadas foi realizada no espectrofotômetro fotodiodo ultravioleta-visível, modelo Cary 50, marca Varian, na janela de trabalho de 300 a 800 nanômetros. A amostra de SHINs a ser introduzida no equipamento para realização da leitura de absorbância foi preparada pela diluição em 10 vezes da solução coloidal concentrada, adicionando-se 1,8 mL de água MiliQ a 200 µL de amostra, totalizando 2 mL de amostra diluída que é então transferida para uma cubeta transparente de quartzo, que é por fim posicionada no espectrofotômetro para realizar a medida.

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Em razão de melhor conhecer a morfologia e a uniformidade das SHINs de prata sintetizadas, optou-se por obter imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra delas, uma vez que há o equipamento disponível na Central Experimental Multiusuário da UFABC (CEM-UFABC) e que é útil saber se o método de síntese empregado de fato garantiu a formação de nanopartículas de tamanho e forma uniformes. O modelo do equipamento utilizado é FESEM JMS-6701F, JEOL. Todas as imagens foram obtidas nos mesmos parâmetros: distância de trabalho (WD)

de 5,3 mm e tensão aplicada de 1,0 kV, no modo de operação de elétrons secundários (SEI).

Para realizar a microscopia, foi preciso preparar uma amostra diluída (em 5 vezes, a partir de 200 μL da solução estoque/concentrada de SHINs de prata e 0,8 mL de água MiliQ), da qual se depositou uma gota (aproximadamente 100 μL) numa placa de silício. A placa de silício foi então colocada em um dessecador ligado a uma bomba de vácuo para realizar a secagem da água em pressão reduzida, o que levou cerca de 10 minutos. Em seguida, cobriu-se a placa com papel alumínio (para evitar a deterioração das nanopartículas) para levá-la ao suporte de amostra do equipamento, que consiste em uma base de latão com uma fita de carbono onde a placa de silício deve ser acoplada. Removeu-se a proteção de alumínio e posicionou-se o suporte de amostra montado com a amostra no equipamento que então é fechado, evacuado e preenchido com nitrogênio líquido. O feixe eletrônico é então acionado e incidido sobre a amostra para gerar as imagens, que são obtidas de diferentes regiões da superfície depositada, controlando-se a posição e o foco do feixe manualmente.

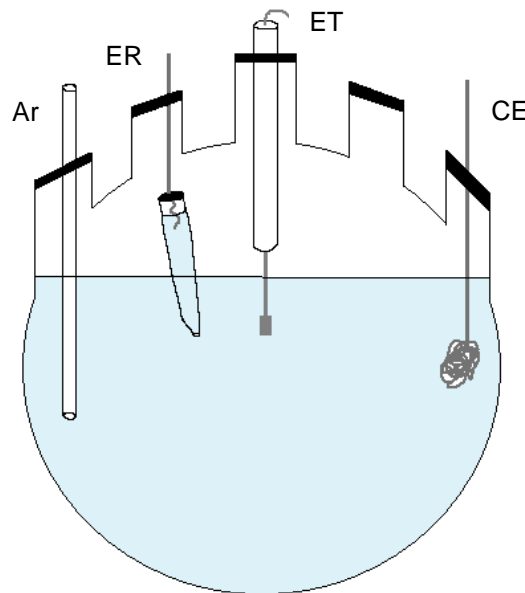
3.2 Avaliação da estabilidade eletroquímica das SHINs

Uma vez que a aplicação proposta por este trabalho consiste no monitoramento espectroscópico de um processo eletroquímico, a eletro-oxidação do glicerol, se faz necessário examinar a estabilidade, bem como a reatividade, das SHINs depositadas no eletrodo de trabalho. Para isso, foram realizados ensaios de voltametria cíclica, a fim de identificar os processos redox que ocorrem no eletrodo de trabalho.

Os ensaios consistiram em realizar a voltametria cíclica de sistemas análogos ao que será empregado no monitoramento espectroscópico, alternando entre eles um ou mais componentes. Todos os ensaios foram realizados em balão de vidro de cinco bocas de 250 mL, com 100 mL de solução eletrolítica de HClO_4 0,1 mol L^{-1} (meio ácido, a fim de evitar o ataque álcali-sílico ao revestimento das SHINs, que é constituído de sílica), em atmosfera inerte, conferida ao borbulhar-se gás argônio de elevado grau de pureza no meio por ao menos 10 minutos, e utilizando os mesmos contra eletrodo (fio de platina) e eletrodo de referência (reversível de hidrogênio, ERH, que foi preparado a partir da solução eletrolítica utilizada em um tubo de vidro com fio de platina e vedado, aplicando-se um potencial constante de 12 V de uma fonte para

promover a eletrólise da água e gerar gás hidrogênio no tubo). Na figura 3 está esquematizado o sistema eletroquímico que foi empregado para as análises, estando representado na imagem um dos eletrodos de trabalho empregados. Todas as vidrarias utilizadas para o preparo das soluções eletrolíticas, e também os balões de vidro utilizados como células eletroquímicas, foram deixadas em banho de solução de permanganato de potássio ácida por no mínimo 12 horas, lavadas com solução 1:1 de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio à concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, enxaguadas e fervidas por 20 minutos com água MiliQ (3 vezes) para garantir que os sistemas estariam livres de quaisquer contaminantes que pudessem causar interferência nos sinais. Ademais, os eletrodos de trabalho e o contra eletrodo foram queimados até incandescer em chama de maçarico de propano/butano e enxaguados com água MiliQ, também com o propósito de eliminar contaminantes.

Figura 3: Esquema geral dos sistemas eletroquímicos. Da esquerda para a direita: entrada de argônio (AR), eletrodo de referência (ER), eletrodo de trabalho (ET) e contra eletrodo (CE).



Fonte: Autoria própria

Ao todo, foram quatro sistemas analisados, para então realizar comparações entre eles e permitir que se investigassem os efeitos da presença das SHINs no meio reacional. Os dois primeiros correspondem aos sistemas eletroquímicos sem as nanopartículas, de modo que o eletrodo de trabalho empregado fosse um eletrodo esférico de platina (diâmetro de 2 mm), que foi queimado antes de ser introduzido nos sistemas, evitando contaminações. Dentre eles, a diferença era a presença de glicerol na solução eletrolítica, de modo que a do primeiro (Sistema 1) consistisse apenas da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 e o segundo (Sistema 2), de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de

HClO₄ e 0,1 mol L⁻¹ de glicerol. Em relação aos outros dois, cada um possuía uma das soluções eletrolíticas anteriores (Sistema 3, sem glicerol, Sistema 4, com), porém agora o eletrodo de trabalho era uma folha de platina (de dimensões 3 mm por 2 mm) em que em uma das faces haviam sido depositadas as SHINs (2 µL da solução estoque concentrada, que foram secados no dessecador sob pressão reduzida). A tabela 1, abaixo, resume as informações da composição de cada sistema estudado.

Tabela 1 – Composição dos sistemas eletroquímicos analisados

Sistema	Eletrodo	Glicerol
1	Platina esférico liso – Pt	Não
2	Platina esférico liso – Pt	Sim
3	Folha de platina depositado – Pt-SHINs	Não
4	Folha de platina depositado – Pt-SHINs	Sim

Com os sistemas montados, foram realizadas as análises ciclovoltagemétricas, conectando-se os três eletrodos ao potenciostato AUTOLAB PGSTAT 128N. Os parâmetros comuns a todas foram: velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, intervalo de aquisição de 10 mV, janela de potencial de 0,05 a 1,40 V (vs. ERH) e potencial de início de 0,1 V, num total de 3 ciclos. Adicionalmente, para o sistema 3 (eletrodo depositado com as SHINs, contudo sem o glicerol na solução eletrolítica), a leitura potenciométrica foi realizada por mais duas vezes para avaliar a evolução do sistema após ciclagens consecutivas.

3.3 Monitoramento Raman

3.3.1 Eletroadsorção da piridina ao eletrodo de platina

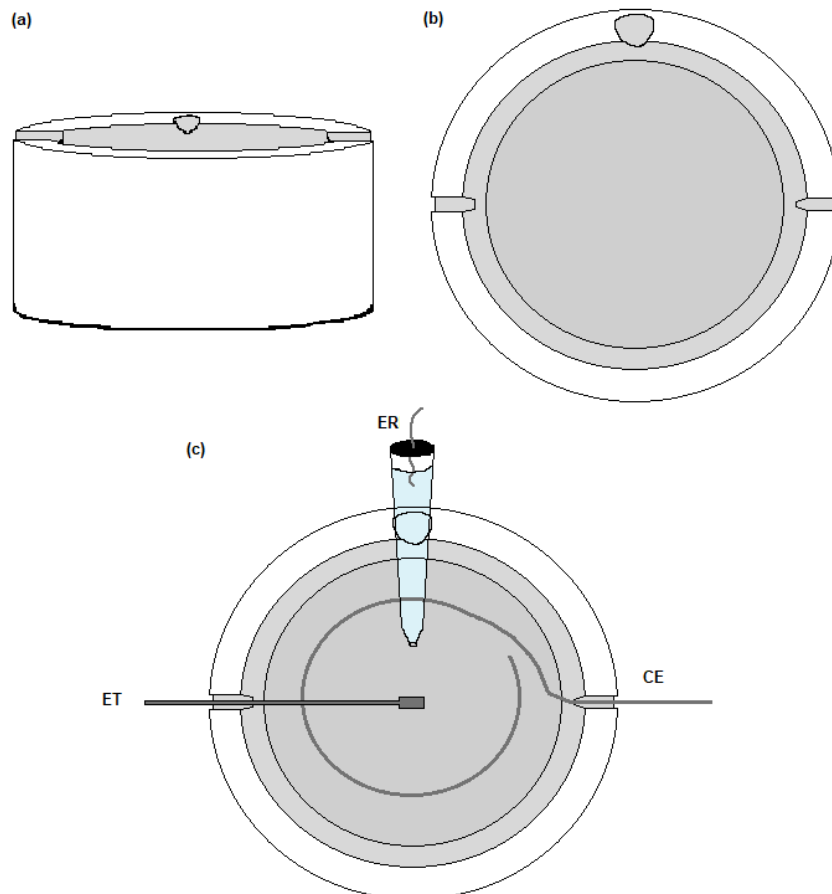
Para obter os dados de espectroscopia Raman do processo de eletroadsorção da piridina em platina, foi preparada uma solução eletrolítica de concentrações 0,1 mol L⁻¹ de piridina e de ácido perclórico (com vidrarias limpas, de acordo com o mesmo processo de limpeza descrito na seção 3.2, que também foi empregado para o procedimento da próxima seção), da qual foram adicionados cerca de 30 mL a uma célula eletroquímica limpa e adaptada ao espectrômetro FT-Raman da CEM-UFABC, cujo modelo é MultiRAM, da Bruker Optics.

A célula é feita de politetrafluoretileno e foi projetada de acordo com as dimensões do microscópio de suporte ao qual o espectrômetro FT-Raman está acoplado. As figuras 4(a) e 4(b) ilustram, respectivamente, a vista frontal e superior da

célula utilizada, e a figura 4(c) corresponde à célula eletroquímica já montada com os eletrodos de trabalho (ET), de referência (ER) e contra eletrodo devidamente posicionados.

O eletrodo de trabalho é o mesmo eletrodo de folha de platina que fora utilizado anteriormente nas análises ciclovoltamétricas, e foi utilizado de duas formas, em dois ensaios distintos. No primeiro, se encontrava liso, sem nenhuma deposição de nanopartículas, e no segundo se encontrava depositado com as SHINs em uma de suas faces. A deposição foi realizada de forma idêntica ao procedimento descrito na seção anterior, pipetando-se 2 μL da solução estoque concentrada de SHINs na face do eletrodo e evaporando a água em um dessecador à pressão reduzida. O contra eletrodo é um fio de platina que está posicionado ao fundo da célula eletroquímica e que foi queimado em chama de propano/butano antes de ser colocado na célula. Por fim, o eletrodo de referência é novamente um eletrodo reversível de hidrogênio.

Figura 4: Representação da célula eletroquímica utilizada para os ensaios espectroscópicos. (a) Vista frontal; (b) vista superior; (c) vista superior com os eletrodos posicionados.



Fonte: Autoria própria

Estando a célula montada e posicionada no suporte do microscópio, foram feitos os contatos dos eletrodos com as respectivas saídas do potenciostato, de modelo Edaq ER466. Configurou-se o potenciostato para manter um potencial constante de 0,1 V aplicado ao eletrodo de trabalho. Em seguida, posicionou-se a célula de modo que o laser, cujo comprimento de onda é de 521 nm e cuja potência na superfície do eletrodo é de 200 mW, incidisse sobre a superfície depositada do eletrodo de trabalho, realizando-se o ajuste fino da posição com o auxílio da câmera do microscópio e iniciou-se a leitura do espectro, que por sua vez foi programada para realizar 3 aquisições de 10 segundos cada, selecionando-se um intervalo de número de onda que contivesse picos de deslocamento Raman característicos da piridina. O tamanho do intervalo foi de 550 cm^{-1} e está relacionado à limitação da grade de difração do espectrômetro, que consegue realizar a separação da radiação refletida de diferentes comprimentos de onda com melhor resolução, isto é, menores diferenças de comprimento de onda, em intervalos menores. Os picos de deslocamento selecionados para determinar quais os limites inferior e superior do intervalo foram os de 1010 e 1030 cm^{-1} , que são dois picos bastante intensos gerados pela interação da luz com a piridina em ressonância plasmônica com a nuvem eletrônica das nanopartículas de prata [19,20]. Logo, determinou-se o intervalo de número de onda, indo de 650 até 1200 cm^{-1} .

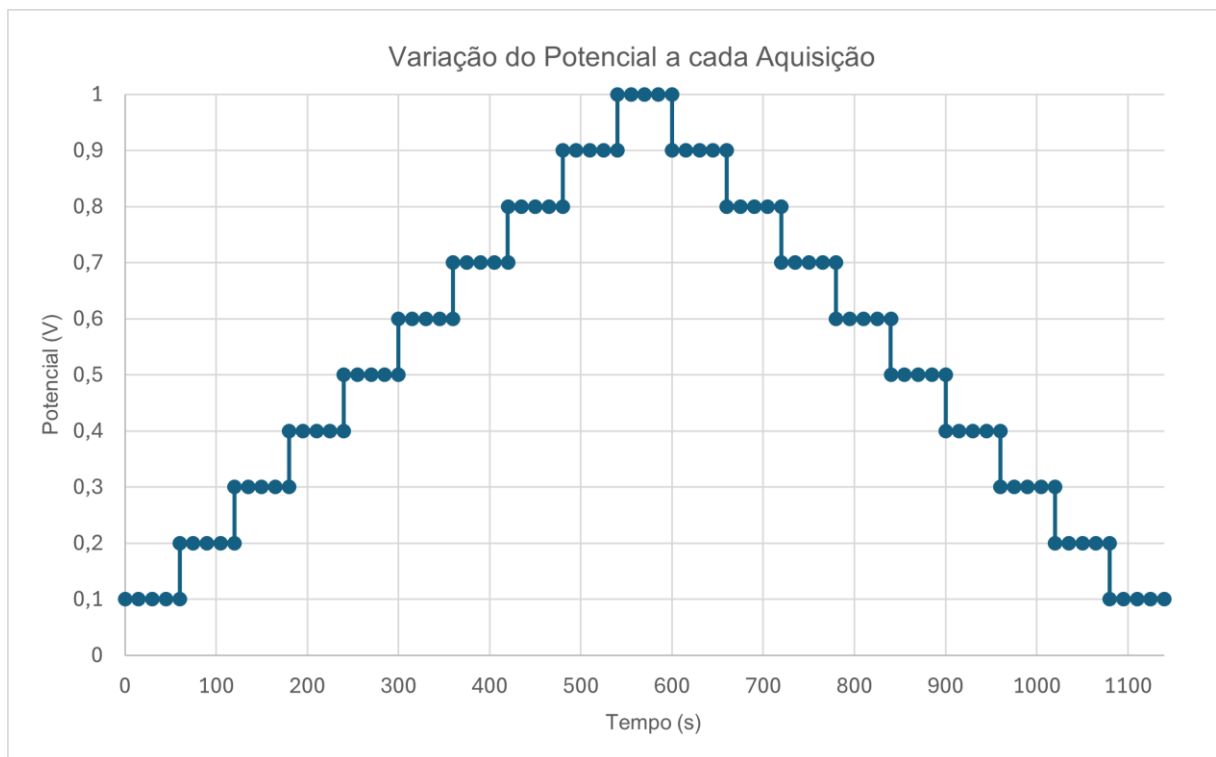
3.3.2 Eletro-oxidação do glicerol em eletrodo de platina

O procedimento experimental executado para realizar o monitoramento Raman da eletro-oxidação do glicerol é muito similar ao do caso da piridina. O compartimento utilizado para a célula foi o mesmo, assim como o laser de 521 nm, em mesma potência, 200 mW. A solução eletrolítica tem a mesma concentração de HClO_4 que a utilizada nos ensaios com a piridina, $0,1\text{ mol L}^{-1}$, e glicerol, em mesma concentração. Todos os eletrodos são os mesmos, tendo sido apenas realizada a sua limpeza a fim de evitar que contaminações fossem trazidas de um sistema para o outro. E no eletrodo de trabalho, foi feita uma nova deposição de SHINs.

O sistema foi então montado sobre o suporte da célula no microscópio, adicionando-se a solução eletrolítica e os eletrodos. Por fim, efetuou-se os contatos dos eletrodos no potenciostato para dar início à leitura dos espectros. Foi obtido um espectro para cada potencial, que variou de 0,1 a 1,0 V e novamente a 0,1 V em

passos de 0,1 V, sendo cada um deles construído a partir de 4 aquisições de 15 segundos. Na figura 5 é possível visualizar o processo de obtenção dos espectros. Cada ponto representa o início e o fim de uma aquisição, e a cada salto de potencial, ao final da quarta aquisição (o quinto ponto do “degrau”), obtém-se o espectro do respectivo potencial. Os espectros estão divididos em quatro intervalos de número de onda: 300 a 870, 800 a 1350, 1300 a 1800 e 1850 a 2300 cm^{-1} , que possuem tamanho médio de 517,5 cm^{-1} . É necessário dividir o espectro em intervalos menores para garantir uma melhor resolução e assim poder observar os picos de espalhamento sem que se sobreponham e se percam informações dos tipos de vibração observados nas moléculas adsorvidas ao eletrodo naquele potencial.

Figura 5: Sequência do processo de leitura e obtenção dos espectros nos diferentes potenciais.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das SHINs

4.1.1 Tamanho médio das nanopartículas

Baseando-se no trabalho de Amirjani *et al* (2020), que determinou uma correlação linear entre o comprimento de onda de máxima absorção de radiação UV-Vis e o diâmetro médio de nanopartículas de prata em uma solução coloidal, e no espectro obtido da leitura da absorbância das nanopartículas sintetizadas para este trabalho, apresentado na figura 6, foi possível determinar o seu tamanho médio, de acordo com a seguinte equação:

$$D = 0,78 \cdot \lambda_{SPR} - 266$$

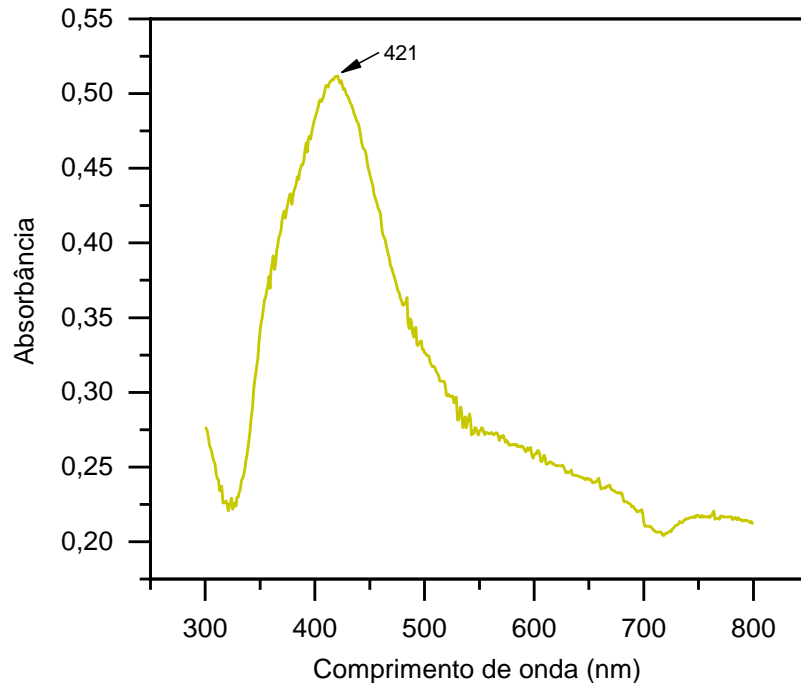
Essa relação foi obtida empiricamente pelos autores através de observações por microscopia eletrônica e de resultados de espectroscopia UV-Vis de diferentes sínteses de nanopartículas, de diferentes tamanhos, e é explicada pela solução de Mie para as equações de Maxwell que descrevem o espalhamento de radiação eletromagnética incidida sobre sistemas de partículas esféricas em suspensão pelo efeito de SPR, de forma que o comprimento de onda de maior absorção corresponda ao comprimento de onda de maior ressonância plasmônica de superfície. Na equação, D representa o diâmetro médio das nanopartículas de prata e λ_{SPR} , o comprimento de onda de maior absorção/maior ressonância plasmônica de superfície [18].

Observando o espectro da figura 6, nota-se que o comprimento de onda em que houve a maior absorção pela solução coloidal das nanopartículas foi o de 421 nm. Aplicando este valor à equação empírica, conclui-se que o diâmetro médio das SHINs foi de 62,4 nm.

Este resultado está dentro do esperado para o processo de síntese que foi empregado, de acordo com os trabalhos dos autores nos quais foi baseado, e que para as condições reacionais e tempo de reação determinados (sob aquecimento e agitação, pH 10, durante 10 minutos) deve se encontrar entre 60 e 80 nm. Também de acordo com os autores, é possível afirmar que o tamanho observado é o suficiente para promover a amplificação satisfatória do sinal Raman na superfície da deposição, contudo isto ainda não é garantido, pois é preciso conhecer a morfologia das nanopartículas antes que se possa afirmar, sem testá-las diretamente, que amplificarão o sinal eficientemente, sendo desejado que a sua maioria esteja em forma

esférica, que possibilita gerar o máximo de *hot spots* (espaços entre nanopartículas bem próximas em que a ressonância plasmônica de superfície é máxima e que conseqüentemente confere o maior espalhamento da radiação) possível.

Figura 6: Espectro de absorção UV-Vis da solução coloidal diluída das SHINs.



4.1.2 Morfologia das nanopartículas

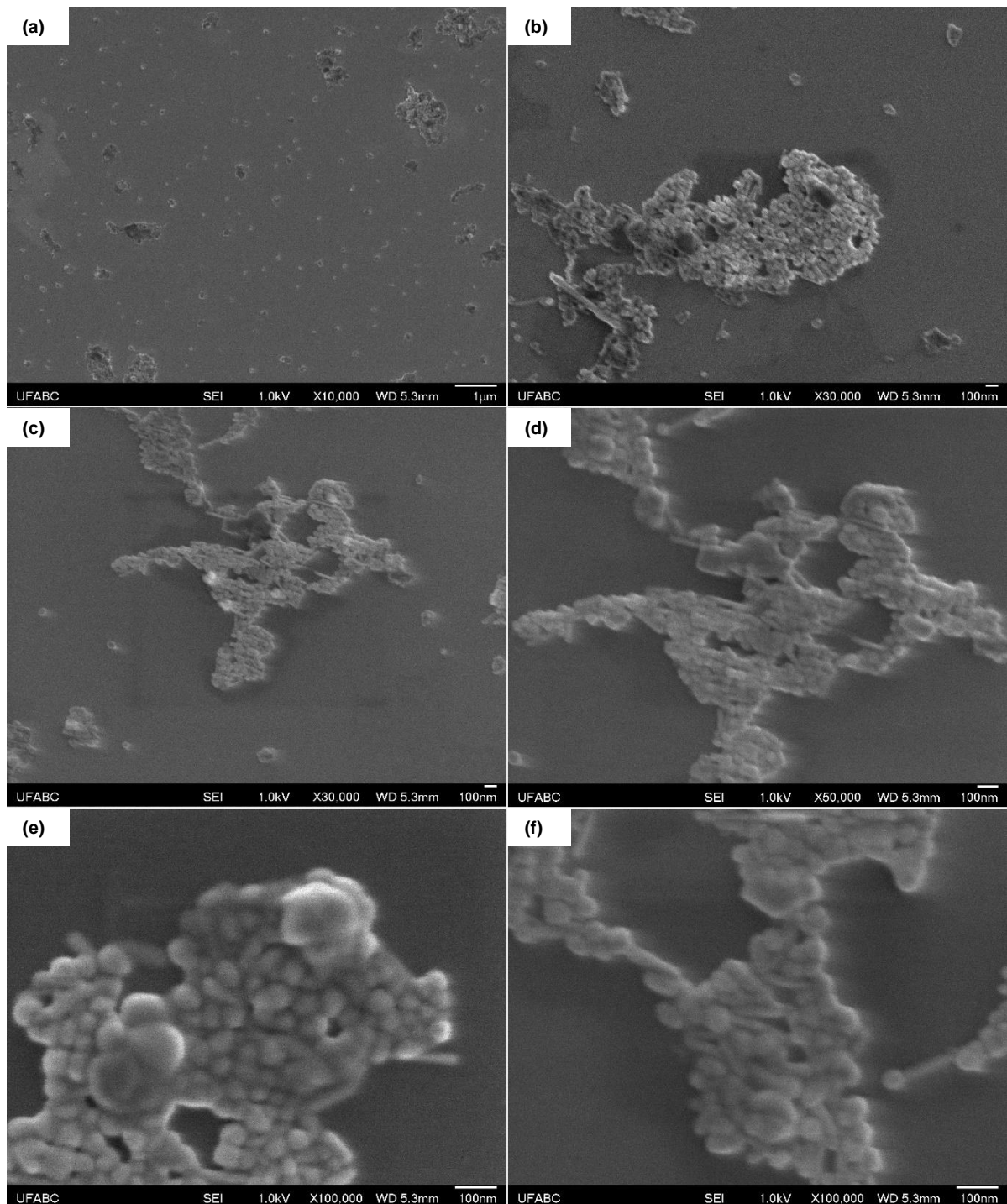
A avaliação da morfologia das nanopartículas sintetizadas foi realizada de forma direta, através de imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma deposição das SHINs da solução coloidal diluída, que podem ser observadas na figura 7. Nela, há imagens das nanopartículas em diferentes ampliações, de 10.000, 30.000, 50.000 e 100.000 vezes.

Na imagem de menor ampliação, figura 7 (a), vê-se muitos *clusters* de nanopartículas, isto é, agrupamentos formados pelas nanopartículas após o solvente ter sido removido. Alguns chegam a tamanhos micrométricos, porém a maioria é formada por poucas nanopartículas, observando-se até mesmo SHINs que se encontram totalmente isoladas.

A partir de magnificação de 50.000 vezes (figuras 7(d), 7(e) e 7(f)), já é possível ver com clareza que as nanopartículas dos *clusters*, apesar de agrupadas, em sua maioria não estão aglomeradas, sendo possível observar que apesar de estarem próximas, encostando umas nas outras, ainda são partículas isoladas, e que possuem

formas próximas a de uma esfera. Algumas de fato aglomeraram e formaram partículas maiores que 100 nm, outras se formaram em conformação de nanobastões, estruturas nanométricas de forma cilíndrica, similar à de uma cápsula medicinal, porém, visivelmente compõem uma minoria.

Figura 7: Imagens de MEV da deposição SHINs em placa de silício. (a) Visão geral, amplificação de 10.000x; (b) amplificação de 30.000x de um *cluster* de SHINs; (c) amplificação de 30.000x de um outro *cluster* de SHINs; (d) amplificação de 50.000x do *cluster* mostrado em (c); (e) amplificação de 100.000x de um *cluster* de SHINs com aglomerações; (f) amplificação de 100.000x de um *cluster* de SHINs com nanopartículas de morfologia e tamanho mais uniformes.



Sabendo-se que a morfologia dominante e o tamanho médio das nanopartículas sintetizadas são ideais para a utilização na técnica SHINERS, resta, antes de efetivamente aplicá-las aos estudos espectroscópicos, avaliar a estabilidade e interferência das nanopartículas nos sistemas em que serão aplicadas.

4.2 Estudo eletroquímico

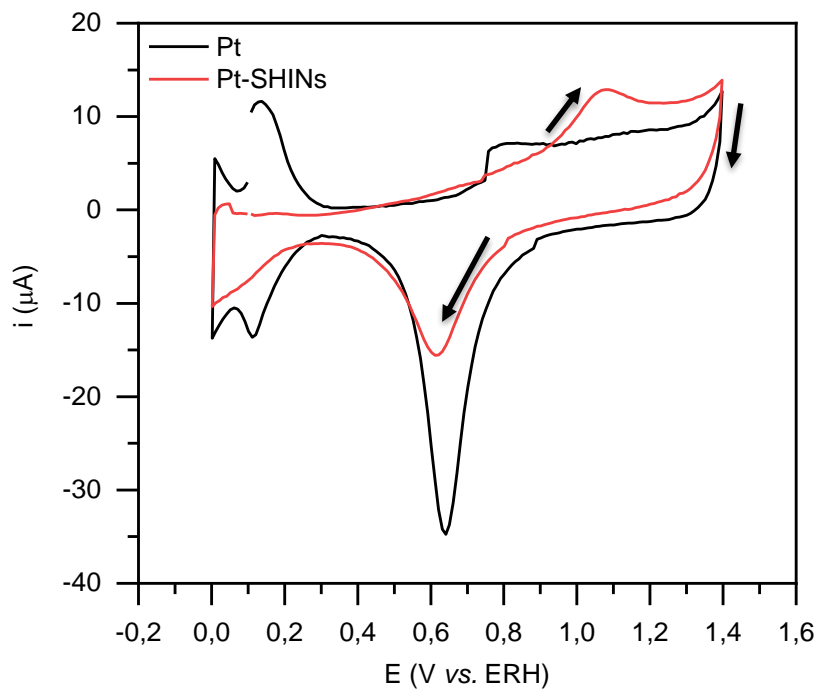
Para avaliar se as nanopartículas sintetizadas são inertes e estáveis para o monitoramento por SHINERS da eletro-oxidação do glicerol, é preciso analisar e comparar os voltamogramas dos sistemas propostos na seção 3.2: eletrodo esférico de platina em solução eletrolítica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 na ausência e na presença de glicerol (Sistemas 1 e 2, respectivamente), e eletrodo de folha de platina depositado com as SHINs nas soluções eletrolíticas dos sistemas anteriores (Sistema 3, sem glicerol, Sistema 4, com glicerol). Nos voltamogramas a seguir, para que fiquem autoexplicativos, cada sistema está identificado de acordo com o eletrodo de trabalho utilizado e quanto à presença de glicerol em sua solução eletrolítica, sendo: o Sistema 1 correspondente ao voltamograma identificado como Pt, na cor preta; o Sistema 2, como Pt + Glicerol, na cor azul; o Sistema 3, como Pt-SHINs, na cor vermelha, e o Sistema 4, ao Pt-SHINs + Glicerol, na cor verde.

Observando-se os voltamogramas dos sistemas 1 e 3, apresentados na figura 8, pode-se obter algumas informações. O voltamograma do Sistema 1, apresenta o perfil esperado, o da platina policristalina, uma vez que no meio há apenas os eletrodos, o solvente e o eletrólito de suporte. Nele se vê a região de adsorção e dessorção reversível de hidrogênio, que se encontra no intervalo de 0,05 e 0,15 V, aproximadamente, seguida de uma região característica de processos capacitivos na varredura positiva entre 0,25 e 0,65 V; a região de formação de óxidos de platina a partir de 0,7 V até o potencial superior em que ocorre a inversão do sentido de varredura e a região de redução dos óxidos entre 0,8 e 0,5 V, na varredura negativa. Todas estas regiões são características do perfil ciclovoltagemétrico da platina policristalina e indicam que o meio de fato foi montado de forma controlada, garantindo que nele não exista nenhuma espécie desconhecida oxidando ou reduzindo no eletrodo, podendo servir então de base de comparação para os outros sistemas [11].

No voltamograma do Sistema 3, que difere do primeiro devido à presença de nanopartículas em uma de suas faces, poderia se esperar que fosse idêntico ao

anterior, considerando-se que as nanopartículas sejam idealmente inertes. Contudo, não é isto que se observa, há mudanças no perfil do Sistema 3 em relação ao do primeiro, como a supressão das correntes da região de adsorção/dessorção de hidrogênio, a diminuição considerável da corrente de redução dos óxidos de platina e o surgimento de uma nova região/banda de oxidação na varredura positiva entre 1,0 e 1,2 V.

Figura 8: Comparação entre voltamogramas obtidos em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (em preto) e na presença (em vermelho) de SHINs de prata à taxa de varredura de 50 mV s^{-1} .

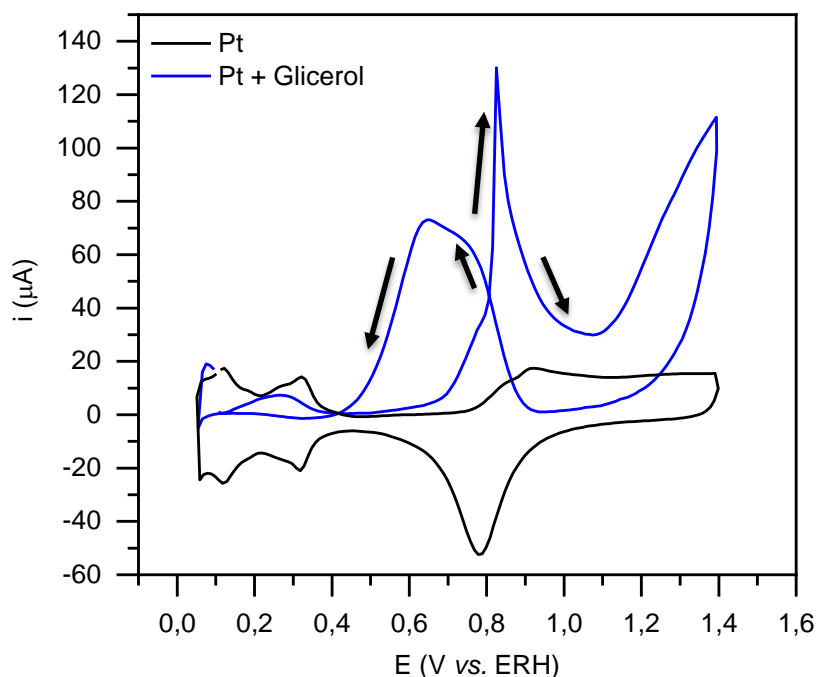


Em relação às regiões em que a corrente foi reduzida, pode-se inferir que isto se deve ao recobrimento e então consequente inativação de sítios catalíticos, que por sua vez reduzem a corrente gerada no eletrodo, uma vez que menos espécies atingem sua superfície e são capazes de reagir. Já em relação à nova banda de oxidação observada, não há o que se possa afirmar com os dados obtidos e estudos realizados no presente trabalho, apenas que alguma espécie presente nas nanopartículas, seja a prata exposta de alguns dos núcleos, seja a própria sílica de seus revestimentos, ou algum contaminante desconhecido, está oxidando. Portanto, em uma primeira instância, não se pode afirmar que as nanopartículas sejam totalmente inertes, pelo menos não em relação ao eletrodo, que aparenta ser capaz de ocasionar a oxidação (reversível ou não) de algum de seus componentes (casca ou núcleo) ou de algum contaminante que carregam adsorvido em suas cascas, sendo necessário realizar

mais estudos para investigar qual ou quais reações estão de fato ocorrendo e se elas geram intermediários e/ou produtos que possam interferir nos resultados de espectroscopia Raman do processo eletrodico.

Seguindo então com a análise e comparação dos voltamogramas, volta-se para aqueles indicados na figura 9, referentes aos sistemas 1 e 2. O do primeiro sistema já foi analisado anteriormente, resta então o do segundo. Nele, se observa três regiões importantes, duas na varredura positiva, e uma na negativa. Todas elas apresentam correntes positivas, logo representam três processos de oxidação.

Figura 9: Comparação entre os voltamogramas obtidos em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (em preto) e na presença (em azul) de glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à taxa de varredura de 50 mV s^{-1} .

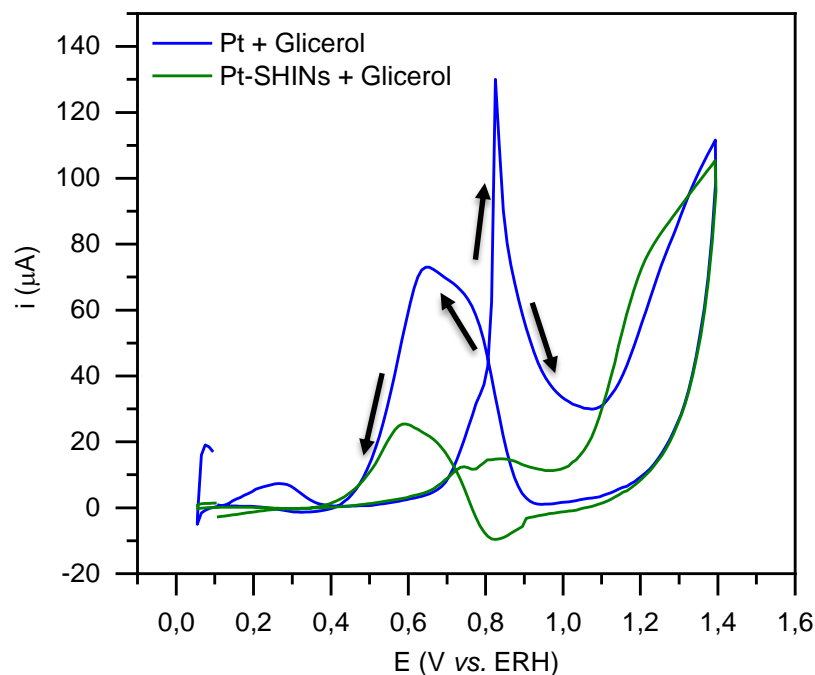


Apesar de a única diferença entre os dois sistemas ser o fato de que o segundo possui glicerol em seu meio, seus perfis são muito distintos. Isto ocorre pois o glicerol é uma espécie bastante ativa em platina, tendo a sua oxidação promovida a partir de $0,7 \text{ V}$, como aponta a corrente positiva observada, seguida da oxidação destes produtos que se encontram agora próximos do eletrodo, a partir de $1,1 \text{ V}$, que por fim também são oxidados, a partir de $0,9 \text{ V}$ na varredura negativa e se afastam do eletrodo iniciando o próximo ciclo, uma vez que o perfil se repete em todas as ciclagens. Este perfil servirá também como base de comparação para o sistema que possui o eletrodo depositado com as SHINs, pois para garantir que elas sejam minimamente inertes, elas não devem ser capazes de reagir com o analito, pois caso isso ocorra, poderiam

ser gerados produtos não derivados do analito e das SHINs que prejudicariam análises espectroscópicas.

Por fim, resta comparar, justamente, o voltamograma do sistema 2 com o do sistema 4 para ponderar se as nanopartículas estão reagindo diretamente com o glicerol. Repara-se, então que no perfil voltamétrico do sistema 4, estão presentes as mesmas três regiões de oxidação que se encontram no perfil do sistema 2, como pode ser visto na figura 10. Inicialmente, isto parece ser um bom sinal, pois indica que provavelmente os mesmos processos oxidativos estão ocorrendo nos 2 sistemas, mas há divergências entre eles a se considerar.

Figura 10: Comparação entre os voltamogramas obtidos em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e glicerol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (em azul) e na presença (em verde) de SHINs de prata à taxa de varredura de 50 mV s^{-1} .

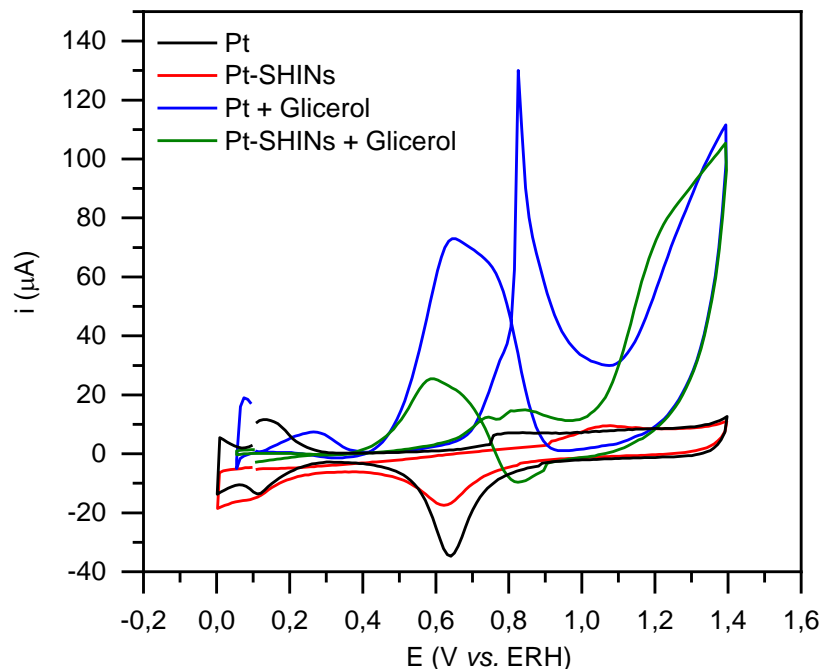


Primeiramente, a região em que ocorre a oxidação do glicerol, no sistema 4, está muito suprimida, em comparação ao sistema 2, o que pode indicar que as SHINs estão bloqueando a superfície do eletrodo e inativando-o para o glicerol. E esta informação é importante, pois a segunda região do quarto sistema apresenta correntes maiores que a do segundo entre 1,1 e 1,3 V e bem próximas até 1,4 V. Ou seja, há espécies oxidando neste intervalo de potenciais do quarto sistema numa taxa muito semelhante à do segundo, embora não havendo a mesma disponibilidade de espécies oxidadas de glicerol que havia no segundo. Pode então estar ocorrendo

algum processo de oxidação concomitante à oxidação direta destas espécies oxidadas no eletrodo de platina envolvendo as nanopartículas e o glicerol, por exemplo, como sua oxidação indireta pela interação com as nanopartículas adsorvidas ao eletrodo, uma vez que a corrente anômala observada no perfil do terceiro sistema (mostrado na figura 7) não poderia ser responsável por todo este ganho de corrente observado no perfil do quarto.

Na varredura negativa, a banda de oxidação está consideravelmente reduzida e com o potencial de pico ligeiramente deslocado, assim como o potencial de início. Novamente, isso quer dizer que há processos concomitantes ocorrendo, mas não é possível precisar quais sem realizar antes, testes voltados à sua identificação. Em suma, não é possível garantir que as nanopartículas sejam totalmente inertes.

Figura 11: Comparação entre os voltamogramas obtidos para todos os Sistemas.

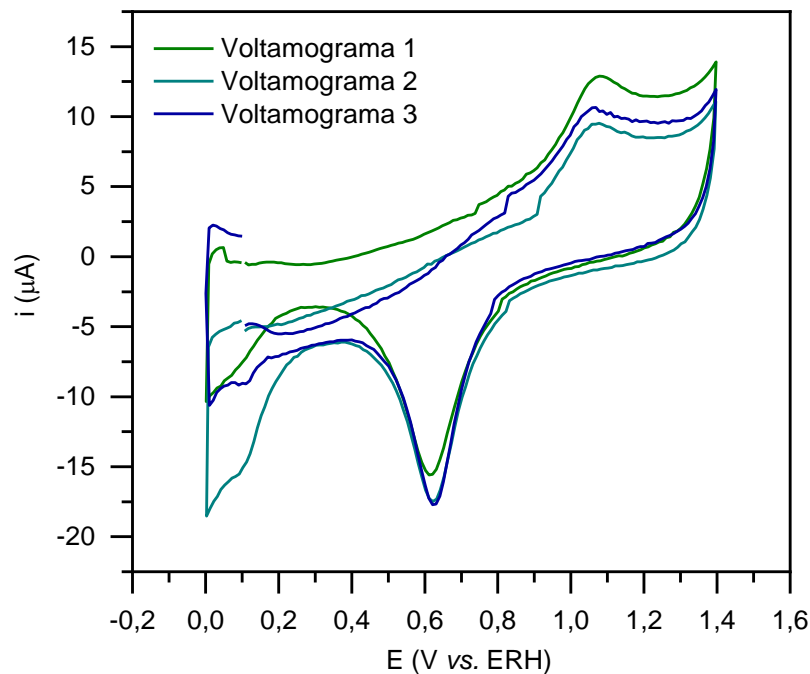


A figura 11 reúne os voltamogramas dos 4 sistemas e permite visualizar e compará-los uns aos outros simultaneamente, conferindo uma visão mais ampla sobre as semelhanças e as diferenças já discutidas entre os 4 perfis. Vendo desta forma, que evidencia que os perfis ciclovolamétricos dos sistemas contendo as SHINs depositadas no eletrodo, apesar de não serem idênticos aos perfis dos respectivos sistemas com o eletrodo liso, se aparentam a eles, indicando que a reatividade das nanopartículas, no sistema que serão aplicadas, é consideravelmente baixa, sendo necessário realizar trabalhos de identificação das espécies geradas no meio reacional

dos sistemas 3 e 4, após uma quantidade substancial de ciclagens, para determinar se alguma delas é anômala. No caso do terceiro, em que não há glicerol, bastaria verificar que nenhuma espécie está sendo formada para afirmar que as nanopartículas não estão interagindo quimicamente com o meio e que as variações no seu perfil voltamétrico se dão por conta de sua adsorção à platina apenas, e para o quarto sistema, é preciso comparar as espécies formadas nele com as formadas no segundo sistema, observando se há discrepâncias.

Tendo estes resultados, aí sim seria possível garantir a inércia das SHINs no sistema eletroquímico, contudo não foi possível realizá-los no período em que este trabalho foi desenvolvido. Fica então como proposta para o desenvolvimento de trabalhos futuros, a realização destes experimentos e sua análise.

Figura 12: Evolução do perfil ciclovoltamétrico do Sistema 3.



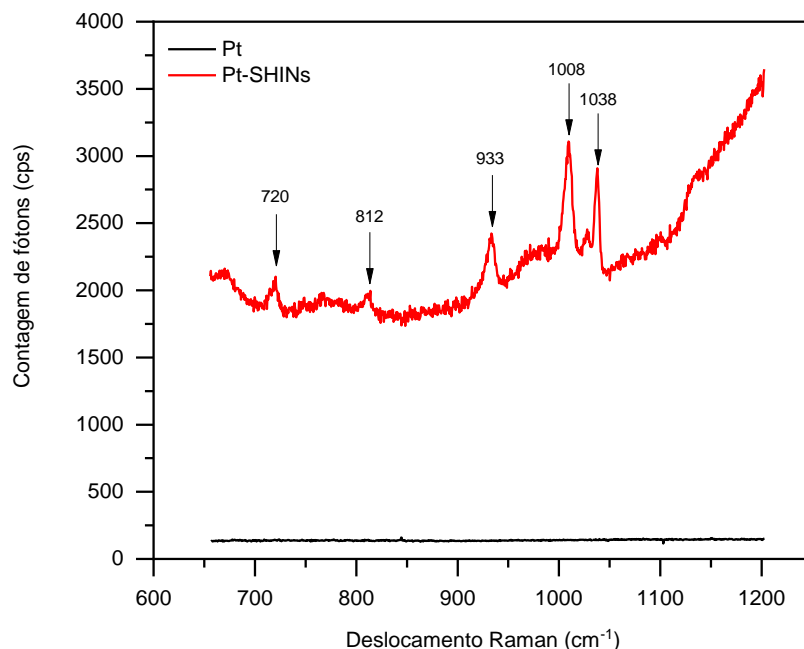
Quanto à estabilidade das nanopartículas frente aos ciclos de oxirredução, pode-se verificar na figura 12 um comparativo entre os perfis voltamétricos obtidos a partir de três leituras ciclovoltamétricas sequenciais do terceiro sistema (Pt-SHINs) que indica que as SHINs são eletroquimicamente instáveis e/ou reativas, ao passo que os perfis dos 3 voltamogramas apresentam muitas diferenças entre si, que não deveriam existir, já que entre as três leituras feitas, não foram realizadas quaisquer alterações no sistema. Para afirmar que as SHINs são estáveis e que não interferem quimicamente no sistema, era esperado que estes perfis coincidisse, com variações

ínfimas, pois elas indicam que há processos eletroquímicos distintos e desconhecidos ocorrendo na superfície do eletrodo, que podem estar relacionados à degradação das nanopartículas ou à oxidação de contaminantes remanescentes de sua síntese, uma vez que neste caso há apenas o eletrólito de suporte e as nanopartículas depositadas sobre o eletrodo presentes no sistema, e é observado justamente o contrário. Portanto, aqui encontra-se um ponto crítico de melhora para este trabalho, refazer a síntese das nanopartículas e as leituras dos perfis voltamétricos dos sistemas propostos, buscando garantir a reprodutibilidade das leituras ciclovoltagemétricas e, conseqüentemente, obter evidências robustas da estabilidade das nanopartículas.

4.3 Monitoramento Raman da eletroadsorção da piridina

A proposta deste experimento era o de avaliar a eficiência das nanopartículas sintetizadas em amplificar o sinal Raman. Para isso, foram obtidos dois espectros de dois sistemas eletroquímicos distintos, que se encontram na figura 13.

Figura 13: Espectros Raman obtidos para os sistemas eletroquímicos.



Ambos os sistemas possuíam a mesma configuração de eletrodos, com o mesmo potencial aplicado e com a mesma solução eletrolítica de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e piridina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O que os diferencia é o eletrodo de trabalho, de modo que no primeiro sistema este se encontra liso, cujo espectro está representado na

figura pela cor preta, e que no segundo se encontra com uma deposição das SHINs na face em que o laser do espectrômetro é incidido, que na figura tem seu espectro resultante representado na cor vermelha.

Comparando-se então os dois espectros, é nítido ver que as nanopartículas foram capazes de amplificar o sinal Raman da eletroadsorção da piridina, de modo que a intensidade do sinal do espectro do sistema em que estão presentes na face do eletrodo seja dezenas de vezes maior do que a do espectro obtido com o eletrodo liso, sem falar na nitidez dos picos observados, que estão bem destacados em relação ao sinal de base. Além disso, os dois picos de referência para a identificação da piridina estão presentes em posições bem próximas ao esperado, os de 1008 e 1038 cm^{-1} , de acordo com o trabalho de Jeanmaire e Duyne (1977), corroborando assim para a verificação da eficiência das SHINs e seu uso nas análises por espectroscopia Raman [19].

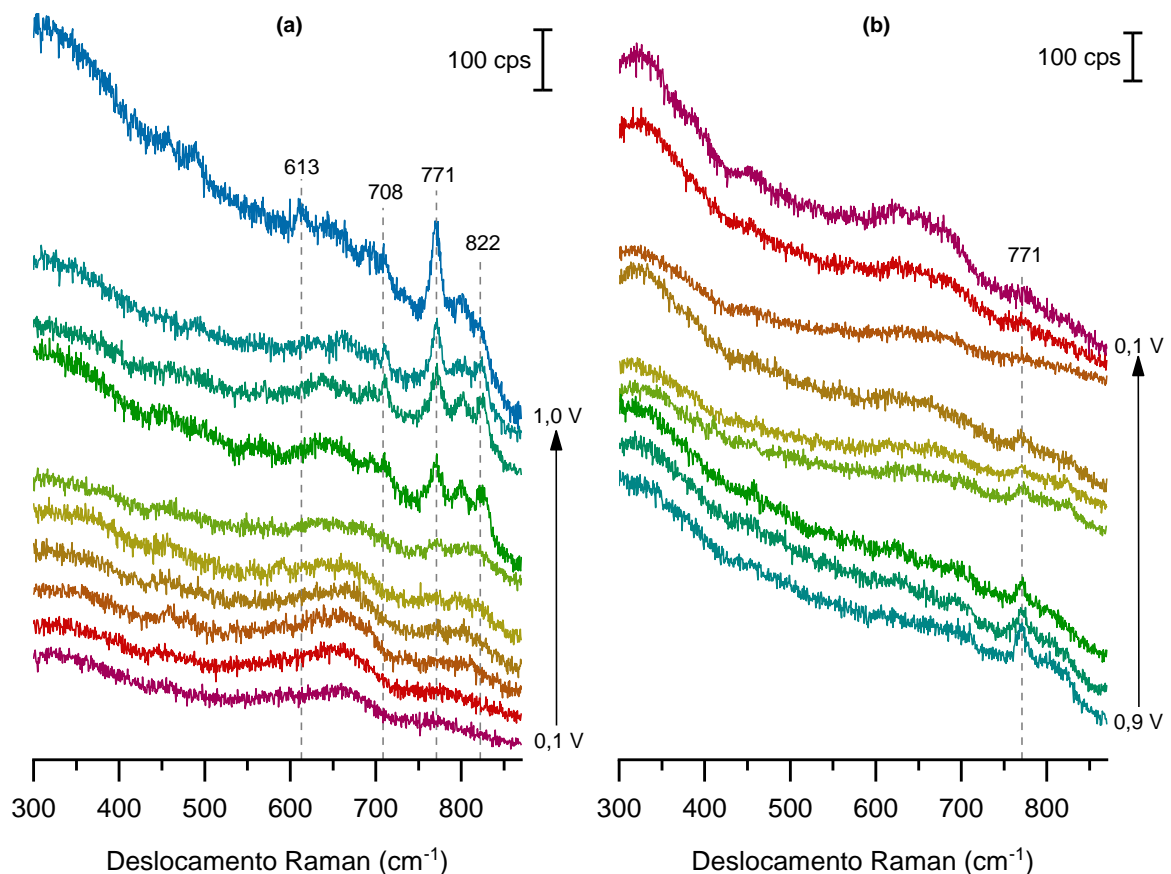
4.4 Monitoramento Raman da eletro-oxidação do glicerol

O experimento foi conduzido conforme explicado na seção 3.3.2 deste trabalho, de forma que a ordem de obtenção dos espectros siga o gráfico da figura 5, em que para cada “degrau” de potencial se obtém um espectro completo com os quatro intervalos. Aqui, para fins de visualização, os espectros estarão divididos em seus quatro intervalos de aquisição, nas figuras 13, 14, 15 e 16, em ordem crescente de número de onda, e os picos observados em cada intervalo serão discutidos com base nos modos vibracionais de ligações químicas associados aos respectivos números de onda e nos potenciais em que estão situados, a fim de sondar quais os possíveis intermediários da reação que estão sendo formados com a variação do potencial e assim melhor compreender o mecanismo reacional da eletro-oxidação do glicerol na platina em meio ácido.

Na figura 14, observa-se o surgimento dos picos de deslocamento Raman de 708, 771 e 822 cm^{-1} partir do potencial de 0,7 V e de 613 cm^{-1} em 1,0 V. Após o início da varredura negativa, apenas o pico de 771 cm^{-1} persiste, estando presente até o potencial de 0,4 V. Essas informações estão indicadas na tabela 2. Para os próximos intervalos dos espectros, já serão apresentadas as suas respectivas tabelas contendo as informações dos picos de deslocamento Raman e o intervalo de potencial (com sinais de “+” e “-” para indicar quando o potencial pertence à varredura positiva ou

negativa, respectivamente, nos intervalos em que se faz necessário esta diferenciação) em que são observados para simplificar a discussão e favorecer a visualização. Nas tabelas, também já será indicado a qual modo vibracional de ligação cada pico provavelmente está associado. A associação dos picos aos diferentes modos vibracionais foi feita com base em resultados dos trabalhos de Velásquez-Hernández *et al* (2019) e de Cassanas *et al* (1993), de forma comparativa, observando se os picos identificados na construção e análise dos espectros Raman deste trabalho correspondem, ou se aproximam, aos picos observados pelos autores [21,22].

Figura 14: Espectros Raman da eletro-oxidação do glicerol no intervalo de 300 a 870 cm^{-1} . (a) Varredura positiva; (b) varredura negativa.



De acordo com o exposto na tabela 2, é possível verificar que a aplicação das SHINs teve êxito em obter informações espectrais características, ou que ao menos já foram relatadas e associadas na literatura, de produtos da eletro-oxidação do glicerol. Também, observa-se que os picos somente são registrados a partir do potencial de 0,7 V, indicando que estes modos vibracionais estão de fato associados a estes produtos de oxidação, com a intensidade do pico aumentando com o aumento de potencial na varredura positiva, até 1,0 V, como é visto na figura 14. O pico de 771

cm^{-1} é o único que persiste na varredura negativa e sua intensidade reduz gradativamente, até atingir 0,4 V, indicando que os dois modos vibracionais das espécies a ele associados não estão mais ativos para o espalhamento Raman a partir deste potencial. O mesmo ocorre para os demais picos a partir de 1,0 V. Isto não significa que estas moléculas não se encontram mais na superfície do eletrodo, apenas que sua posição e conformação em relação ao eletrodo possam ter mudado, tornando os modos de vibração destas ligações específicas inativas para interagir com a luz nelas sendo incidida. Para afirmar que estas moléculas não estão mais na superfície do eletrodo a partir de determinado potencial, é preciso observar todo o espectro, pois existem outros picos a elas associados.

Tabela 2 - Informações espectrais do primeiro intervalo

Pico de deslocamento Raman (cm^{-1})	Potenciais em que é observado (V)	Modo vibracional	Molécula(s) associada(s)
613	1,0	$\delta(\text{C}-\text{C})$ de cadeias alifáticas	Gliceraldeído, glicoxilato, mesoxalato
708	0,7-1,0	$\rho(\text{COO})$	Ácido fórmico
771	0,7 ⁺ -0,4 ⁻	$\delta(\text{C}-\text{C})$ de cadeias alifáticas	Ác. glioxílico Gliceraldeído, glicoxilato, mesoxalato
822	0,7-1,0	$\nu(\text{C}-\text{C})$ $\delta(\text{CH}_2)$	Ác. glioxílico e mesoxalato

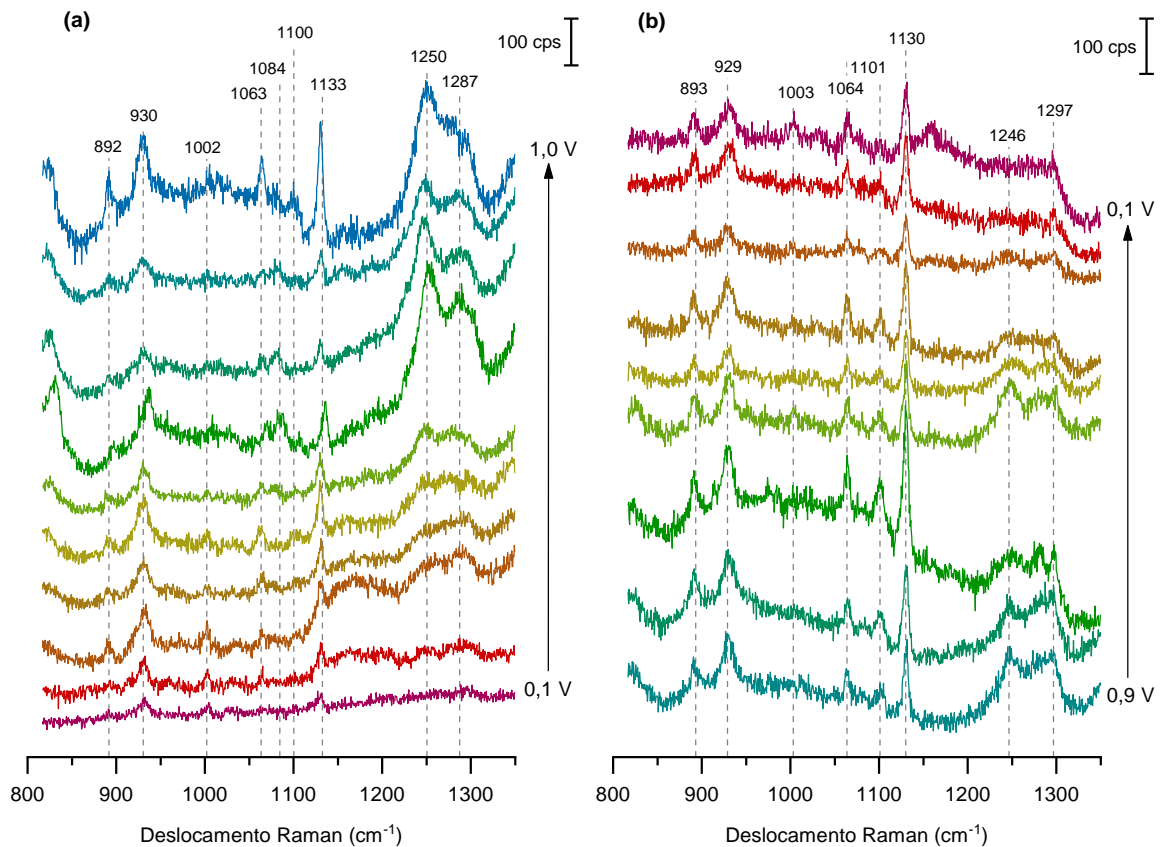
δ = *bend*; ρ = *rocking*; ν = *stretch*.

Para saber quais dos produtos listados na tabela 2 são minoritários ou majoritários, é necessário avaliar todos os intervalos dos espectros. Porém, daqui já é possível identificar que provavelmente ácido fórmico, ácido glioxílico e mesoxalato são os mais escassos, pois nos picos em que estão isolados do gliceraldeído (708 e 822 cm^{-1}) a intensidade relativa do sinal é muito baixa, e como será abordado adiante, é provável que o gliceraldeído seja o produto majoritário do sistema, o que significa que a intensidade relativa do pico de 771 cm^{-1} ser a maior é devido a ele.

A figura 15 tem suas informações espectrais e vibracionais resumidas na tabela 3 abaixo, e observa-se que este intervalo dos espectros é o que mais apresenta picos a se identificar. A começar pelo pico de $1002/1003 \text{ cm}^{-1}$ (varredura positiva/varredura negativa), em que não foi encontrado nenhuma correspondência de modo vibracional nos trabalhos referenciais. Uma outra característica peculiar é que este pico se apresenta em dois intervalos distintos de potencial, começando o primeiro deles em 0,1 V na varredura positiva e o segundo em 0,6 V, na negativa. Por estar presente no

potencial de início, significa que seu sinal é referente a uma das espécies que já se encontravam no sistema inicialmente, porém, como não foi encontrado uma correspondência próxima a ele nas referências, não é possível afirmar se está associado ao glicerol, às nanopartículas ou ao ácido perclórico (na forma ionizada, perclorato) com precisão.

Figura 15: Espectros Raman da eletro-oxidação do glicerol no intervalo de 800 a 1350 cm^{-1} . (a) Varredura positiva; (b) varredura negativa.



Em relação aos picos de 892/893, 930/929, 1063/1064 e 1133/1130 cm^{-1} , se observa que estão presentes em todos os potenciais, à exceção do pico de 1063/1064, que só é visto a partir de 0,2 V da varredura positiva. Conforme o potencial varia, os quatro picos atingem sua maior intensidade quando se atinge 1,0 V, e quando se inicia a varredura negativa, as intensidades tornam a diminuir, mas permanecem maiores que o patamar inicial, especialmente a do pico de 1130/1133, que foi o que menos reduziu. Todos estes quatro picos estão associados a modos vibracionais característicos do glicerol, mas também a de algumas de suas espécies oxidadas, sendo: ácido oxálico, gliceraldeído e ácido glioxílico, e isto explica o aumento da intensidade destes picos com o incremento do potencial, especialmente a partir de 0,7

V, potencial no qual se formam os primeiros produtos de oxidação do glicerol, como é mostrado no voltamograma da figura 9. Como em cada um destes picos as espécies correspondentes são o glicerol e apenas mais um destes produtos de oxidação, e assim como a intensidade relativa do sinal espectroscópico cresce significativamente com a varredura positiva do potencial, é lógico supor que estes três produtos tenham sido gerados em uma quantidade razoável.

Tabela 3 - Informações espectrais do segundo intervalo

Pico de deslocamento Raman (cm^{-1})	Potenciais em que é observado (V)	Modo vibracional	Molécula(s) associada(s)
892/893	Todos	$\rho(\text{COO})$	Glicerol e ác. oxálico
930/929	Todos	$\nu_s(\text{C-OH})$ $\delta(\text{CH}_2)$	Glicerol e gliceraldeído
1002/1003	0,1-0,4/0,6-0,1	-	-
1063/1064	0,2 ⁺ -0,1 ⁻	$(\text{CO})_{\text{defor}}$ $\nu_s(\text{C-OH})$ de C_1, C_3	Ác. glioxílico Glicerol
1084	0,6-1,0	$\nu(\text{C-OH})$	Ác. lático
1100/1101	0,5 ⁺ -0,1 ⁻	$\tau(\text{CH}_2)$	Gliceraldeído
1133/1130	Todos	$\tau(\text{CH}_2)$ $\nu_s(\text{C-OH})$ de C_2	Glicerol e gliceraldeído Glicerol
1250/1246	0,6 ⁺ -0,3 ⁻	$\tau(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH}_2)$	Gliceraldeído Gliceraldeído
1287/1297	0,7 ⁺ -0,1 ⁻	$\delta(\text{CH})$ $\nu(\text{CO}_3^{2-})$	Ác. lático Carbonato

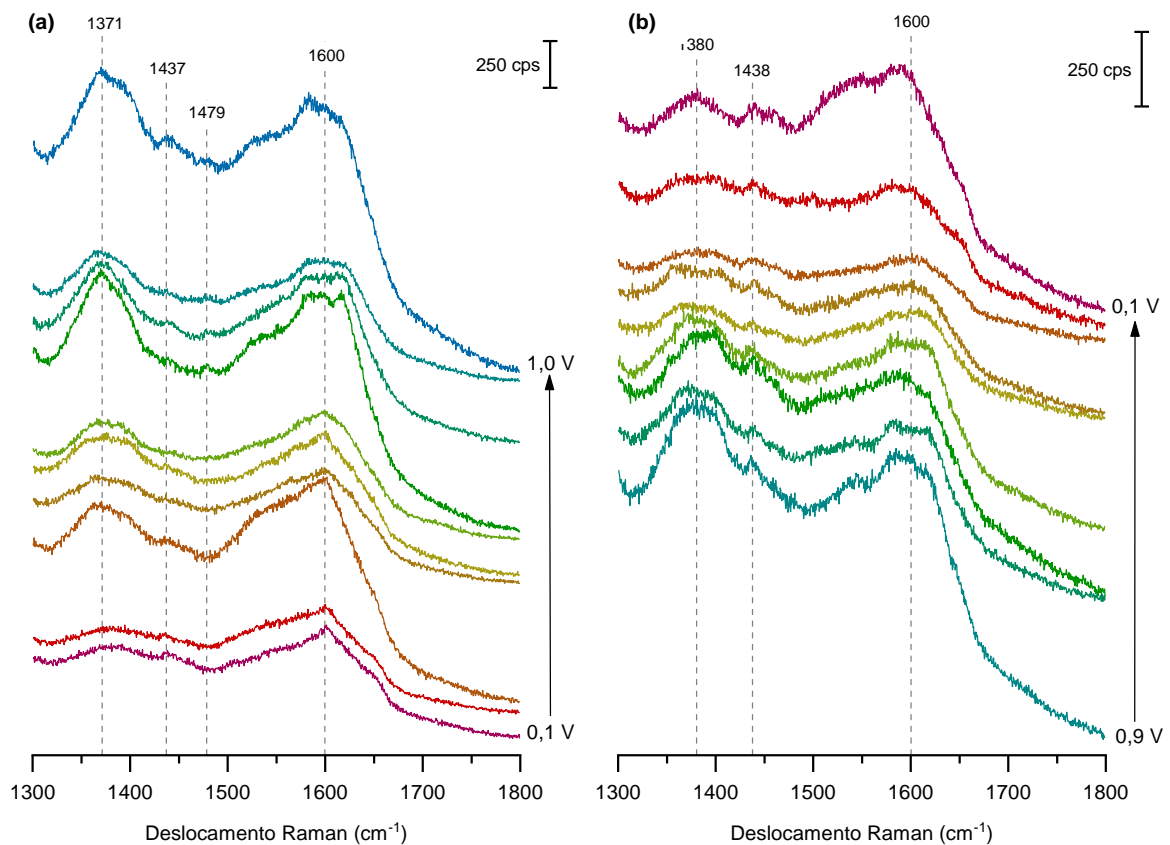
δ = bend; ρ = rocking; ν = stretch; τ = twist; ν_s = stretch simétrico.

Os picos restantes, de 1084, 1100/1101, 1250/1246 e 1287/1297 cm^{-1} , estão todos associados a modos vibracionais característicos de produtos da oxidação do glicerol, em especial o gliceraldeído, que corresponde a três deles, mas também o ácido lático e o carbonato. A intensidade do pico de 1084 cm^{-1} é relativamente baixa, e como está associado apenas ao ácido lático, de acordo com as referências encontradas, supõe-se que seja um dos produtos minoritários, pois nos outros picos em que contribui com o sinal de espalhamento (1287/1297 cm^{-1} na tabela 3 e 1371/1380 cm^{-1} na tabela 4), há outras espécies associadas, com destaque para o gliceraldeído que, como mencionado anteriormente, é provavelmente o produto majoritário da reação, dado que em todos os picos em que há um aumento expressivo da intensidade relativa (considerando todos os intervalos dos espectros), isto é, 771, 930/929, 1133/1130, 1250/1246, 1287/1297, 1371/1380 e 1600 cm^{-1} , o gliceraldeído contribui com o sinal espectroscópico observado, sem mencionar também que este produto é a única correspondência para dois picos, um deles já mencionado e bastante intenso, o de 1250/1246 cm^{-1} e outro, mais brando, o de 1100/1101 cm^{-1} .

Sobre o carbonato, não se pode afirmar quase nada, pois só possui uma correspondência em todos os intervalos dos espectros e que, ainda, é compartilhada com mais dois produtos, sendo até improvável que realmente seja um dos produtos da reação.

Dos espectros da figura 16, montou-se a tabela 4 e dela se pode tirar algumas conclusões. A começar pelo pico de $1437/1438\text{ cm}^{-1}$, um dos picos de menor intensidade relativa, mas em que novamente é possível observar que já de início apresenta sinal significativo, que cresce com o avanço do experimento, indicando que está associado não só as espécies que já estavam presentes no meio reacional (sendo a mais provável o glicerol), mas também aos produtos indicados na tabela 4. Da análise das tabelas anteriores, é possível inferir que o produto que está ocasionando este aumento seja o gliceraldeído, visto que o formato somente está associado a este pico e ao de 708 cm^{-1} , no qual é a única correspondência, e ambos são muito brandos, sendo, portanto, um dos produtos minoritários prováveis da eletro-oxidação do glicerol neste sistema, junto ao ácido láctico.

Figura 16: Espectros Raman da eletro-oxidação do glicerol no intervalo de 1300 a 1800 cm^{-1} . (a) Varredura positiva; (b) varredura negativa.



Os picos de 1371/1380 e 1600 cm^{-1} são, na verdade, bandas cujos número de onda de maior intensidade são estes valores, e nelas é onde há a contribuição para o sinal do maior número de espécies, sendo todas elas produtos da oxidação glicerol, de acordo as correspondências feitas com as referências. Na primeira, podem contribuir para o sinal: gliceraldeído, ácido fórmico, ácido láctico, ácido oxálico e mesoxalato. O gliceraldeído é, provavelmente, o que mais contribui para o ganho de sinal conforme aumenta-se o potencial, seguido do ácido oxálico, mesoxalato e, por fim, ácidos láctico e fórmico, tendo em vista que são, ao que tudo indica, os dois produtos menos favorecidos pela reação.

Tabela 4 - Informações espectrais do terceiro intervalo

Pico de deslocamento Raman (cm^{-1})	Potenciais em que é observado (V)	Modo vibracional	Molécula(s) associada(s)
1371/1380	0,3 ⁺ -0,1 ⁻	$\delta(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{C-H})$ $\delta(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{C-O})$	Gliceraldeído Ác. fórmico Ác. láctico Ácido oxálico e mesoxalato
1437/1438	Todos	$\nu(\text{C-O})$ $\delta(\text{CH})$	Glicerol Formato e gliceraldeído
1479	0,7-1,0	$\delta(\text{CH}_2)$	Ác. glicólico e glicerol
1600	0,3 ⁺ -0,1 ⁻	G-band do carbono (sp^2)	Espécies com carbono sp^2

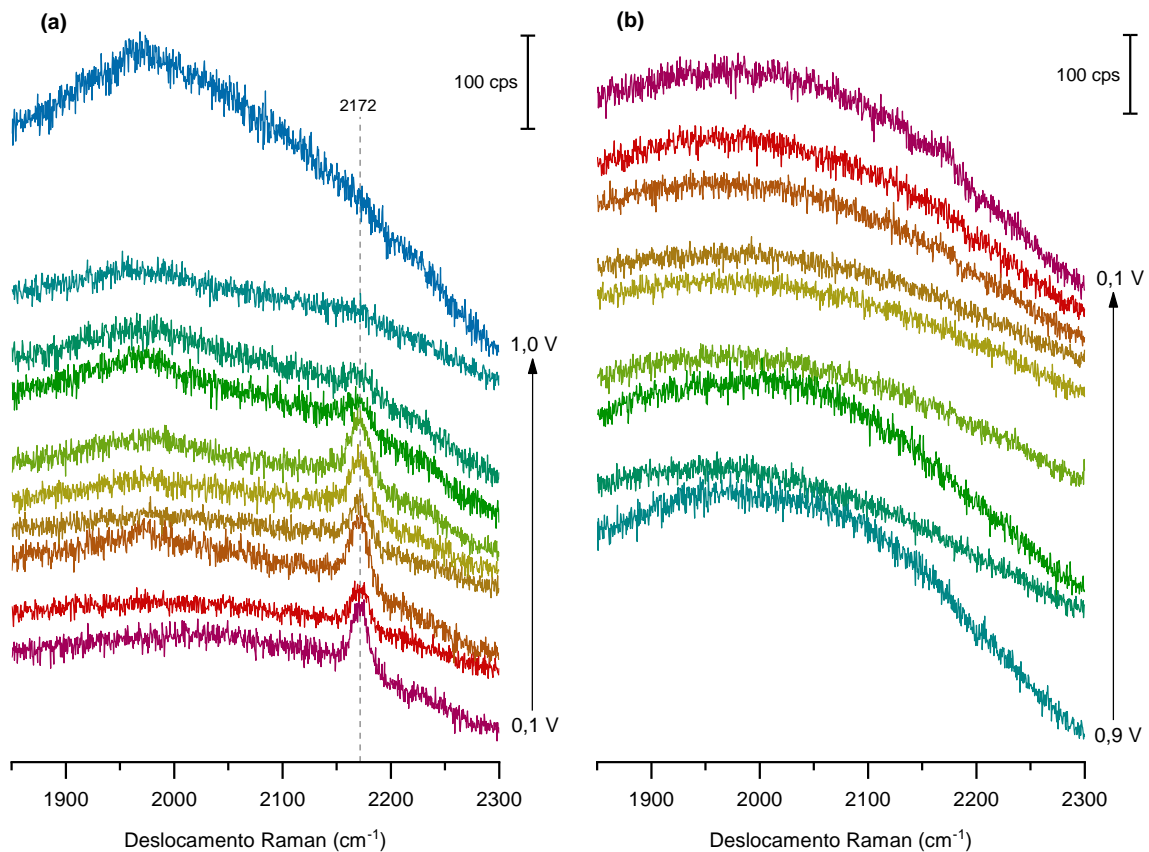
δ = bend; ν = stretch.

Por fim, resta o pico de 1479 cm^{-1} , associado, teoricamente, a duas espécies, glicerol e ácido glicólico. Todavia, observando-se os potenciais em que este pico se apresenta, o intervalo de 0,7 a 1,0 V, espera-se então que o sinal observado aqui tenha sido conferido apenas pelo produto de oxidação, o ácido glicólico, pois se o glicerol de fato estivesse contribuindo para este sinal, ele deveria ser observado em todos, ou ao menos na maioria, dos potenciais. Isto indica, então, que o ácido glicólico é um dos produtos que foram gerados em quantidade apreciável no meio, pois mesmo sendo um pico de baixa intensidade relativa, ainda assim é perceptível, e caso fosse alterada a sua escala para a mesma dos espectros das figuras 14 e 15, sua intensidade relativa seria maior que a de muitos picos observados nelas.

Seguindo então para o último intervalo de espectros, apresentados na figura 17, logo se nota que há apenas um pico de deslocamento Raman a se identificar, em 2172 cm^{-1} , entre os potenciais de 0,1 e 0,8 V da varredura positiva. Ao contrário de todos os demais picos dos intervalos anteriores, para este não foi encontrado

nenhuma correspondência nos trabalhos de Velázquez-Hernández (2019) e de Cassanas (1993). Procurou-se então por outros referenciais que pudessem explicá-lo, mas nenhum que contivesse um resultado semelhante ou próximo foi encontrado, levando a crer que se trata de uma anomalia que requer estudos mais aprofundados a fim de compreender a sua natureza.

Figura 17: Espectros Raman da eletro-oxidação do glicerol no intervalo de 1850 a 2300 cm^{-1} . (a) Varredura positiva; (b) varredura negativa.



Outro ponto a ser ressaltado na análise dos espectros deste intervalo é a ausência da banda de adsorção de monóxido de carbono na platina, que comumente se encontra na faixa de 2050 a 2100 cm^{-1} . Esta espécie adsorve fortemente à platina, ao ponto de inativar regiões de sua superfície, prejudicando o rendimento das reações de oxidação, e é um produto muito comum da eletro-oxidação de álcoois, aldeídos e cetonas, sendo, portanto, uma espécie indesejada no meio, pois requer que se aplique potenciais mais elevados para ser removida da superfície (sendo oxidada para CO_2), o que além de gerar um gasto energético maior, pode promover a degradação dos produtos de oxidação de interesse. O trabalho de Liang *et al* (2017) busca justamente estudar uma forma de promover o processo de eletro-oxidação do monóxido de

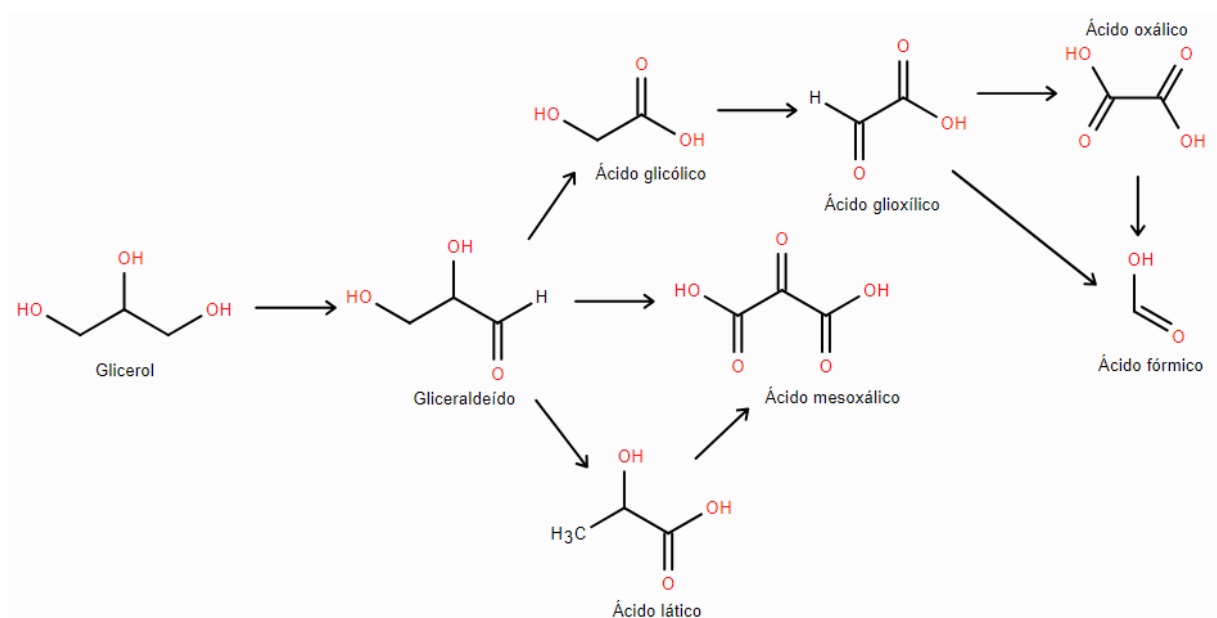
carbono em menores potenciais, utilizando de nanocatalisadores de platina e ferro e realizando o monitoramento *in situ* da reação por SHINERS, tamanho é o interesse de impedir que o CO formado adsorva ao eletrodo [23].

Então, pelo fato de esta espécie ser tão comum na eletro-oxidação de álcoois, como o glicerol, é estranho imaginar que não foi detectada neste experimento. Porém, analisando os produtos identificados, é possível encontrar uma resposta plausível.

De acordo com o que foi discutido anteriormente, o produto majoritário mais provável deste processo eletrocatalítico foi o gliceraldeído. Alguns outros produtos identificados se encontram em quantidades apreciáveis, sendo eles: ácido oxálico, ácido glioxílico, ácido glicólico e mesoxalato. Por fim, há também dois produtos minoritários, que são o ácido fórmico e o ácido láctico e é em um deles que está a possível resposta: o ácido fórmico.

Este ácido é o predecessor direto do monóxido de carbono, e uma vez que quase não se encontra disponível no meio, segundo a análise espectral que foi realizada, isto significa que não há monóxido de carbono sendo formado, pelo menos não em quantidades suficientes para ser detectado pelo espectrômetro. Descobrir qual a causa disso é uma proposta interessante para um trabalho futuro, uma hipótese é que as SHINs depositadas de alguma forma inibem a formação de ácido fórmico e conseqüentemente do monóxido de carbono, mas seria necessário a realização de um estudo detalhado para confirmá-la.

Figura 18: Esquema da possível rota reacional da eletro-oxidação do glicerol.



De qualquer forma, com as informações espectrais obtidas, que permitiram a identificação dos produtos prováveis da reação ocorrida no sistema estudado, é possível traçar uma possível rota reacional, apresentada a seguir, na figura 18. Partindo do glicerol, obtém-se o principal produto da reação, o gliceraldeído, que será a molécula da qual os outros produtos de oxidação se formarão, sendo três obtidos diretamente dele: ácido glicólico, ácido mesoxálico e ácido láctico. Os outros três produtos restantes são resultado da oxidação progressiva do ácido glicólico, primeiro em ácido glioxílico, depois em ácido oxálico e, por fim, em ácido fórmico

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que este trabalho conseguiu alcançar satisfatoriamente os seus objetivos iniciais, uma vez que conseguiu avaliar e aplicar as nanopartículas sintetizadas para o estudo mecanístico do processo de eletro-oxidação do glicerol via monitoramento SHINERS *in situ*.

É claro, o trabalho ainda poderia ser avançado, realizando-se os experimentos e testes que não foram feitos aqui, como a identificação dos produtos formados pela ciclagem voltamétrica dos sistemas no intervalo de trabalho, a fim de garantir que as SHINs não estejam reagindo com o glicerol nem com o eletrodo, revelando então se são de fato inertes; e a investigação do porquê não foi detectada a banda de adsorção do CO nos espectros da eletro-oxidação do glicerol, uma vez que confirmar que não está sendo formado no sistema permitiria enorme avanço para a eletrocatalise.

Outra proposta pertinente para desenvolvimentos futuros é a obtenção de espectros Raman dos principais produtos da eletro-oxidação do glicerol, para identificar os seus respectivos picos de deslocamento Raman e utilizá-los para compará-los aos espectros da eletro-oxidação do glicerol em si, permitindo uma comparação direta dos espectros sem ter de recorrer a literatura a fim de identificar os principais modos vibracionais aos quais os picos observados estão associados, que é a discussão aqui feita, e que apresenta algumas limitações, uma vez que os experimentos de espectroscopia Raman destas referências da literatura não foram realizados nas mesmas condições que as do presente trabalho. Com isso, haveria um forte alicerce de resultados experimentais que possa sustentar a proposição de um mecanismo reacional consistente, o que não foi possível aqui.

Seu saldo final, de toda forma, é positivo. Com ele foi evidenciada a qualidade do método proposto para a síntese das nanopartículas, apesar de não ter sido possível confirmar a sua estabilidade e a sua inércia eletroquímicas, pois permitiu mostrar que podem ser aplicadas de forma eficiente em estudos espectroeletroquímicos, que é o objetivo maior deste trabalho, de forma que cada vez mais se conheça sobre as interações moleculares que ocorrem na superfície do eletrodo, para que seja possível aprimorar o controle das reações e permitir que recursos tão abundantes, como o glicerol, adquiram um destino, em prol de melhor atender às pessoas e à sociedade, barateando produtos, serviços e energia; e de construir um mundo mais sustentável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Produção de biodiesel (metros cúbicos) 2005-2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/producao-de-biocombustiveis>>. Acesso em: 23 mar. 2024.
- [2] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Produção de biodiesel (metros cúbicos) 2022-2024. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/producao-de-biocombustiveis>>. Acesso em 23 mar. 2024.
- [3] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Anuário Estatístico 2023, Tabela 4.12 – Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões e unidades da Federação 2013-2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/anuario-estatistico-2023>>. Acesso em: 23 mar. 2024.
- [4] AYOUB M., ABDULLAH A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 16, Issue 5, pages 2671- 2686, 2012.
- [5] MEHER L. C., SAGAR D. V., NAIK S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 10, Issue 3, pages 248-268, 2006.
- [6] SHARMA, B. et al. SERS: Materials, applications, and the future. **Materials Today**, 15(1-2), pages 16-25, 2012.
- [7] FLEISCHMANN, M., HENDRA, P. J., MCQUILLAN, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, 26(2), pages 163-166, 1974.
- [8] Li, J. F., Huang, Y. F., Ding, Y *et al.* Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. **Nature**, 464(7287), pages 392-395, 2010.
- [9] LIN, X. D., LI, J. F., HUANG, Y. F. *et al.* Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy: Nanoparticle synthesis, characterization and applications in electrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 688, pages 5-11, 2013.
- [10] KRAJCZEWSKI J., KUDELSKI A. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. **Frontiers in Chemistry**. vol. 7, article 410, 2019.
- [11] BARD, A. J., FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2nd edition. New York, NY, USA: Wiley, 2000.
- [12] KISSINGER, P. T., HEINEMAN, W. R. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**. 2nd ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1996.

- [13] LI, J. F. *et al.* Surface analysis using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. **Nature Protocols**, 8(1), pages 52-65, 2012.
- [14] KUDELSKI, A., WOJTYSIAK, S. Silica-Covered Silver and Gold Nanoresonators for Raman Analysis of Surfaces of Various Materials. **The Journal of Physical Chemistry C**, 116(30), pages 16167–16174, 2012.
- [15] CASTRO, B *et al.* Gold Nanostars: Synthesis, Optical and SERS Analytical Properties. **Analysis and Sensing**. vol. 2, 3, 2022.
- [16] YANG, Z. *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of silver nanowires via citrate reduction. **Journal of Colloid and Interface Science**, 352(2), pages 285-291. 2010.
- [17] ZHOU, W., LIU, Y. L., STALLWORTH, A. M., Y, C., LENHART, J. J. Effects of pH, Electrolyte, Humic Acid, and Light Exposure on the Long-Term Fate of Silver Nanoparticles. **Environmental Science & Technology**, 50(22), pages 12214–12224, 2016.
- [18] AMIRJANI, A. *et al.* Predicting the Size of Silver Nanoparticles from Their Optical Properties. **Plasmonics**. 2020.
- [19] JEANMAIRE D. L., DUYNE R. P. Surface Raman Spectroelectrochemistry Part I. Heterocyclic, Aromatic, And Aliphatic Amines Adsorbed On The Anodized Silver Electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 84, pages 1-20, 1977.
- [20] BILMES S. A., RUBIM J. C., OTTO A. SERS From Pyridine Adsorbed On Electrodispersed Platinum Electrodes. **Chemical Physics Letters**, vol. 159(1), pages 89-96, 1989.
- [21] VELÁZQUEZ-HERNÁNDEZ I. *et al.* Electrocatalytic promotion of Pt nanoparticles by incorporation of Ni(OH)₂ for glycerol electro-oxidation: analysis of activity and reaction pathway. **ChemNanoMat**, vol. 5, Issue 1, pages 68-78, 2019.
- [22] CASSANAS G. *et al.* Raman spectra of glycolic acid, L-lactic acid and D,L-lactic acid oligomers. **Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy**, vol. 49, Issue 2, pages 271-279, 1993.
- [23] LIANG M. *et al.* In situ electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy study of CO electrooxidation on PtFe nanocatalysts. **Electrochemistry Communications**, vol. 81, pages 38-42, 2017.
- [24] MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, vol. 32, nº 3, 639-648, 2009.