

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE 5-
HIDROXIMETILFURFURAL E GLICOSE:
ADSORÇÃO EM Pt (111) E Pt (110) E FOTOCATÁLISE
EM BiVO₄**

Lauren dos Santos Moreti*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRA EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Elton Sitta

* Bolsista CNPq

SÃO CARLOS – SP
2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Lauren dos Santos Moreti, realizada em 24/11/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Prof. Dr. Nerilso Bocchi (UFSCar)

Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque (IQSC/USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por sempre ter me proporcionado a oportunidade e o privilégio de correr atrás dos meus sonhos e sempre ter me dado a capacidade de alcançá-los.

Agradeço aos meus pais, Dina Márcia e Edgar, por serem os melhores pais que eu poderia pedir, por acreditarem em mim e me incentivarem a correr atrás dos meus estudos (mesmo sem entender uma palavra do que eu faço) e por fazerem o impossível para que conquiste meus propósitos.

Agradeço ao meu irmão, Wesley, e a minha cunhada, Jaque, por estarem sempre por perto, mesmo de longe, por me ouvirem, por deixarem a minha vida mais leve e por terem me proporcionado a graça de ser tia.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Elton Sitta, por todos os anos de orientação e de aprendizado, por ter compartilhado seus conhecimentos e conselhos e sempre ter as portas da sua sala aberta para me ouvir na hora do desespero.

Agradeço aos meus colegas de grupo, Charles Cunha e Cristian Hessel, que se tornaram bons amigos ao longo desses anos. Obrigada por fazer nosso grupo tão bom!

Agradeço aos meus amigos de longe, Alice Lima, Bruna Moreti, Camis Catarim, Fernando Morais, Pierre Jácome e Vinícius Godinho, que mesmo distantes, se fazem presentes, seja para reclamar, desabafar ou fofocar. E agradeço aos meus amigos de perto, Belle Duarte, Lorena Athie, Roger Gonçalves, Carlos Fernandes, Alessandra Alves, Anelisse Brunca, Roberta Yonara, por fazerem os meus dias mais felizes e o trabalho mais divertido, além de me guiarem nesse caminho louco que é a pós-graduação. Amo todos vocês!

LISTA DE SIGLAS

WS – do inglês, *water splitting*

5-HMF – 5-hidroximetilfurfural

THF – dihidroximetil-tetrahidrofurano

FDCA – ácido 2,5-furanodicarboxílico

DHMF – 2,5-dihidroximetilfurano

MFU – 5-metilfurfural

DMF – 2,5-dimetilfurano

DMTHF – 2,5-dimetiltetrahidrofurano

FFCA – ácido furano 2-formil 5-carboxílico

FDC – 2,5-dicarbaldéidofurano

HMFCFA – ácido furano 5-hidroximetil 2-carboxílico

PET – polietilenoteraftalato

PEF – furandicarboxilato de polietileno

cfc – cúbico de face centrada

PEC – do inglês *photoelectrochemical cell*

BC – banda de condução

BV – banda de valência

UV – ultravioleta

EHR – eletrodo de hidrogênio reversível

ROA – reação de oxidação da água

LISTA DE TABELA

Tabela 4.1. Valores do número de transportadores de carga dos eletrodos estudados. _____ 56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Aumento da demanda energética mundial. _____	1
Figura 1.2. Produtos derivados dos processos redox da glicose. _____	4
Figura 1.3. Alguns produtos derivados dos processos redox do 5-hidroximetilfurfural. _____	5
Figura 1.4. Ilustração da definição dos índices de Miller para uma estrutura cúbica de face centrada. _____	8
Figura 1.5. Representação do modelo dos planos de base com esferas maciças de um cristal cúbico de face centrada e imagens de STM para os planos a) $\{111\}$; b) $\{100\}$ e c) $\{110\}$. _____	9
Figura 1.6. Comparação entre os band gaps (E_g) de: (a) metal, (b) semicondutor e (c) isolante. _____	12
Figura 1.7. Esquema de um sistema fotoeletroquímico utilizando um fotoanodo _____	13
Figura 4.1. Voltamogramas cíclicos para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com janela de potencial de $0,05 \text{ V}$ a (a) $0,9 \text{ V}$ e (b) $1,2 \text{ V}$. _____	20
Figura 4.2. Voltamogramas cíclicos para a Pt(110) à 50 mV s^{-1} em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com janela de potencial de $0,05 \text{ V}$ a (a) $0,5 \text{ V}$ e (b) $0,9 \text{ V}$. _____	23
Figura 4.3. Voltamogramas cíclicos para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} até $0,90 \text{ V}$ na presença de (a) 10^{-4} , (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} e (d) $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos. _____	27

Figura 4.4. Voltamogramas cíclicos para a Pt(111) a 50 mV s ⁻¹ até 1,2 V na presença de (a) 10 ⁻⁴ , (b) 10 ⁻³ , (c) 10 ⁻² e (d) 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de glicose. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos.	28
Figura 4.5. Voltamogramas cíclicos para a Pt(110) a 50 mV s ⁻¹ até 0,5V na presença de (a) 10 ⁻⁴ , (b) 10 ⁻³ , (c) 10 ⁻² e (d) 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de glicose. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos.	30
Figura 4.6. Voltamogramas cíclicos para a Pt(110) a 50 mV s ⁻¹ até 0,9V na presença de (a) 10 ⁻⁴ , (b) 10 ⁻³ , (c) 10 ⁻² e (d) 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de glicose. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos.	31
Figura 4.7. Carga do segundo e décimo ciclos para a Pt(110) com janela de potencial de 0,05 até (a) 0,5 V e (b) 0,9 V.	33
Figura 4.8. Carga do segundo e décimo ciclos para a Pt(111) com janela de potencial de 0,05 até (a) 0,9 V e (b) 1,2 V.	35
Figura 4.9. Gráficos do logaritmo da carga em função do logaritmo da concentração de glicose para a Pt(110) com janela de potencial de 0,05 até (a) 0,5V e (b) 0,9V.	37
Figura 4.10. Gráficos do logaritmo da carga em função do logaritmo da concentração de glicose para a Pt(111) com janela de potencial de 0,05 até (a) 0,9 V e (b) 1,2 V.	38
Figura 4.11. Média da porcentagem do declínio entre o segundo e o décimo ciclo para a Pt(111) com seus respectivos desvios padrões.	40

Figura 4.12. Voltamograma cíclico para a Pt(110) a 50 mV s^{-1} na presença de (a) 10^{-4} , (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} e (d) $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de 5-HMF. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos. _____	43
Figura 4.13. Voltamograma cíclico para a Pt(111) as 50 mV s^{-1} na presença de (a) 10^{-4} , (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} e (d) $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de 5-HMF. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos. _____	45
Figura 4.14. Carga do segundo e décimo ciclos para (a) Pt(110) e (b) Pt(111). _____	46
Figura 4.15. Gráficos do logaritmo da carga em função do logaritmo da concentração de 5-hidroximetilfurfural para (a) Pt(110) e (b) Pt(111) _____	47
Figura 4.16. Difratoograma de Raios X do $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})$. _____	49
Figura 4.17. Espectros Raman dos eletrodos. _____	50
Figura 4.18. Microscopia Eletrônica de Varredura para o $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})$, (a) vista superior e (b) cross-section. _____	51
Figura 4.19. Espectros de reflectância na região do ultravioleta-visível para os eletrodos. _____	52
Figura 4.20. Espectros de reflectância do ultravioleta/visível para (a) $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})$ e (b) $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})\text{-Pt}$. Linha vermelha pontilhada indica a extrapolação para zero. _____	53
Figura 4.21. Gráfico de Mott-Schottky para $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})$ no escuro. _____	55
Figura 4.22. Valores de flat band obtidos para os eletrodos na presença e ausência de Pt. _____	56
Figura 4.23. Valores dos slopes obtidos. _____	57

Figura 4.24. Varreduras lineares de potencial a 10 mV s^{-1} para (a) oxidação da água, (b) oxidação de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (c) para $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})\text{-Pt}$ na presença e ausência de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	58
Figura 4.25. Cronoamperogramas a $1,2 \text{ V vs. EHR}$ na presença de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	60
Figura 4.26. Varreduras lineares de potencial a 10 mV s^{-1} para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de 5-HMF em $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})$.	61
Figura 4.27. Esquema de oxidação em um fotoeletrocatalisador.	63

RESUMO

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL E GLICOSE: ADSORÇÃO EM Pt (111) E Pt (110) E FOTOCATÁLISE EM BiVO₄. O aumento exponencial da demanda energética tem gerado a necessidade do desenvolvimento de métodos mais eficientes e baseados em fontes renováveis de energia. Uma forma de se alcançar tal objetivo é através do armazenamento de energia solar por meio de ligações químicas, com destaque para a produção de H₂ a partir da água. Apesar de várias vantagens, a obtenção de H₂ a partir da água apresenta entraves, principalmente em relação aos processos de oxidação, o que pode ser contornado por meio do uso de moléculas orgânicas pequenas. Além de proverem elétrons e prótons para formação de H₂, a oxidação de moléculas orgânicas ainda possibilita a obtenção de produtos de valor agregado. Desta forma, a presente dissertação apresenta um estudo sobre a interação da glicose e do 5-hidroximetilfurfural com superfícies modelos – Pt(111) e Pt(110) – e com semicondutores BiVO₄ modificados com Zr, Mo e Pt. Observou-se que a densidade de corrente para a oxidação da glicose é proporcional à concentração e que a maior atividade acontece para a Pt(111). Entretanto, nas duas superfícies monocristalinas houve um alto envenenamento dos sítios reativos ao longo dos ciclos voltamétricos, sendo esse efeito mais intenso na Pt(110). Também foi aferido que o potencial de adsorção das espécies pouco influencia na carga obtida nos voltamogramas após 10 ciclos, porém o potencial máximo de cada ciclo voltamétrico influencia fortemente a estabilidade e a carga dos ciclos. O 5-HMF gerou um grau de envenenamento superior ao da glicose, saturando as duas superfícies em concentrações da ordem de 10⁻⁴ mol L⁻¹. Visando diminuir o envenenamento causado pela interação das moléculas orgânicas com a Pt, utilizou-se um sistema fotoeletroquímico contendo BiVO₄(ZrMo) modificado superficialmente com Pt. Foi observado que a Pt aumenta a carga em 24% e diminui o potencial de *onset* em 70 mV para a oxidação da glicose. A principal vantagem do sistema fotoeletroquímico foi a estabilidade da corrente durante uma

hora em potencial fixo. Contudo, o mesmo efeito não foi observado na presença de 5-HMF, que apresentou atividade inferior à da oxidação da água.

Palavras-chave: Glicose. 5-Hidroximetilfurfural. Monocristais. Platina. Superfície modelo. Vanadato de bismuto.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND GLUCOSE: ADSORPTION ON Pt(111) AND Pt(110) AND PHOTOCATALYSIS ON BiVO₄. The exponential increase in energy demand has generated the need to develop more efficient methods based on renewable energy sources. One way to achieve this goal is storing the solar energy through chemical bonds, with emphasis on the production of H₂ from water. Despite several advantages, obtaining H₂ from water presents obstacles, especially in relation to oxidation processes, which can be avoided with the use of small organic molecules. In addition to providing electrons and protons for the formation of H₂, the oxidation of organic molecules also makes it possible to obtain value-added products. Thus, the present dissertation presents a study on the interaction of glucose and 5-hydroxymethylfurfural with model surfaces – Pt(111) and Pt(110) – and with BiVO₄ semiconductors modified with Zr, Mo and Pt. It was observed that the current density for glucose oxidation is proportional to the concentration and that the greatest activity occurs for Pt(111). However, on the two single crystalline surfaces, there was a high poisoning of the reactive sites throughout the voltammetric cycles, and this effect was more intense in Pt(110). It was also measured that the adsorption potential of the species has little influence on the charge obtained in the voltammograms after 10 cycles, but the maximum potential of each voltammetric cycle strongly influences the stability and charge of the cycles. 5-HMF generated a higher degree of poisoning than glucose, saturating both surfaces at concentrations of the order of 10⁻⁴ mol L⁻¹. In order to reduce the poisoning caused by the interaction of organic molecules with Pt, a photoelectrochemical system containing BiVO₄ (ZrMo) superficially modified with Pt was used. It was observed that Pt increases the charge by 24% and decreases the onset potential by 70 mV for glucose oxidation. The main advantage of the photoelectrochemical system was the stability of the current during one

hour at fixed potential. However, the same effect was not observed in the presence of 5-HMF, which showed lower activity than water oxidation.

Keywords: Glucose. 5-hydroxymethylfurfural. Single crystals. Platinum. Model surface. Bismuth vanadate.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação	1
1.2. Revisão Bibliográfica	3
1.2.1. Biomassa.....	3
1.2.2. Superfícies Modelos	7
1.2.3. Semicondutores	11
2. OBJETIVOS	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1. Monocristais	16
3.1.1. Procedimento de limpeza	16
3.1.2. Estruturação do monocristal	16
3.1.3. Medidas eletroquímicas.....	17
3.2. Vanadato de bismuto	17
3.2.1. Síntese dos eletrodos	17
3.2.2. Caracterização dos filmes.....	19
3.2.3. Medidas fotoeletroquímicas	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1. Superfícies Modelo.....	20
4.2. Oxidação de Glicose em Pt.....	24
4.2.1. Estudo da Concentração	24
4.2.2. Estudo do Potencial de Adsorção	39
4.3. Oxidação de 5-Hidroximetilfurfural em Pt.....	42
4.3.1 .Estudo da Concentração	42

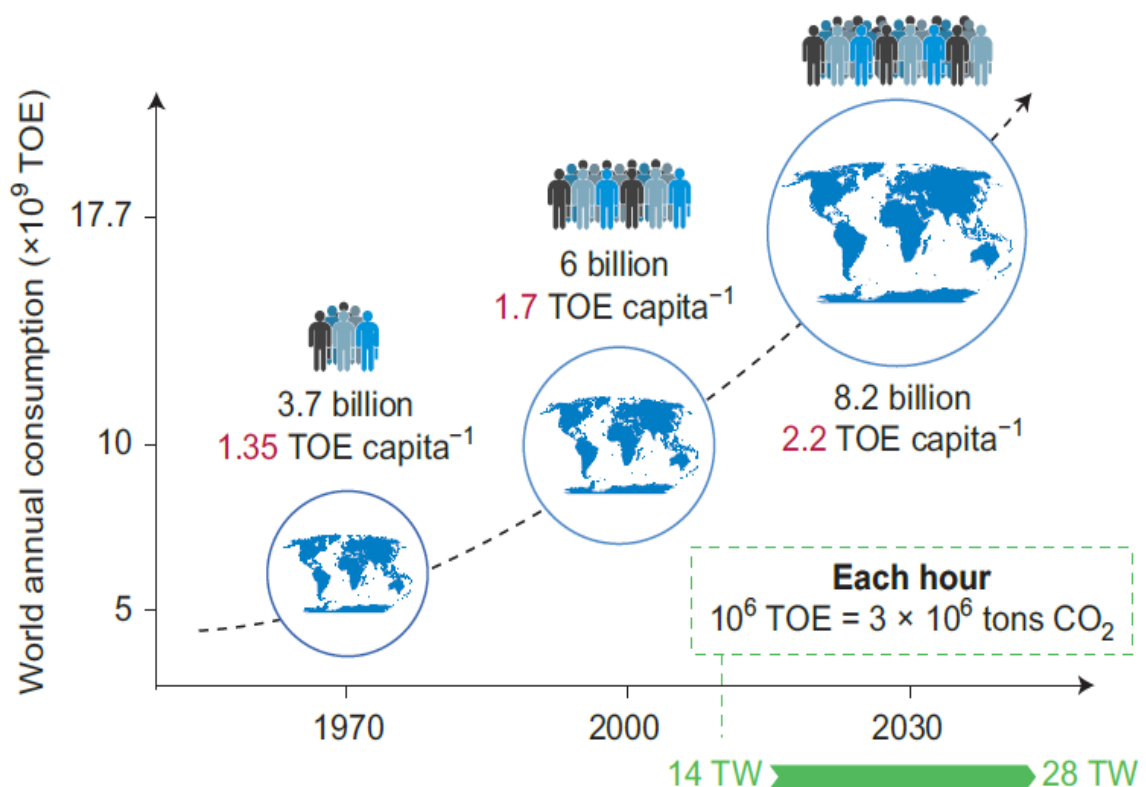
4.4. Fotocatálise em BiVO ₄	48
4.4.1. Caracterização do Semicondutor.....	48
4.4.1.1. Difração de Raio-X	48
4.4.1.2. Espectroscopia Raman	50
4.4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
4.4.1.4. Espectroscopia de Reflectância no Ultravioleta-Visível...	52
4.4.1.5. Mott-Schottky.....	54
4.4.2. Oxidação de Glicose em BiVO ₄	57
4.4.3. Oxidação de 5-Hidroximetilfurfural em BiVO ₄	61
4.4.4. Discussão sobre a presença de Pt em BiVO ₄	62
5. CONCLUSÃO.....	64
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

Desde a Revolução Industrial, a população mundial vem crescendo exponencialmente e, com ela, a demanda energética. A Figura 1.1 traz o aumento da demanda energética mundial (calculada em toneladas de óleo equivalente – TOE, em tradução livre do inglês) a partir de 1970 com uma perspectiva para o ano de 2030. A principal fonte de energia atualmente são os combustíveis fósseis, que além de não renováveis, são altamente poluentes. Com isso, o uso de fontes alternativas de energia tem se tornado uma necessidade. Sistemas baseados em fontes renováveis e menos poluentes têm sido adotados e se encontram em operação na sociedade.¹

Figura 1.1 Aumento da demanda energética mundial.



Fonte: referência 2.

Dentre as possibilidades, há os sistemas de conversão de energia solar, eólica e pluvial. Porém, estes, sendo fontes de energia intermitente ou sazonal, demandam a necessidade de estocagem desta energia. A possibilidade de armazenar energia em ligações químicas é uma estratégia que tem ganhado atenção dos últimos anos,² sendo que a principal molécula alvo para o transporte dessa energia é o hidrogênio molecular, que pode ser facilmente oxidado em uma célula a combustível,³ liberando 242 kJ mol^{-1} de energia e fornecendo água como produto de reação.⁴

Uma forma de se obter o hidrogênio molecular é por meio da quebra catalítica da molécula de água (*water splitting*, WS) em H_2 e O_2 (reação reversa àquela que ocorre na célula a combustível), de acordo com a Equação 1 a seguir.



Dentre os vários aspectos estudados desta reação, a semirreação de oxidação é ainda um dos maiores entraves, pois possui cinética lenta e ocorre em altos potenciais, o que colabora para a corrosão dos catalisadores e demanda uma alta energia. Além disso, o atual método de obtenção de O_2 – destilação do ar atmosférico – supre a demanda desse gás de forma eficiente e com alta pureza.⁵ Neste sentido, substitutos para esta reação têm sido propostos, principalmente empregando a oxidação de pequenas moléculas orgânicas, derivadas da biomassa, que além de ocorrer em potenciais mais baixo, ainda têm a possibilidade de gerar subprodutos com valor comercial.

O uso de derivados de petróleo não está inserido apenas na matriz energética, mas também na indústria química, como de polímeros e solventes. Para substituí-los, busca-se fontes alternativas de espécies similares ou idênticas às já utilizadas.⁶ Tem-se que o petróleo é, majoritariamente, composto por hidrocarbonetos de cadeias longas, o que facilita a produção dos tradicionais combustíveis, porém dificulta a produção de espécies que contenham vários grupos funcionais. Por outro lado, a biomassa é altamente funcionalizada em

relação ao petróleo, uma vez que apresenta diversos grupos funcionais. Desta forma, apresenta vantagens sobre o petróleo na obtenção de produtos químicos funcionalizados.⁶

Biomassa, independente da parte da planta (caule, folha, flor etc.) é basicamente composta por celulose e hemicelulose, polímeros compostos por distintas sacarinas. A celulose é um polissacarídeo com cadeia linear de d-glicose e constitui cerca de 45% da produção total de biomassa.⁷ Classicamente, o primeiro passo da indústria química para conversão da biomassa em produtos de valor agregado é a despolimerização da celulose e da hemicelulose em seus monossacarídeos glicose e xilose, respectivamente. A glicose pode ser desidratada em condições ácidas para 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), reduzida para sorbitol ou oxidada para ácido glucônico. Essas espécies podem, por sua vez, gerar uma grande variedade de produtos de interesse para a indústria química e farmacêutica. Desta forma entender a reatividade dessas moléculas é essencial para o desenvolvimento de rotas para a produção de espécies de interesse com alta seletividade e custos que possibilitem a sua aplicação em grande escala. Na sequência, os produtos e a rotas de reação da glicose e do 5-hidroximetilfurfural são discutidos em detalhes.

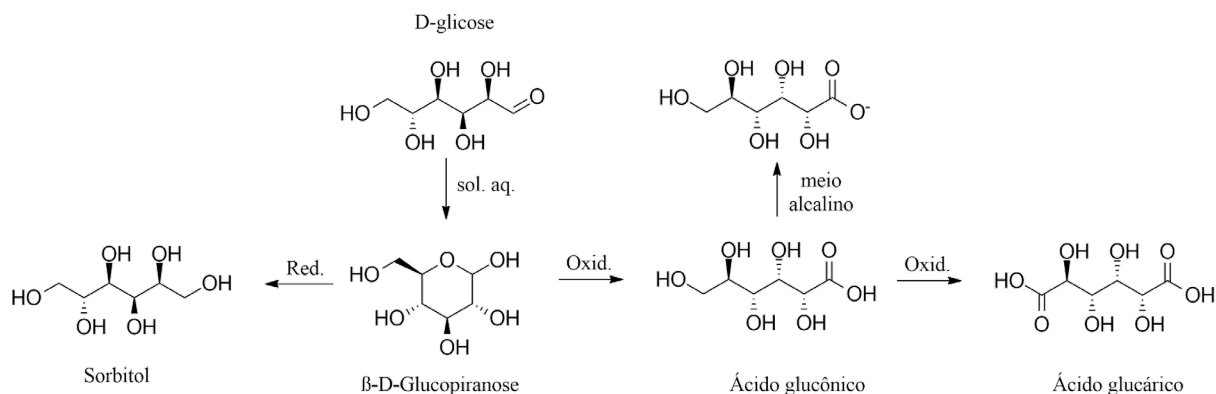
1.2. Revisão Bibliográfica

1.2.1. Biomassa

Os estudos sobre a oxidação da glicose têm sido de grande interesse nas últimas décadas, focados na aplicação em sensores para diabéticos, principalmente baseados em reações enzimáticas. Entretanto, esses processos fornecem produtos de difícil separação e purificação do meio reacional, apesar da alta seletividade.⁸ Métodos não-enzimáticos se apresentam promissores nesses aspectos, caso a seletividade e a eficácia sejam melhoradas. A glicose pode sofrer vários processos redox, como discutido anteriormente. A Figura 1.2 mostra que a

glicose pode ser reduzida a sorbitol; oxidada uma vez para ácido glucônico (gluconato em meio alcalino) e oxidada duas vezes a ácido glucárico.

Figura 1.2. Produtos derivados dos processos redox da glicose.



Fonte: adaptado das referências 7 e 8.

Os produtos de oxidação da glicose possuem diversos usos na indústria. O ácido glucônico é um regulador de acidez e fermento químico.⁹ O gluconato de sódio (principal produto) é utilizado na indústria civil, no tratamento de água, como quelante e muitos outros.¹⁰ Por último, o ácido glucárico tem sido visado para o desenvolvimento de agentes complexantes, polímeros biodegradáveis e detergentes, além de estar sendo estudado pela indústria farmacêutica para redução do colesterol e tratamento do câncer. A glicose pode ainda sofrer outros processos, tais como sua desidratação ácida, dando origem ao 5-hidroximetilfurfural.

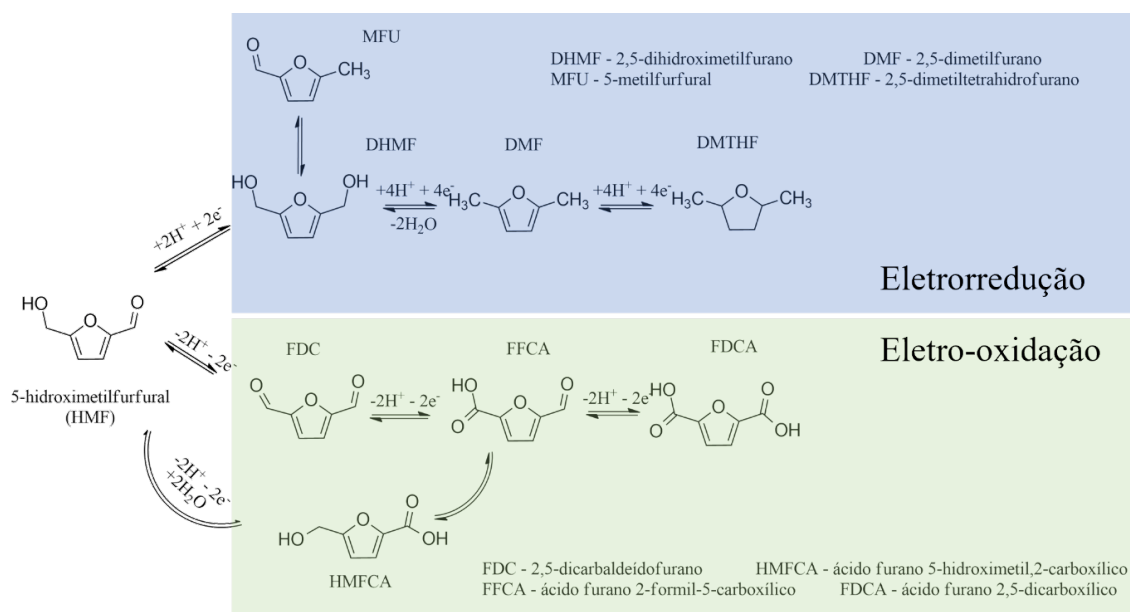
O 5-HMF é considerado uma das mais importantes moléculas derivadas da biomassa,¹¹ visto que pode ser transformado em precursores para combustíveis e polímeros.⁶ Embora essa molécula não encontre vasta aplicação na indústria química atual, é uma molécula que deve receber atenção nas próximas décadas para o estabelecimento de biorrefinarias.⁶ Dessa forma, o 5-HMF pertence a um grupo de espécies usualmente chamadas de moléculas plataforma. Interessante notar que o 5-HMF pode ser utilizado na produção de diversas outras moléculas

plataformas ou substituir derivados do petróleo sem a necessidade de grandes transformações nas plantas das indústrias.

O 5-HMF pode sofrer diversos processos, dentre eles:^{6,11} a hidrólise ácida à ácido levulínico, que possui aplicações na indústria de combustíveis; hidrogenação em catalisadores de Ru/CeO_x gerando dihidroximetil-tetrahydrofurano (THF), um importante precursor para fabricação de polímeros e solventes; ou em CuRu/C para 2,5-dimetilfurano (DMF) um aditivo para combustíveis e precursor para produção de ácido tereftálico (derivado do petróleo), utilizado na produção de polietilenotereftalato (PET); ou por fim oxidado em catalisadores compostos por X/TiO₂ (X = Pt, Au, Pd) resultando na formação de ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), que pode substituir o ácido tereftálico na produção de plásticos para aplicações em embalagem.

A Figura 1.3 mostra as principais espécies derivadas do 5-HMF sem que haja modificação do grupo furano (a exceção é o DMTHF, onde há redução dos carbonos do furano) a partir dos processos redox.

Figura 1.3. Alguns produtos derivados dos processos redox do 5-hidroximetilfurfural.



Fonte: adaptado das referências 12 e 13.

O FDCA foi indicado como um dos mais valiosos produtos químicos renováveis pela Direção Geral de Energia da Comissão Europeia¹⁴ e o Departamento de Energia dos EUA¹⁵, sendo um precursor do furandicarboxilato de polietileno (PEF), uma alternativa de base biológica para o PET, que hoje é produzido a partir de matriz fóssil. Esse polímero apresenta vantagens para a confecção de embalagens e garrafas, tais como: menor permeabilidade à água, oxigênio e dióxido de carbono (o que garante a qualidade e o frescor do produto por mais tempo); e melhores propriedades térmicas e mecânicas, permitindo uma ampla gama de aplicações.¹⁶

As rotas reacionais acima descritas dependem fortemente dos catalisadores utilizados bem como das condições experimentais. Dando ênfase às rotas eletroquímicas de oxidação, a seletividade da reação de oxidação da glicose pode ser controlada por meio do potencial aplicado⁷ ou com o catalisadores, sendo que o ouro favorece a formação de ácido glucônico⁸ e o baixo potencial o ácido glucárico⁷. Já as ligações do 5-HMF podem ser ativadas por catalisadores homogêneos, como o TEMPO, ou heterogêneos, que podem ser divididos em materiais nobres e não nobres. Dentre os catalisadores não nobres, óxidos e hidróxidos de Pb e Ni configuram entre os mais ativos. Mais detalhes sobre a oxidação dessas espécies são discutidos na sequência.

A superfície que mais favorece a reação de oxidação da glicose é o ouro, tendo uma seletividade de 86,6% a 0,55 V e 65,8% a 1,34 V vs EHR para o ácido glucônico em 65 h de eletrólise. Contudo, a Pt possui uma maior seletividade em altos potenciais – 78,4% em 1,1 V vs. EHR –, mas que diminui para 68% em 0,7 V.⁷

O metal nobre mais estudado para a eletro-oxidação de 5-HMF é a platina.¹⁷ Diversos grupos ao longo dos anos divulgaram pesquisas sobre seu uso para este fim. Em 2012, o grupo de Strasser¹³ realizou um experimento usando Pt/C em

solução alcalina ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, $\text{pH}=13$), região em que o HMF é estável, onde observaram pouca degradação em huminas (macromoléculas orgânicas derivadas do ácido húmico obtidas através da desidratação de açúcares e conversão da biomassa em produtos de massa menor com maior valor agregado). Em um total de 12 h de reação, eles observaram uma conversão de 70% para o 5-HMF e rendimento de 18% para o DFF, e $< 1\%$ para o FDCA. Utilizando uma forma reduzida do 5-HMF, o DHMF, e um eletrodo de Pt modificado com Pb em $\text{pH } 10$, Belgsir *et al.*¹⁸ alcançaram a produção de DFF usando eletrólise com controle de potencial, obtendo 80% de rendimento e 63% de eficiência faradaica. A eletro-oxidação do 5-HMF também foi estudada em meio ácido¹⁹ ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) observando que a Pt oxida o 5-HMF a DFF, porém promove a formação de diversas huminas (79,8%). Latsuzbaia *et al.*²⁰ realizaram o mesmo experimento e obtiveram rendimento de 4% para o DFF, com uma queda rápida na densidade de corrente (cerca de 90% em 5 s), indicando a passivação e inativação da Pt, devido à forte adsorção de espécies carbonílicas na superfície.

Como visto, as condições e a superfície influenciam os processos que acontecem com as moléculas orgânicas, facilitando ou inibindo uma rota reacional. Uma classe de estruturas padrão que podem ser utilizadas para meio de comparação e estudo são as superfícies modelos, ou os monocristais.

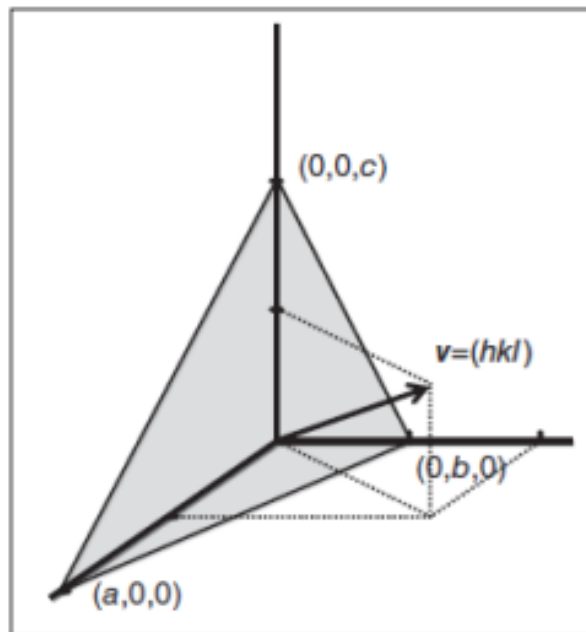
1.2.2.Monocristais

Monocristais são estruturas com arranjos de átomos que se repetem periodicamente no espaço. Chama-se de célula unitária a estrutura mínima que se repete tridimensionalmente no espaço. Quando o cristal entra em contato com o eletrólito (interface sólido/líquido) com apenas um de seus lados, as interações entre as espécies em solução tornam-se dependentes da orientação atômica da face, podendo ocasionar efeitos catalíticos maiores em algumas das faces em detrimento às demais. Neste contexto, pode-se propositalmente expor uma

orientação atômica em determinado lado do cristal e estudar as interações em superfícies ordenadas atômicamente.

Os índices de Miller são a forma mais utilizada para descrever o arranjo atômico superficial. Para estruturas cúbicas de face centrada (cfc), os índices consistem em 3 números denotados pelas letras h, k e l, onde as sequências $\{111\}$, $\{110\}$ e $\{100\}$ representam os chamados planos basais (Figura 1.4), ou estruturas de baixos índices, e são as três formas de orientação mais básicas que a estrutura cfc pode adquirir. As demais estruturas serão combinações desses planos.²¹

Figura 1.4. Ilustração da definição dos índices de Miller para uma estrutura cúbica de face centrada.

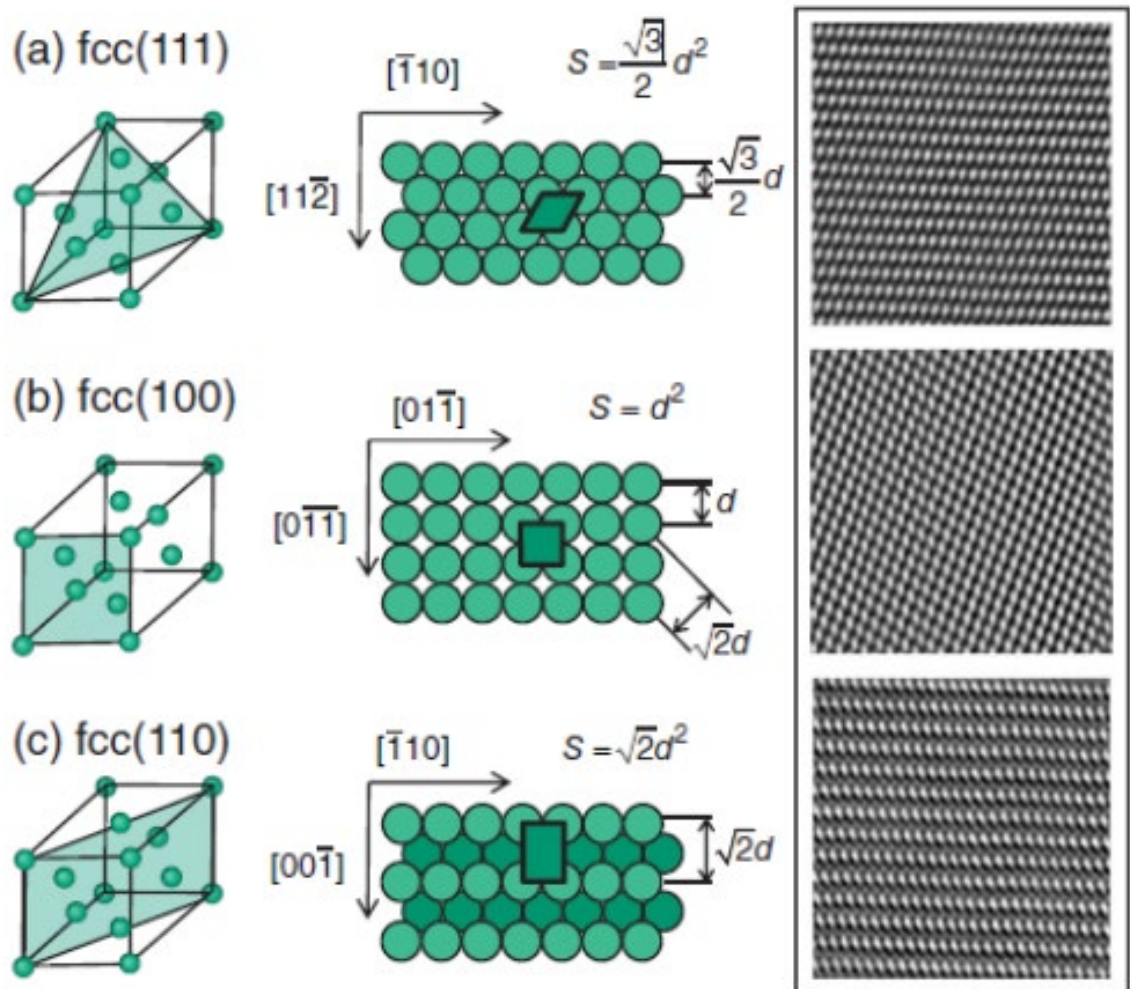


Fonte: referência 21.

Na Figura 1.5 pode-se ver os planos basais dentro do retículo cristalino cfc (coluna da esquerda), as projeções das superfícies originais a localização das células unitárias (coluna do meio) e imagens obtidas por microscopia de varredura por tunelamento (STM) dos planos em uma área de 64 nm^2 para monocristais cfc

(coluna da direita). Interessante ressaltar que todas as demais orientações cristalográficas desse grupo serão combinações desses três planos basais.

Figura 1.5. Representação do modelo dos planos de base com esferas maciças de um cristal cúbico de face centrada e imagens de STM para os planos a) $\{111\}$; b) $\{100\}$ e c) $\{110\}$.



Fontes: referências 22 e 23.

A combinação dois a dois dos planos de base resulta nas chamadas superfícies escalonadas, constituídas de terraços com um número fixo de átomos em uma orientação separadas por degraus com outra orientação. Quando há contribuição dos três planos, aparecem as quinas. Quando a densidade de degraus

e quinas é muito alta, o comportamento da superfície tende ao comportamento do sistema policristalino. Dessa forma, estudar uma reação em uma superfície monocristalina, simplifica a descrição das interações entre o adsorbato e os sítios vizinhos. Isso facilita a comparação com cálculos teóricos, além do entendimento dos processos na superfície, uma vez que o comportamento dessas estruturas é bem estabelecido na literatura.

Em 2019, Mark *et al.*²⁴ realizaram um estudo sobre a interação de compostos furânicos com um catalisador de Pt(111) com oxigênio adsorvido. Esse sistema é análogo ao eletroquímico numa região de potencial entre 0,9 e 1,2 V *vs.* EHR, onde há O adsorvido na superfície do eletrodo de Pt(111). O artigo publicado indica que trabalhar na região de potencial onde existe a espécie O/Pt(111) é favorável, uma vez que os estudos experimentais combinados com análises de DFT mostram uma maior atividade para a oxidação do furano e álcool furfurílico na presença de oxigênio adsorvido.

Diversos estudos têm sido feitos sobre a oxidação de glicose com as superfícies monocristalinas ao longo dos anos. Em 1991²⁵ e 1992²⁶, Popovic *et al.* investigaram a oxidação da glicose em meio alcalino e ácido, respectivamente, nos três monocristais de Pt(111), Pt(110) e Pt(100). Eles observaram que a superfície de Pt(111) é a mais ativa, uma vez que sofre menos envenenamento dos sítios catalíticos e que o mecanismo de reação era muito complexo, necessitando de análises posteriores para elucidação. Entretanto, encontraram que a formação de CO na superfície era uma das causas do envenenamento do eletrodo.

Mello *et al.*²⁷ publicaram em 2020 um estudo sobre os mecanismos de reação da oxidação da glicose em meio neutro para os três planos basais, onde concluíram que a rota de reação era dependente da orientação cristalográfica da superfície. Na Pt(111) havia a formação de ácido glucônico e, posteriormente, ácido glucárico, com alguns subprodutos, tais como ácido xilônico, glucaro 6,3

lactona e glucaro 1,4 lactona, além de CO_{ad} . Em Pt(110) e Pt(100) não havia a formação de ácido glucárico, mas apresentavam uma maior gama de subprodutos.

Uma forma de se contornar o envenenamento da superfície é adicionar uma segunda fonte de energia, como a luz. Isto faz com que o sistema seja limpo ao longo da medida, liberando sítios reativos para oxidação de outras moléculas. Para isso, faz-se necessário a utilização de uma célula fotoeletroquímica (PEC, do inglês *photoelectrochemical cell*). Em uma PEC, pelo menos um dos eletrodos é um semicondutor.

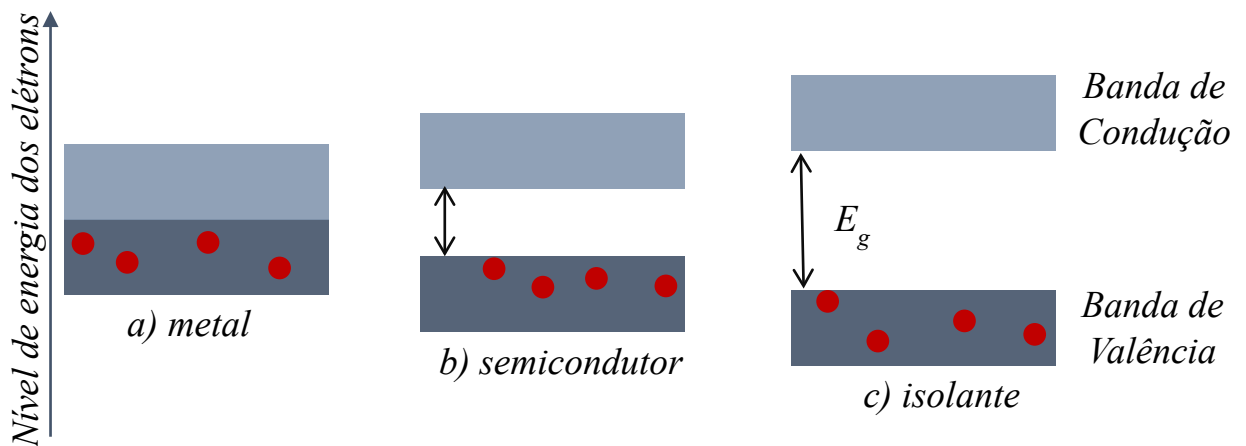
1.2.3. Semicondutores

Segundo Atkins,²⁸ para formação de ligações químicas, N orbitais atômicos se combinam, gerando N orbitais moleculares (divididos entre ligantes e antiligantes). Em sólidos condutores, como os metais, o processo é essencialmente o mesmo, porém N é muito grande (devido ao grande número de elétrons), conseqüentemente, tem-se muitos orbitais moleculares, todos com níveis de energia muito próximos, sendo considerados uma banda quase contínua. Quando ocorre a ligação química, os N elétrons dos N átomos que se combinam preenchem os N orbitais ligantes inferiores, de acordo com o princípio da construção.²⁸

Se há uma banda vazia ou incompleta de orbitais moleculares, esta pode servir como transportadora de elétrons e é denominada banda de condução (BC), enquanto uma banda preenchida de maior energia é chamada de banda de valência (BV). A diferença de energia dessas bandas é conhecida como *bandgap* (E_g). Nos metais, a quantidade de energia para um elétron passar de uma banda preenchida para uma banda vazia é pequena, ou seja, BC e BV possuem quase o mesmo valor e os elétrons podem transitar livremente pelo sólido. Quando esse trânsito é direcionado em uma direção, observa-se o fenômeno chamado de corrente elétrica.²⁸

Em um material dito isolante, a energia da BC é muito superior a energia da BV, não sendo possível a transferência de elétrons de uma banda para outra. Em um semicondutor, o valor de E_g é pequeno suficiente para que a transferência de elétrons seja possível por meio da inserção de energia sob a forma de calor ou radiação. Portanto, quando os elétrons da BV são excitados para a BC, eles podem transitar livremente pelo sólido. O efeito de condutividade nesses materiais pode ser alcançado não só com o aumento de temperatura, mas também o irradiando com energia na região do visível ou UV próximo. A Figura 1.6 traz a comparação entre os *bandgaps* de um metal, de um semicondutor e de um isolante.

Figura 1.6. Comparação entre os band gaps (E_g) de: (a) metal, (b) semicondutor e (c) isolante.

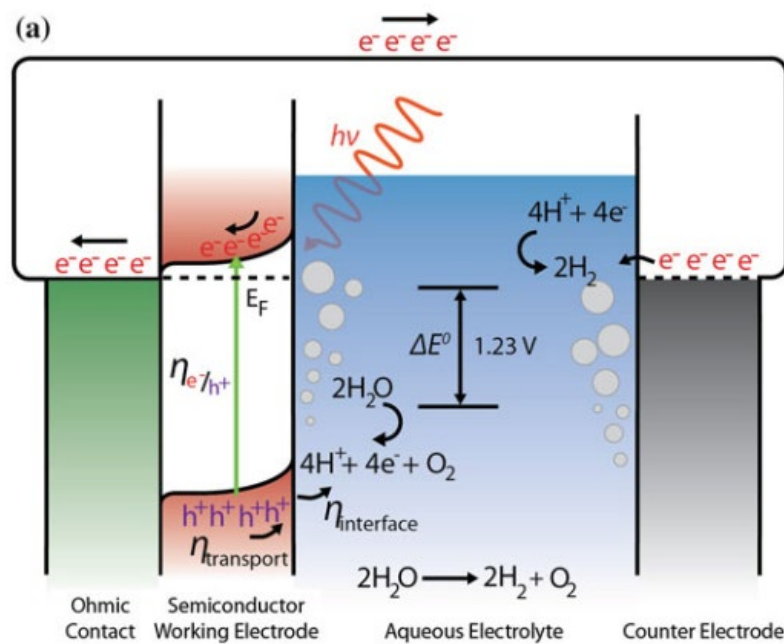


Fonte: adaptado da referência 29.

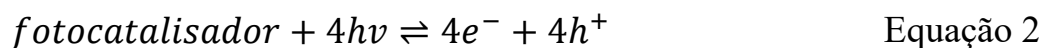
A Figura 1.7 mostra o funcionamento fundamental de uma PEC utilizada para o *water splitting*, considerando um sistema com dois eletrodos, sendo o ânodo um semicondutor. Ao incidir os fótons no sistema, há a excitação dos elétrons para um nível de maior energia, causando a separação do par elétron/buraco (e^-/h^+) como mostrado na Equação 2. Salienta-se que o buraco não é físico, mas sim um excesso de carga positiva deixado no material. Os elétrons são direcionados para o cátodo via um circuito externo, que pode ser

potencializado por meio da aplicação de uma diferença de potencial (sistema fotoeletroquímico) e serão utilizados para redução dos prótons de água ou diretamente prótons em meio ácido e formar H₂ (Equação 4). Os buracos são instáveis e reagem com espécies da solução próxima ao ânodo a fim de capturar elétrons e tornarem-se neutros novamente. Tal processo de captura de elétrons consiste na oxidação da espécie em solução, com formação de O₂ no caso da água (Equação 3). A soma das equações resulta no WS (Equação 5), com absorção de energia e formação de H₂ e O₂.

Figura 1.7. Esquema de um sistema fotoeletroquímico utilizando um fotoanodo e um cátodo metálico para o processo de water splitting.



Fonte: referência 30.



O semicondutor é fundamental para o funcionamento da PEC. Há células que operam com fotocalisadores tanto para oxidação quanto para redução, entretanto a cinética de redução de prótons é bastante eficiente em metais nobres, sendo Pt um catalisador bastante utilizado para este fim. No ânodo diversos estudos são feitos para substituir a reação de oxidação da água pela oxidação de alguma molécula orgânica.

Os sistemas fotoeletroquímicos apresentam melhores resultados quando comparados àqueles puramente eletroquímicos. Cha e Choi³¹ registraram uma diminuição de aproximadamente 700 mV no potencial de *onset* para a oxidação do 5-HMF ao utilizar um sistema fotoeletroquímico (semicondutor de BiVO₄) quando comparado àquele onde apenas há a aplicação de um potencial (eletroquímico; eletrodo de platina), além de um rendimento de 99% para o FDCA (com uso de um mediador).

O BiVO₄ é um semicondutor bastante utilizado por possuir um *bandgap* na faixa do visível, ser estável, não tóxico e ter a energia das bandas em valores que permitem a oxidação da água.³² Em 2022, Shaddad *et al.*³³ mostraram a melhora no fotoanodo de vanadato de bismuto na presença dos dopantes zircônio e molibdênio. Eles postularam que o Mo aumenta o número de portadores de carga e melhora a separação entre eles, enquanto o Zr induz mudanças morfológicas que melhoram a formação de buracos. O uso de semicondutores para a oxidação de moléculas orgânicas tem crescido nos últimos anos, mas ainda há muitas lacunas em relação ao mecanismo desses processos. Diante desse contexto, enuncia-se o objeto do presente trabalho.

2. OBJETIVOS

A presente dissertação visa entender os processos de adsorção e oxidação da glicose e do 5-hidroxiacetilfurfural em superfícies modelo (monocristais de platina) e em fotoanodos (semicondutores modificados de vanadato de bismuto).

Para alcançar os objetivos principais, destacam-se os estudos do:

- efeito da concentração de glicose nas interações glicose/Pt (111) e glicose/Pt (110);
- efeito do potencial de adsorção de glicose no sistema glicose/Pt (111);
- efeito da concentração de 5-hidroxiacetilfurfural nas interações 5-hidroxiacetilfurfural /Pt (111) e 5-hidroxiacetilfurfural /Pt (110);
- oxidação fotoeletroquímica de glicose em eletrodos modificados de BiVO_4 ;
- oxidação fotoeletroquímica de 5-hidroxiacetilfurfural em eletrodos modificados de BiVO_4 .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Monocristais

3.1.1. Procedimento de Limpeza

Todos os componentes que compõe a célula eletroquímica de vidro foram limpos por no mínimo 12 h em solução alcalina de permanganato de potássio para oxidação de espécies orgânicas presentes. Após esse processo, os componentes foram imersos em uma solução ácida de peróxido de hidrogênio para redução do permanganato de potássio residual a Mn^{2+} . Em seguida, lavou-se os componentes com água MilliQ em ebulição por pelo menos cinco vezes. O eletrodo de referência foi lavado apenas com água fervente e os eletrodos de trabalho e contraeletrodo foram queimados em chama de butano/ar com auxílio de um maçarico.

3.1.2. Estruturação do monocristal

Para garantir a estrutura dos monocristais, após serem aquecidos em chama de butano/ar, os eletrodos foram transferidos ainda ao rubro para um resfriador com atmosfera inerte e redutora (Ar e H_2) para que não houvesse oxidação da superfície. Após o tempo de resfriamento de 1 min, eles foram mergulhados na água saturada com hidrogênio dentro do resfriador e transferidos para a célula eletroquímica. Antes do contato com a solução da cela eletroquímica, programou-se por meio do potenciostato um potencial (potencial de adsorção) para que houvesse a polarização do eletrodo assim que houvesse contato do eletrodo com a solução da cela. Nas medidas no branco (ausência de analito) e nos estudos de concentração esse potencial foi igual a 0,10 V vs. EHR. O processo de ativação do eletrodo em chama foi realizado antes de cada medida.

3.1.3. Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas para os monocristalinas foram realizadas numa célula de vidro com quatro entradas. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (EHR) feito com a mesma solução do eletrólito de suporte. O contraeletrodo foi uma espiral de platina com área superficial superior ao de trabalho. O eletrólito de suporte foi uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Para as medidas eletroquímicas utilizou-se um potenciostato Autolab 128N com módulo de varredura analógica SCAN250.

A qualidade das superfícies monocristalinas foi aferida por meio de voltamogramas cíclicos nas regiões de potencial de 0,05 à 0,9 ou 1,2 V vs. EHR para a Pt (111) e 0,05 a 0,5 ou 0,9 V para a Pt (110) com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Os perfis obtidos foram comparados com os da literatura³⁴. Após observar-se estabilidade do sistema, foi dado início as medidas com as espécies eletroativas.

Para a glicose, foram utilizadas concentrações de 10⁻⁴ a 10⁻¹ mol L⁻¹, enquanto para o 5-HMF variou-se a concentração entre 10⁻⁶ e 10⁻³ mol L⁻¹. Para a glicose também foi realizado um estudo do potencial de adsorção da molécula, onde foi utilizado um total de seis diferentes potenciais (0,10, 0,35, 0,60, 0,80, 1,00 e 1,18 V vs. EHR).

3.2. Vanadato de Bismuto

3.2.1. Síntese dos fotoanodos

Para realização do estudo da oxidação fotoeletroquímica da glicose, foram escolhidos eletrodos de vanadato de bismuto modificados com zircônio e molibdênio, já que estes mostram bons resultados reportados na literatura.³³ Também se estudou a adição de platina superficial nos eletrodos.

Antes de iniciar a síntese, faz-se necessária a limpeza do substrato onde o filme será depositado. O FTO (*fluorinated tin oxide*) tem a vantagem de ser transparente, portanto, o semiconductor poderá ser iluminado pela parte de trás, ficando de frente para o contraeletrodo, geometria que melhora a distribuição das linhas de campo. Os retângulos com área de 2 cm² foram deixados em um béquer contendo etanol e levados ao ultrassom por 15 min. Em seguida, o processo foi repetido com isopropanol, acetona e, por fim, água destilada. Depois das quatro etapas, os substratos foram armazenados em água até o momento da deposição, onde eram secos com nitrogênio.

Para a síntese do BiVO₄ seguiu-se o procedimento descrito na referência 33 onde a primeira etapa é a eletrodeposição de bismuto metálico no substrato de FTO. Uma solução contendo Bi(NO₃).5H₂O 20 mmol L⁻¹ e ZrCl₂O.8H₂O (2,5% M/M) foi usada como fonte de Bi e Zr. Devido a reatividade do bismuto metálico em meio aquoso, o processo de eletrodeposição foi feito em etileno glicol. A deposição foi realizada a potencial contante de -1,80 V *vs.* Ag/AgCl/KCl até obter -0,04 C cm⁻², onde o circuito foi aberto por 2 s e o processo novamente iniciado até completar 10 ciclos (carga total de -0,4 C cm⁻²). Como contraeletrodo para esse processo foi utilizado uma rede de Pt e a área de FTO em contato com a solução foi de 1 cm².

Após esta etapa adicionou-se sobre o eletrodepósito de Bi 60 μL cm⁻² de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de NH₄VO₃ em DMSO, e o sistema foi levado ao forno a uma taxa de aquecimento de 2 ° min⁻¹ até atingir 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 h. Depois de finalizar este procedimento os filmes foram lavados em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ por 15 min para remover o excesso de óxidos de vanádio, lavados com água em abundância e secos em ar. Para modificar os eletrodos com platina superficial, gotejou-se 60 μL cm⁻² de uma solução de H₂PtCl₆ 50 mmol L⁻¹, e após 10 min enxaguou-se os eletrodos com água.

3.2.2. Caracterização dos filmes

Medidas de Difração de Raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu 6000 operando a 40kV/40mA, com um tubo de cobre: $\lambda_{K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$, na faixa de 20-80° (2θ) com velocidade de 2° min⁻¹. Os espectros Raman foram obtidos usando espectrofotômetro Raman Witec (Ulm, alemão) com lente Nikon (100X/0,90). O laser utilizado foi de 488 nm por 10 s. As medidas de UV-Vis foram realizadas em espectrofotômetro Cary 7000 UV-Vis-NIR como câmara integradora. Os filmes foram analisados na faixa de 200-800 nm. O modo de reflectância foi o empregado nessa medida. As imagens de MEV foram obtidas em microscópio FEI inspect F50. Os gráficos de Mott-Schottky foram obtidos através de corrente alternada com perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$ em frequência de 1000 kHz de 0,2 a 1,2 V vs. EHR, com coleta de pontos à cada 30 mV.

3.2.3. Medidas fotoeletroquímicas

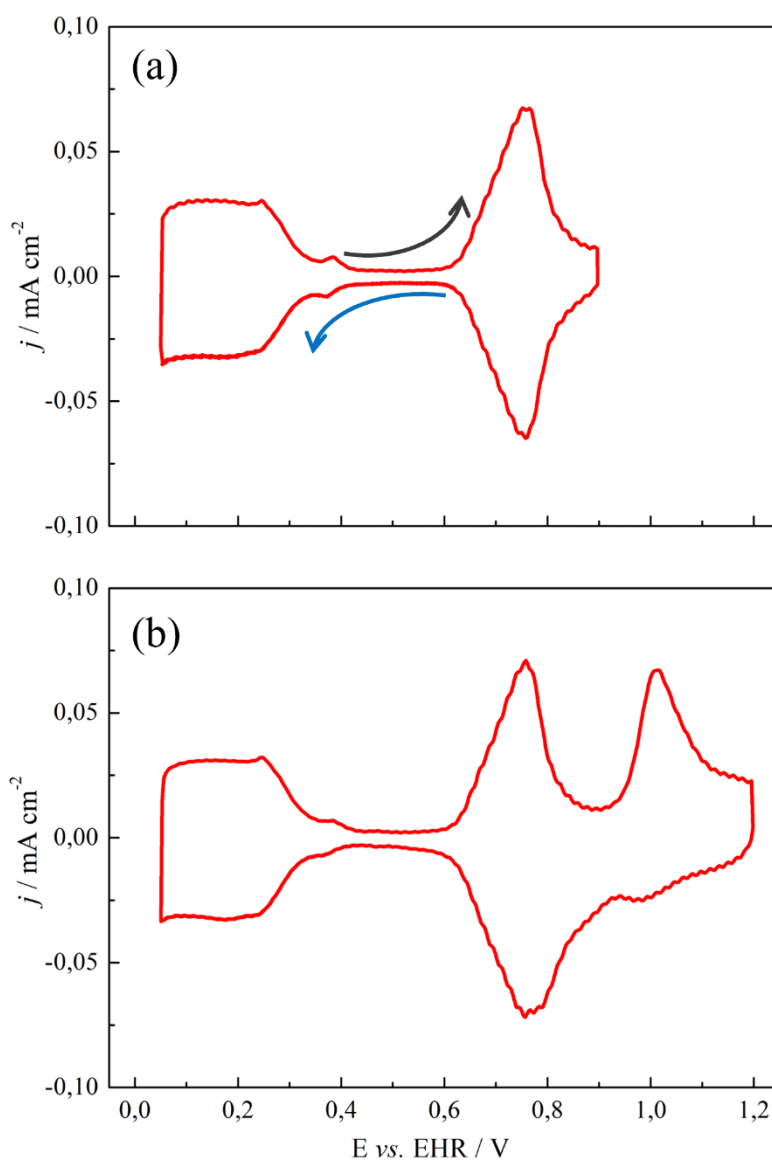
As medidas foram realizadas numa célula fotoeletroquímica, com janela de quartzo e entrada para três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl/KCl_(sat) e o contraeletrodo foi uma rede de platina com área superficial muito superior aos de trabalho para que não houvesse limitação pelo processo catódico. O eletrólito de suporte foi uma solução de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Tanto a glicose quanto o 5-HMF foram adicionados à solução em quantidade igual à 0,1 mol L⁻¹. Como fonte de iluminação, uma lâmpada do tipo Newport LCS-100 Class ABB foi utilizada com incidência de 100 mW cm⁻² simulando o espectro solar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

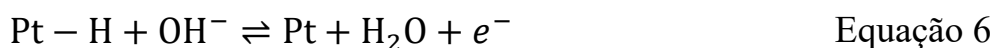
4.1. Superfícies Modelo

O perfil voltamétrico dos monocristais de Pt é bem estabelecido na literatura,³⁴ sendo assim a qualidade das superfícies bem como a ausência de espécies eletroativas no eletrólito foi aferida por meio dos perfis voltamétricos obtidos no início de cada dia de experimento. A Figura 4.1 mostra os voltamogramas cíclicos para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Figura 4.1. Voltamogramas cíclicos para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com janela de potencial de $0,05 \text{ V}$ a (a) $0,9 \text{ V}$ e (b) $1,2 \text{ V}$.



Para a Pt(111) há três processos ocorrendo na região de potencial de 0,05 a 0,9 V (Figura 4.1). A seta cinza indica o sentido positivo (aumento de potencial) de varredura, enquanto a azul indica o sentido negativo (diminuição de potencial). A primeira região é conhecida com a Região de Hidrogênio³⁴, compreendendo a região de 0,05 até 0,30 V, onde ocorrem os processos de adsorção (varredura no sentido negativo) e dessorção (varredura no sentido positivo) de hidrogênio nos sítios catalíticos da platina, segundo a Equação 6. Quando o eletrodo é inserido na solução no potencial de 0,1 V ocorre a formação de Pt-H na superfície da Pt se há apenas o eletrólito de suporte no sistema.



A segunda região, entre 0,35 e 0,65 V, é conhecida como a Região da Dupla Camada. A pequena densidade de corrente vista é referente ao acúmulo de cargas na interface eletrodo/solução, sendo principalmente cargas negativas (hidroxilas neste caso) por já ter passado do potencial de carga zero, próximo de 0,40 V para sistemas similares a este. É importante frisar que esse processo acontece em toda a região de potencial, porém nesta região não há processos faradaicos ou pseudo-faradaicos mascarando o processo capacitivo.

O terceiro processo visto na região de 0,65 a 0,90 V é a adsorção de átomos de oxigênio nos sítios ativos, conhecido como Região de Formação de Hidróxidos, de acordo com a Equação 7.

Uma característica importante das três regiões descritas acima é a simetria em relação ao eixo das abcissas (potencial), isto é, as regiões possuem o mesmo perfil voltamétrico no sentido positivo e negativo de varredura, com os potenciais

de pico e as correntes máximas acontecendo na mesma região e mesma intensidade, respectivamente. Isso indica que os processos são reversíveis.

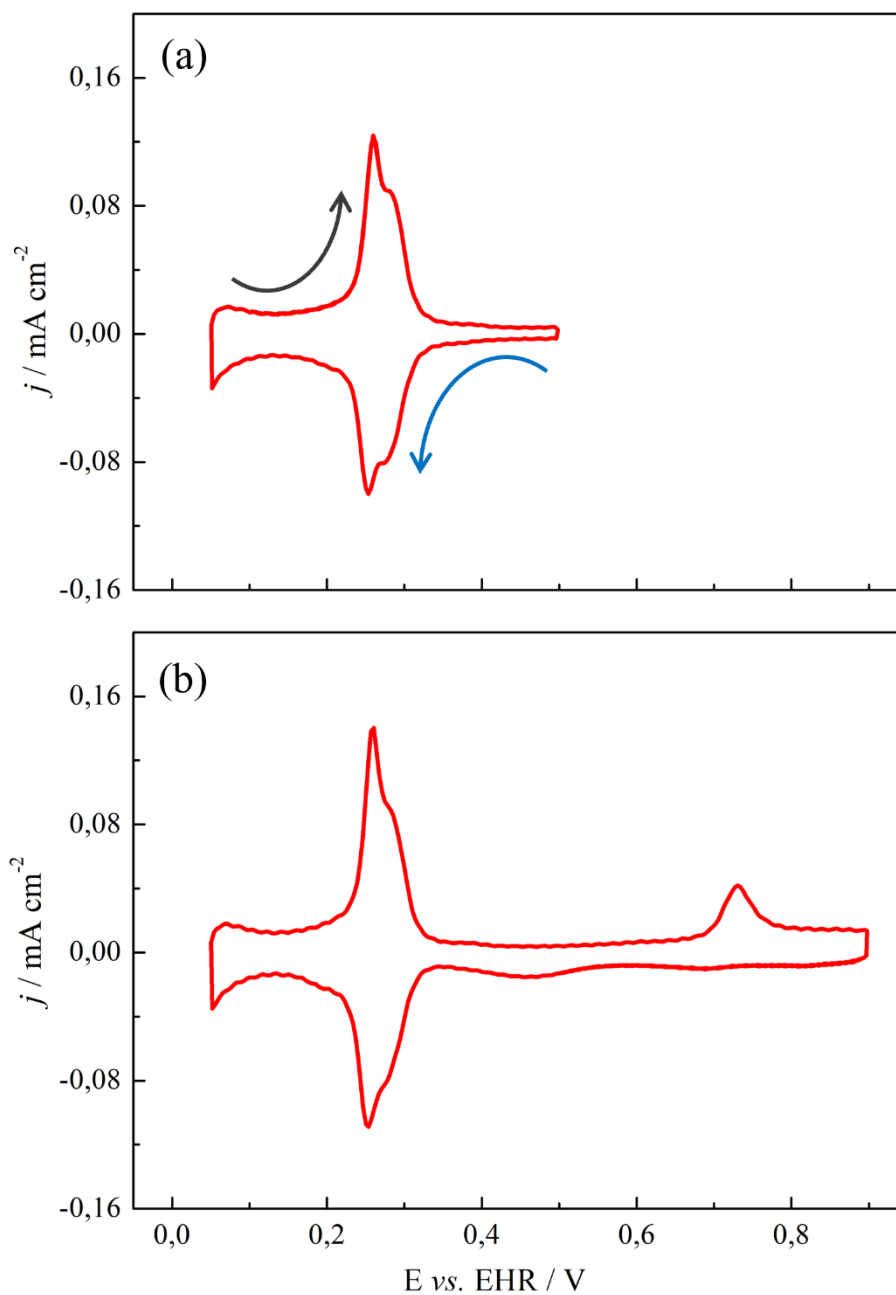
Quando o potencial máximo (E_{\max}) é expandido para 1,20 V (Figura 4.1) há o surgimento de uma quarta região no voltamograma, com um processo de oxidação entre 0,90 e 1,20 V. A densidade de corrente vista é referente a formação de óxidos de Pt (II), como descrito na Equação 8. Ao contrário das três regiões descritas acima, a simetria do perfil voltamétrico é perdida nesta região, sendo que os óxidos formados são reduzidos em potenciais menores que os necessários para oxidação, tendo uma leve deformação do pico de redução da Região de Hidróxidos. Isto mostra que este processo é irreversível. Entretanto, excursões de potencial até 1,20 V neste sistema ainda permite que, após a redução dos óxidos, a estrutura superficial do monocristal retorne à condição inicial, sendo o perfil voltamétrico mantido ao longo dos ciclos.

O potencial mínimo fixado em 0,05 V é limitado pela reação de desprendimento de hidrogênio que acontece na platina em $E < 0,00$ V vs. EHR. A corrente obtida neste processo é alta e pode mascarar os processos pseudo-faradaicos e capacitivos, além de formar H_2 que será oxidado em potenciais superiores a 0,00 V. O limite superior, como já comentado, está limitado pela formação de óxidos superiores e surgimento de defeitos irreversíveis na estrutura do monocristal, este valor limite é de 1,20 V para a Pt(111) nas condições experimentais descritas na Figura 4.1.

A Figura 4.2, mostra voltamogramas cíclicos nas mesmas condições da Figura 4.1, mas para a Pt(110) na região de potencial de 0,05 V e 0,50 V ou 0,90 V. Em ambos os casos, há apenas uma região contendo um par de picos simétricos. Acredita-se que nesta região estejam ocorrendo dois processos simultaneamente, a adsorção/dessorção de hidrogênio e a adsorção/dessorção de hidroxila (Equação 6 e Equação 7). A região de hidrogênio se inicia já no

potencial de 0,05V, seguindo até cerca de 0,30 V, enquanto a formação de Pt-OH acontece a partir de 0,25 V terminando junto com a anterior. A partir desse potencial, se tem apenas a corrente referente ao processo capacitivo desde que o potencial não exceda 0,60 V.

Figura 4.2. Voltamogramas cíclicos para a Pt(110) à 50 mV s^{-1} em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com janela de potencial de 0,05V a (a) 0,5 V e (b) 0,9 V.



Quando há excursões de potencial até 0,90 V há o surgimento de um novo pico de oxidação em 0,75V, referente à oxidação da superfície e formação de óxidos de platina (Equação 8). Assim como na Pt(111) é possível notar que os processos de formação de Pt-H e Pt-OH, são reversíveis, enquanto a formação de PtO já apresenta um caráter de irreversibilidade. Na verdade, a redução desses óxidos formados acontece apenas em potenciais mais baixos, na região da dupla camada, onde é possível ver uma leve ondulação na corrente no sentido negativo próximo de 0,45V.³⁵

É possível notar que, apesar dos dois sistemas possuírem os mesmos parâmetros (mesmo metal, mesmo eletrólito, mesmos processos etc.) os voltamogramas são bem diferentes entre si. Isto é explicado pelo fato de que a estrutura de cada monocristal é diferente, como já discutido anteriormente. Portanto, cada espécie interagirá com a superfície de maneira diferente com energias diferentes. Com isso é possível prever que as moléculas orgânicas também sofrerão este efeito.³⁵

4.2. Oxidação de Glicose Em Pt

Uma vez que as medidas iniciais com os monocristais de platina foram realizadas e viu-se que estes condiziam com o encontrado na literatura (boa limpeza do sistema, estrutura com ausência ou presença de poucos defeitos), pôde-se dar início às medidas com os derivados da biomassa, começando com a glicose.

4.2.1. Estudo da Concentração

O primeiro estudo discutido neste trabalho é sobre o efeito da concentração da glicose e suas interações com os monocristais. Para isto foram escolhidas quatro concentrações diferentes: 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} mol L⁻¹ e estudadas pela técnica de voltametria cíclica nas mesmas condições que em eletrólito de suporte.

Em concentrações menores (Figura 4.3.a) o perfil voltamétrico da Pt(111) na presença de glicose é similar àquele obtido apenas em eletrólito de suporte. No primeiro ciclo voltamétrico é possível observar que há um aumento pequeno na corrente de oxidação a partir de $\sim 0,2$ V. Quando o potencial está na região da formação de Pt-OH, o pico de oxidação da glicose coincide (diferença de 20 mV) com aquele na ausência do analito, embora as correntes de picos sejam superiores, tendo um aumento de quase 300%. O declínio de corrente observado em altos potenciais ocorre devido a inibição da superfície pela formação dos óxidos e, uma vez que no sentido decrescente de potencial há a redução destes óxidos, há a reativação da superfície, podendo ser observada uma corrente de oxidação até 0,80 V. Abaixo disso, há uma corrente de redução, embora ela seja menor do que aquela vista para o eletrólito de suporte. Isto acontece, pois, a voltametria não é uma técnica seletiva, mas sim capaz de detectar todos os processos no qual há transferência de elétron. Portanto, a corrente vista no voltamograma é a somatória de todos os processos de oxidação e redução que estão acontecendo na interface eletrodo/solução. Desta forma, pode-se inferir que o decréscimo na corrente de redução em relação àquele visto na ausência de glicose é referente a somatória da corrente de oxidação do orgânico e de redução das espécies de platina. Em potenciais menores que 0,60 V os voltamogramas coincidem.

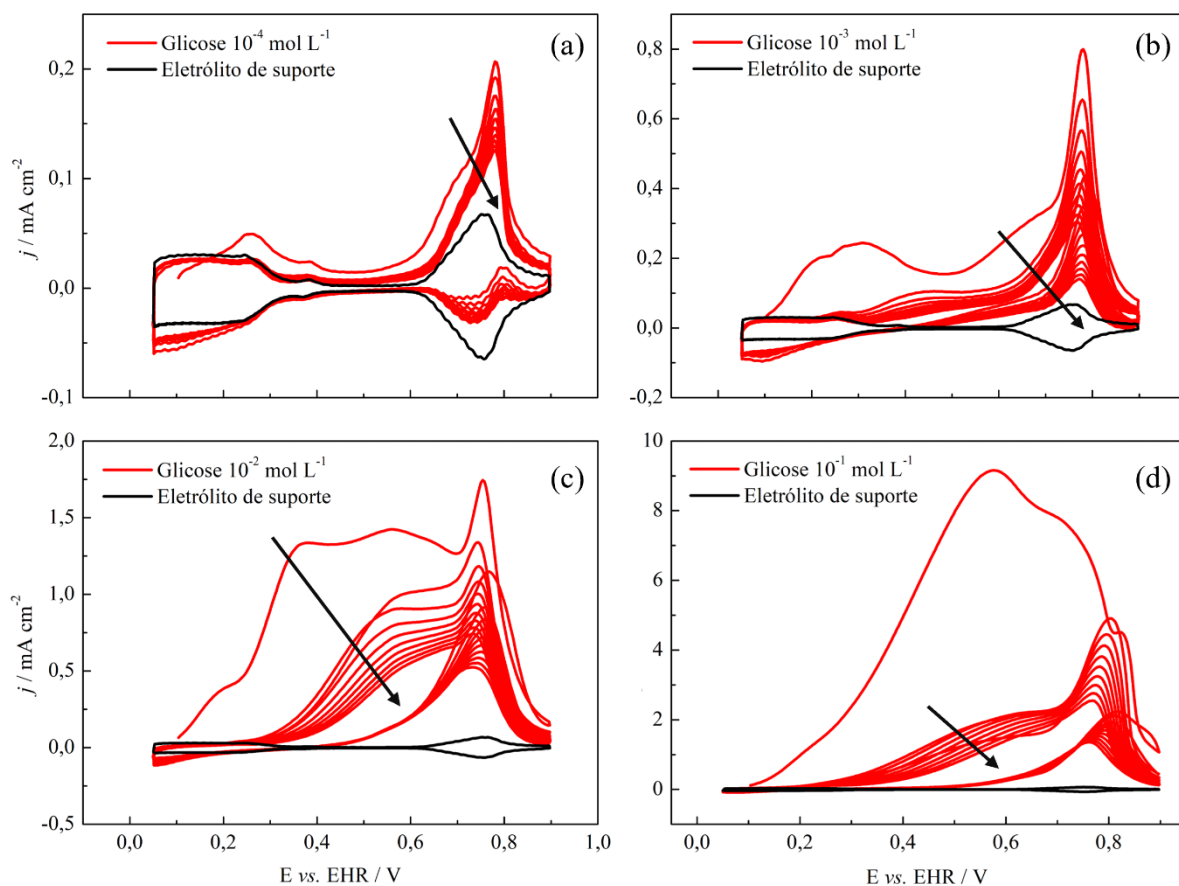
A partir do segundo ciclo, a corrente de oxidação da glicose só pode ser vista em potenciais maiores que 0,50 V, sendo as correntes de oxidação na região entre 0,05 e 0,50 V similares às observadas no sistema na ausência de glicose. Além disso, há um decréscimo na corrente de um ciclo para o outro, padrão que se segue ao longo dos dez ciclos realizados (seta cinza). Isto ocorre, pois, há um envenenamento da superfície ao longo do tempo, possivelmente devido aos adsorbatos orgânicos que possuem uma forte interação com a platina. Também é possível observar que a corrente de redução em 0,75V aumenta com os ciclos,

devido à diminuição da contribuição da oxidação de glicose na corrente total vista no voltamograma.

Quando a concentração de glicose é aumentada em dez vezes (Figura 4.3.b) as correntes de oxidação são maiores em toda região de potencial. Nestas condições já não é possível observar a corrente de redução na região de PtOH, mostrando que o processo de oxidação é significativamente superior ao de redução. Nesta concentração a corrente de oxidação do primeiro ciclo também se inicia em potenciais menores que nos demais ciclos, mas, nos ciclos subsequentes, o potencial de *onset* é o mesmo que o da região de hidróxidos. Além disso, a corrente decai ao longo dos ciclos, como destacado pela seta cinza, indicando o envenenamento da superfície.

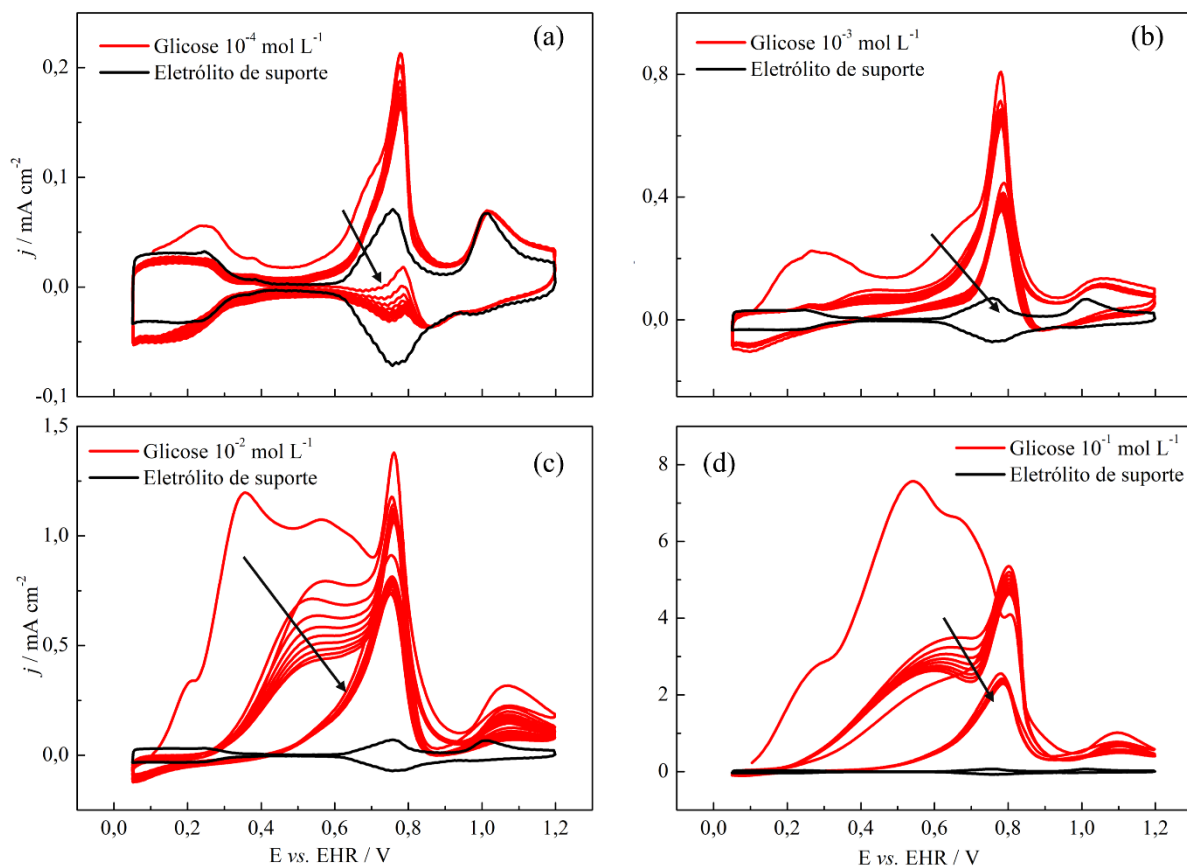
Em concentrações maiores (Figura 4.3.c e Figura 4.3.d) é possível notar que um segundo processo começa a acontecer já na região da dupla camada, embora as correntes sejam inferiores às daquelas na região de Pt-OH. Faverge *et al.*⁸ postulam que existem duas rotas diferentes para oxidação da glicose, uma em superfícies recobertas com oxigênio – região de hidróxidos – e outra na ausência deste elemento – dupla camada. Desta forma, é possível relacionar essas duas rotas de oxidação aos processos observados nos voltamogramas na região inferior e superior a 0,50 V.

Figura 4.3. Voltamogramas cíclicos para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} até $0,90 \text{ V}$ na presença de (a) 10^{-4} , (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} e (d) $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos.



Quando a região de potencial é expandida para $1,20 \text{ V}$ (Figura 4.4), os mesmos processos descritos anteriormente podem ser vistos, entretanto, o declínio da corrente ao longo dos ciclos não é tão pronunciado, principalmente na região de hidróxidos. Possivelmente os adsorbatos orgânicos formados durante a oxidação da glicose são parcialmente retirados da superfície do eletrodo em potenciais mais altos, liberando os sítios catalíticos para oxidação de novas espécies. Contudo, a rota que ocorre na região da dupla camada continua apresentando alto envenenamento ao longo dos ciclos, reforçando a premissa que este processo faz parte de uma rota de oxidação distinta da que ocorre em potenciais onde há formação de hidróxidos de Pt.

Figura 4.4. Voltamogramas cíclicos para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} até 1,2 V na presença de (a) 10^{-4} , (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} e (d) $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos.

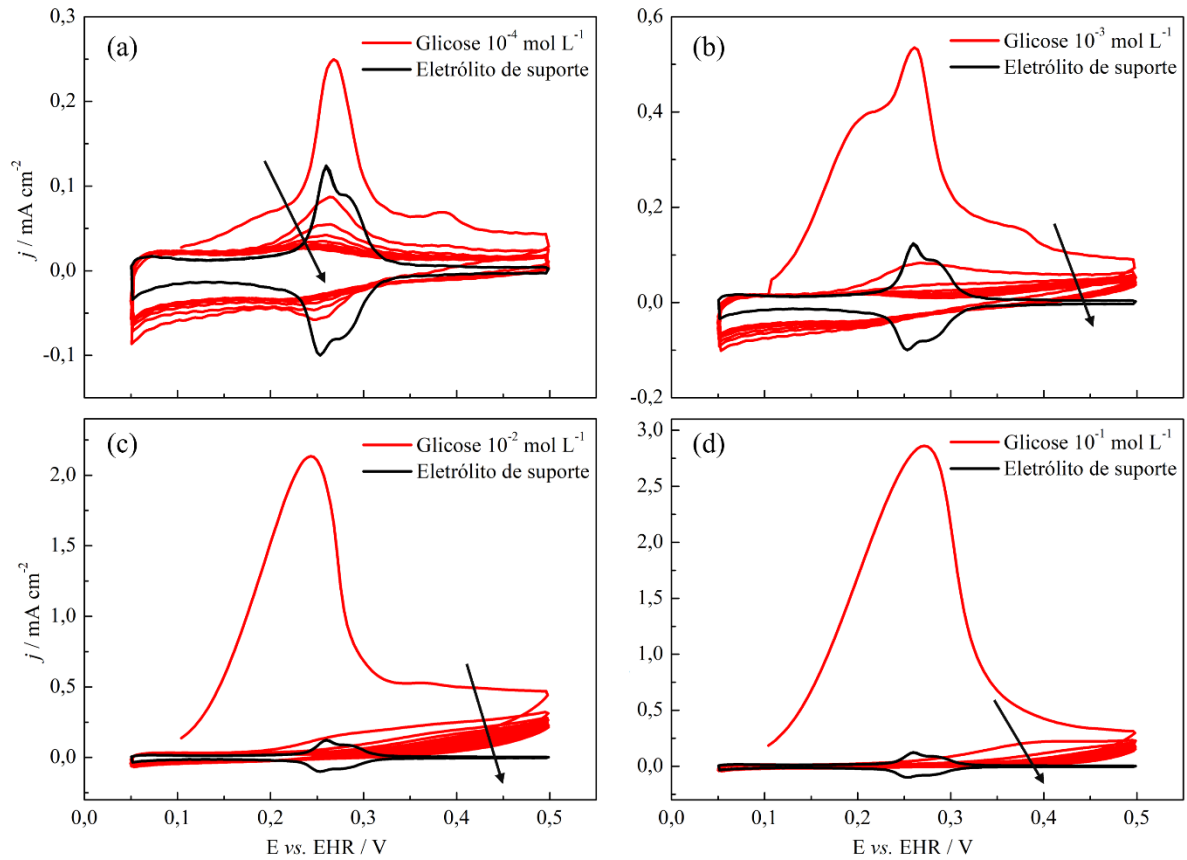


Outro fator que deve ser levado em consideração a partir da análise desses dados é que, apesar da corrente diminuir com os ciclos, ainda é observado processos de oxidação após dez ciclos. Isto ocorre, pois a molécula pode continuar se adsorvendo na superfície de maneiras diferentes nos sítios livres do eletrodo, continuando a se oxidar. Nestas condições pode-se alcançar duas situações em tempos muito longos: após cada ciclo voltamétrico a quantidade de sítios livres diminui, o que leva a inibição total da superfície; ou após uma quantidade limite de sítios serem inibidos, o mecanismo de oxidação da glicose muda e após alguns ciclos, a quantidade de sítios livres torna-se constante.

Na Figura 4.5 e Figura 4.6. tem-se os voltamogramas cíclicos para a Pt(110) na presença de distintas concentrações de glicose para potenciais máximos de 0,50 e 0,90 V, respectivamente.

Em concentrações menores (Figura 4.5.a e Figura 4.6.a) o mesmo efeito visto para a Pt(111) se repete: os voltamogramas são semelhantes àqueles em eletrólito de suporte, embora as correntes de oxidação sejam maiores e há o aparecimento de processos de redução na região de potencial entre 0,25 e 0,10 V com corrente superiores às observadas na ausência de glicose. Neste caso, pode-se inferir que algum adsorbato proveniente da glicose seja reduzido nesta região, ou a presença de adsorbatos na superfície do eletrodo desloque o processo de formação de Pt-H para menores potenciais. O aumento da concentração de glicose não aumenta a intensidade desse processo de redução, colaborando com a premissa que esse processo não se refere à redução da glicose presente em solução.

Figura 4.5. Voltamogramas cíclicos para a Pt(110) a 50 mV s^{-1} até $0,5 \text{ V}$ na presença de (a) 10^{-4} , (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} e (d) $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos.

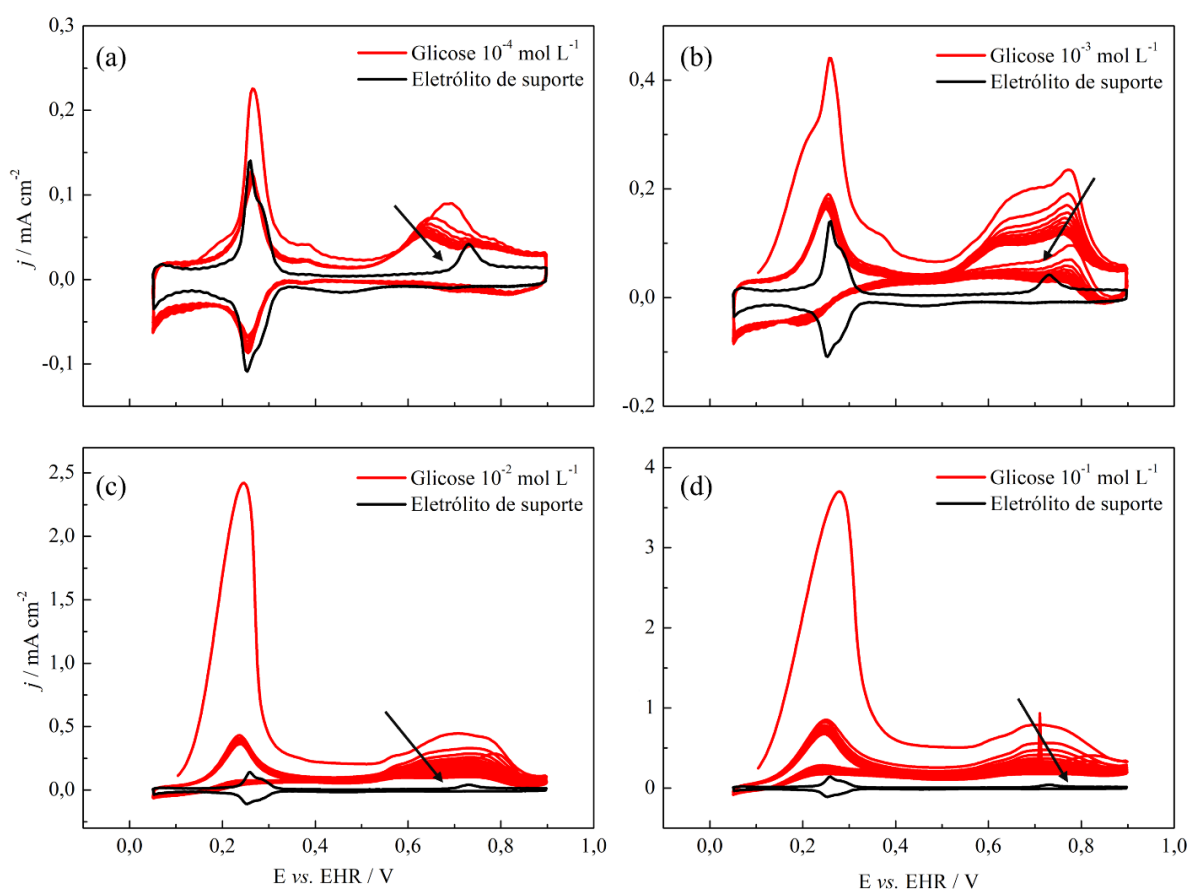


O aumento da concentração em dez vezes para o sistema com potencial máximo de $0,50 \text{ V}$ (Figura 4.5.b), produz um aumento da corrente no primeiro ciclo, no sentido crescente de potencial, entretanto também há um envenenamento acentuado logo nos primeiros ciclos, com alto decréscimo da corrente do segundo para o terceiro ciclo, enquanto no décimo a corrente é quase desprezível. Em concentrações maiores (Figura 4.5.c e Figura 4.5.d) até $0,50 \text{ V}$, há um envenenamento quase completo da superfície, e a corrente aumenta pouco quando se multiplica a concentração por dez, indicando a saturação da superfície com os adsorbatos orgânicos.

Quando se tem excursões até potenciais maiores (Figura 4.6.a) é possível observar um segundo processo de oxidação, irreversível na região de PtO. Em

baixas concentrações de glicose nota-se que o início da segunda região de oxidação inicia-se em potenciais mais baixos que o surgimento do pico de oxidação da Pt(110) centrado em 0,73 V e nestas condições também não é observado o processo de oxidação nesta região quando a varredura de potencial está no sentido decrescente.

Figura 4.6. Voltamogramas cíclicos para a Pt(110) a 50 mV s^{-1} até 0,9V na presença de (a) 10^{-4} , (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} e (d) $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos.



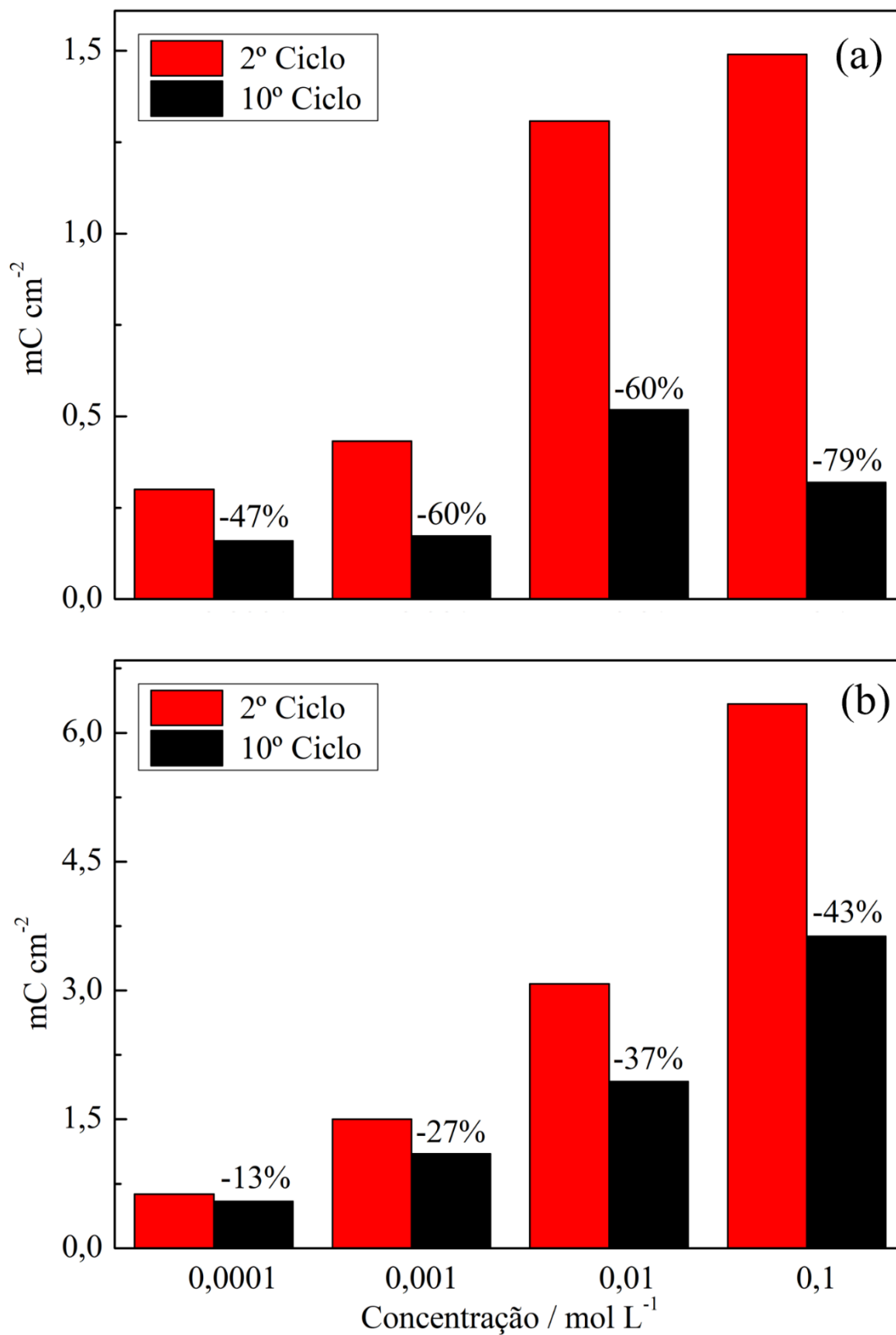
O aumento da concentração de glicose para $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ leva ao aumento das correntes, principalmente na segunda região de oxidação. Em potenciais mais baixos, são observadas altas correntes no primeiro ciclo, mas a partir do segundo ciclo as correntes se tornam próximas às observadas na ausência da glicose. Importante salientar que, ao contrário do que ocorre quando $E_{\text{max}} = 0,50 \text{ V}$, apesar

da corrente cair do primeiro para o segundo ciclo, ela não vai a zero e o perfil voltamétrico se torna estável na região entre 0,05 e 0,50 V. Na região de potencial entre 0,50 e 0,90 V a corrente apresenta decaimento ao longo dos ciclos, e ao contrário do sistema contendo 10^{-4} mol L⁻¹ de glicose, observa-se claramente corrente de oxidação na varredura no sentido decrescente de potencial com um padrão similar ao observado na varredura no sentido crescente. Este tipo de comportamento é relacionado a processo na interface onde há baixo acúmulo de intermediários, sendo o processo ditado pelo potencial do eletrodo e a quantidade de espécies oxigenadas na superfície.

Aumentando a concentração para 10^{-2} e 10^{-1} mol L⁻¹ e mantendo $E_{\max} = 0,9$ V Figura 4.6..c e Figura 4.6.d, respectivamente, as duas regiões de oxidação tornam-se bem definidas, sendo que o primeiro pico (região entre 0,05 e 0,50 V) é estável após o segundo ciclo e com baixa corrente no sentido decrescente de potencial e o processo que ocorre em altos potenciais é inibido ao longo dos ciclos tanto no sentido crescente quanto decrescente de potencial.

A partir desses dados é possível calcular qual o decréscimo do segundo para o décimo ciclo. Por possuir o perfil e a corrente mais distantes dos demais, o primeiro ciclo não foi considerado nesta análise. A carga é referente à varredura no sentido crescente de potencial. A Figura 4.7 mostra as cargas obtidas por meio da integração da corrente na região de potencial de 0,05 à E_{\max} para o sistema Pt(110)/glicose, sendo que as barras em vermelho e preto representam as cargas do segundo e décimo ciclos, respectivamente.

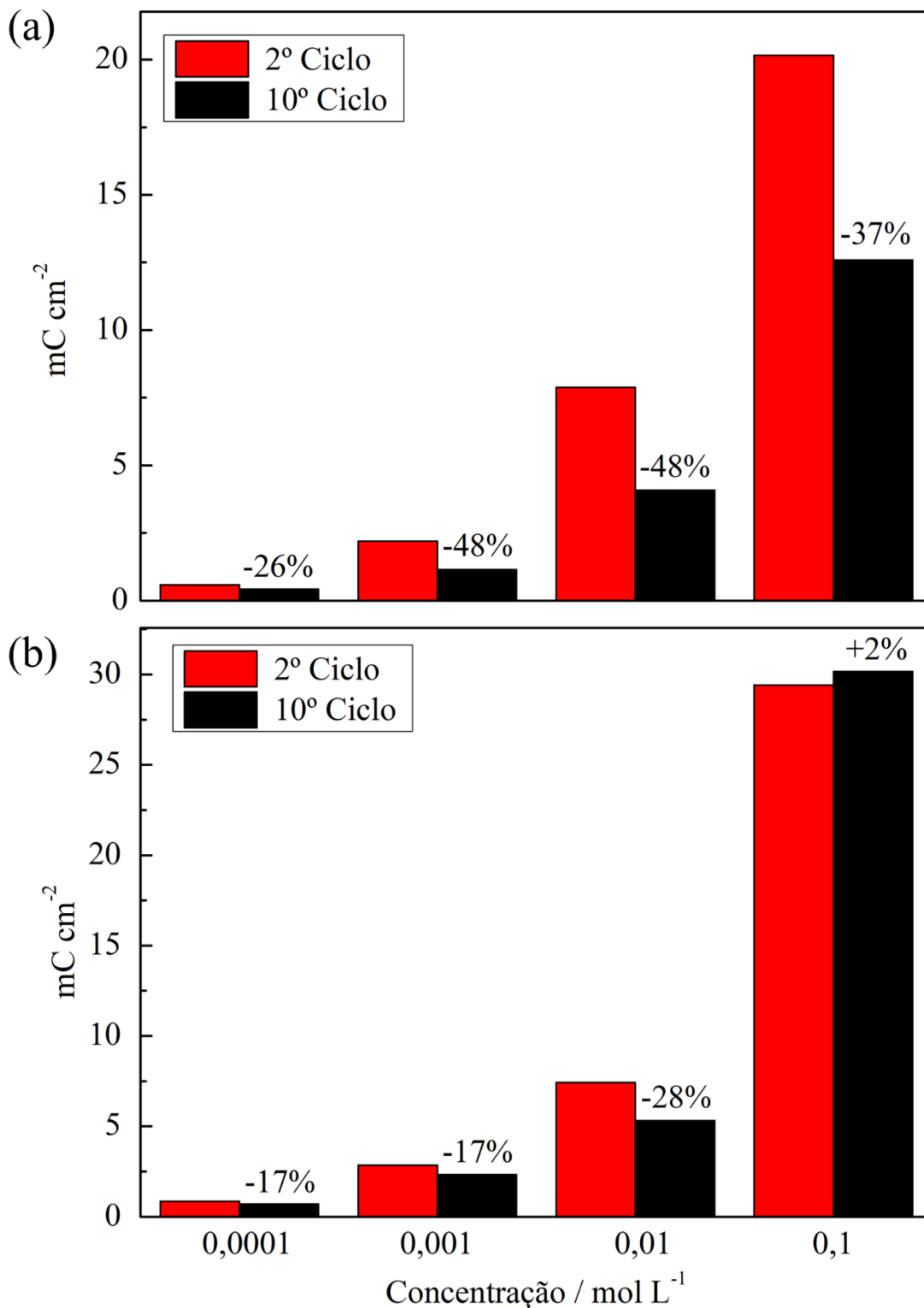
Figura 4.7. Carga do segundo e décimo ciclos para a Pt(110) com janela de potencial de 0,05 até (a) 0,5 V e (b) 0,9 V.



Através dessas informações é possível notar que a Pt(110) possui um alto grau de envenenamento da superfície, principalmente na região de potencial menor (Figura 4.7.a), chegando até um decréscimo de 79% para a maior concentração de glicose estudada. Os decréscimos de carga para todas as concentrações de glicose, quando $E_{\max} = 0,50$ V são sempre superiores àqueles vistos em excursões para $E_{\max} = 0,90$ V. Também é possível observar que quando o E_{\max} é 0,90 V (Figura 4.7.b), o decréscimo aumenta com a concentração e pode estar relacionado com os perfis de decaimento da corrente, que provém da inibição dos processos da região de maior potencial.

A Figura 4.8 apresenta os mesmos perfis de carga estudados para o sistema Pt(110)/glicose, mas agora para o sistema Pt(111)/glicose onde é possível observar que também há o decaimento da carga em potenciais menores (Figura 4.8.a), porém em potenciais maiores (Figura 4.8.b) esse decréscimo é inferior a todas as outras condições. Ainda é possível notar que para a maior concentração, a carga permanece constante. Desta forma, a Pt(111) quando submetida a ciclos de potencial até 0,90 V apresenta comportamento similar à Pt(110), no mesmo E_{\max} , em relação à inibição das cargas, entretanto a Pt(111) apresenta carga 3 vezes maior para oxidação da glicose que a Pt(110). Os ciclos a maiores valores de potencial provêm uma maior estabilidade para os ciclos voltamétricos, como por ser observado por meio dos baixos decaimentos observados no sistema Pt(111)/glicose com $E_{\max} = 1,20$ V. Tal condição experimental não pode ser reproduzida para Pt(110) uma vez que neste potencial as interações da superfície com o eletrólito causam modificações irreversíveis na estrutura superficial, modificando a superfície ao longo dos ciclos.

Figura 4.8. Carga do segundo e décimo ciclos para a Pt(111) com janela de potencial de 0,05 até (a) 0,9 V e (b) 1,2 V.

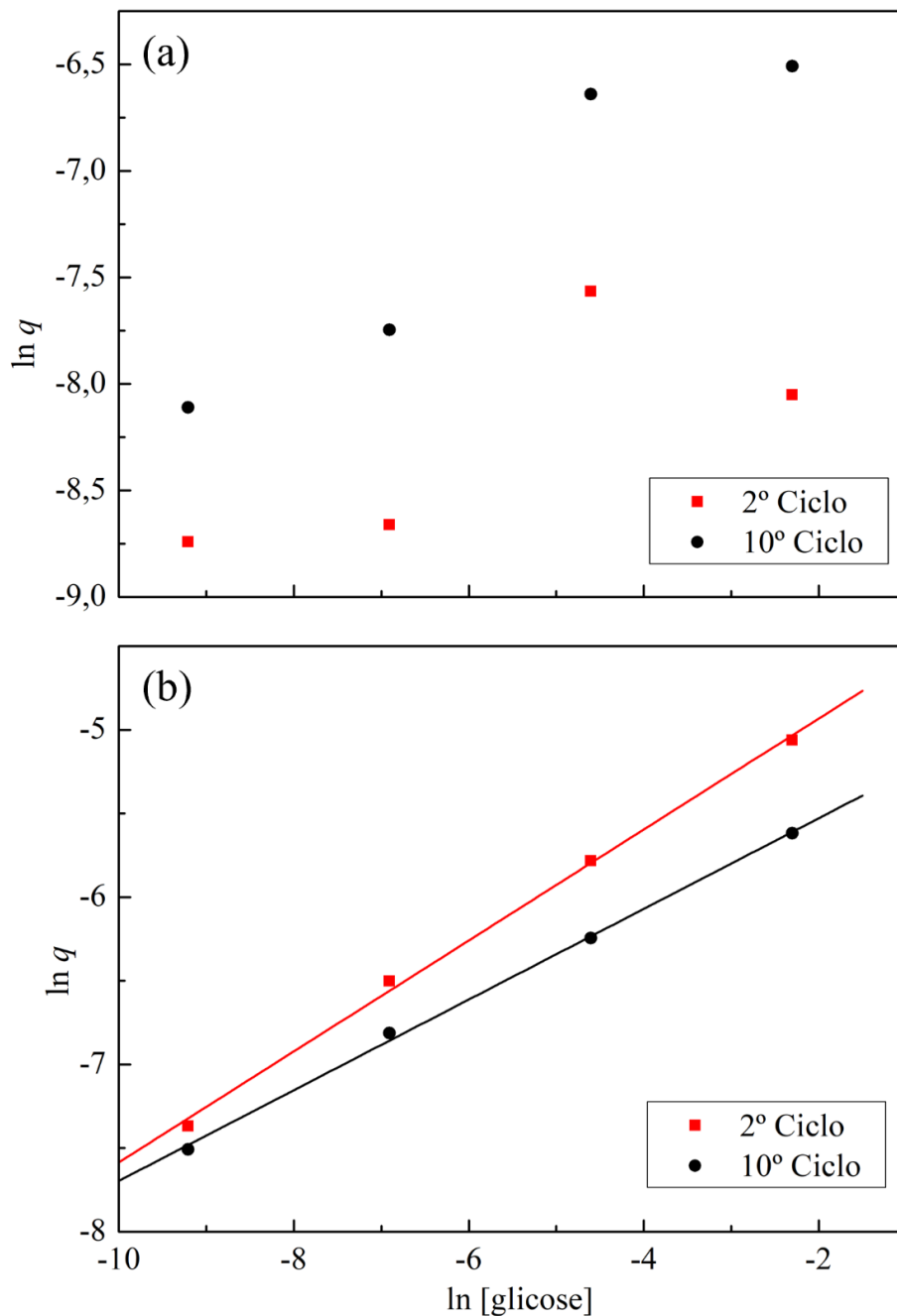


A carga de um processo eletroquímico está relacionada ao número de elétrons trocados na interface ao longo do tempo. No caso da voltametria cíclica,

esse tempo corresponde ao tempo da medida, e a carga pode ser aferida por meio da integral da corrente em função do potencial, que é dependente do tempo, ou seja, $i \rightarrow i(E)$ e $E \rightarrow E(t)$, logo $i \rightarrow i(t)$. A corrente que flui pela interface pode ser relacionada com a velocidade das reações. Para uma análise semiquantitativa do efeito da concentração de glicose no sistema Pt(*hkl*)/glicose considerou-se que a carga acumulada em um ciclo voltamétrico (apenas o sentido crescente de potencial) é proporcional à velocidade da reação e com isso construiu-se gráficos do logaritmo da carga em função do logaritmo da concentração da glicose em analogia às medidas de ordem de reação. Rigorosamente, os valores obtidos não correspondem à (pseudo)ordem da reação, uma vez que esta depende do mecanismo, e, como já mencionado é provável que distintas rotas reacionais estejam ocorrendo de acordo o potencial, entretanto, este valor pode ser interpretado como a dependência da carga com a concentração.³⁶

Para a Pt(110) (Figura 4.9) têm-se que, quando restrito à um potencial mais baixo ($E_{\max} = 0,50$ V), não há uma linearidade no sistema, provavelmente porque nesta região, o comportamento da carga é ditado pelos intermediários adsorvido na superfície e não por meio da concentração da glicose em solução. Porém, quando há excursões para $E_{\max} = 0,90$ V, tanto o segundo quanto o décimo ciclo apresentam uma linearidade. Sendo assim, a partir da equação da reta foi possível encontrar os seguintes valores como pseudo-ordem de reação: $n_{c2} = 0,33$ para o segundo ciclo e $n_{c10} = 0,27$ para o décimo ciclo.

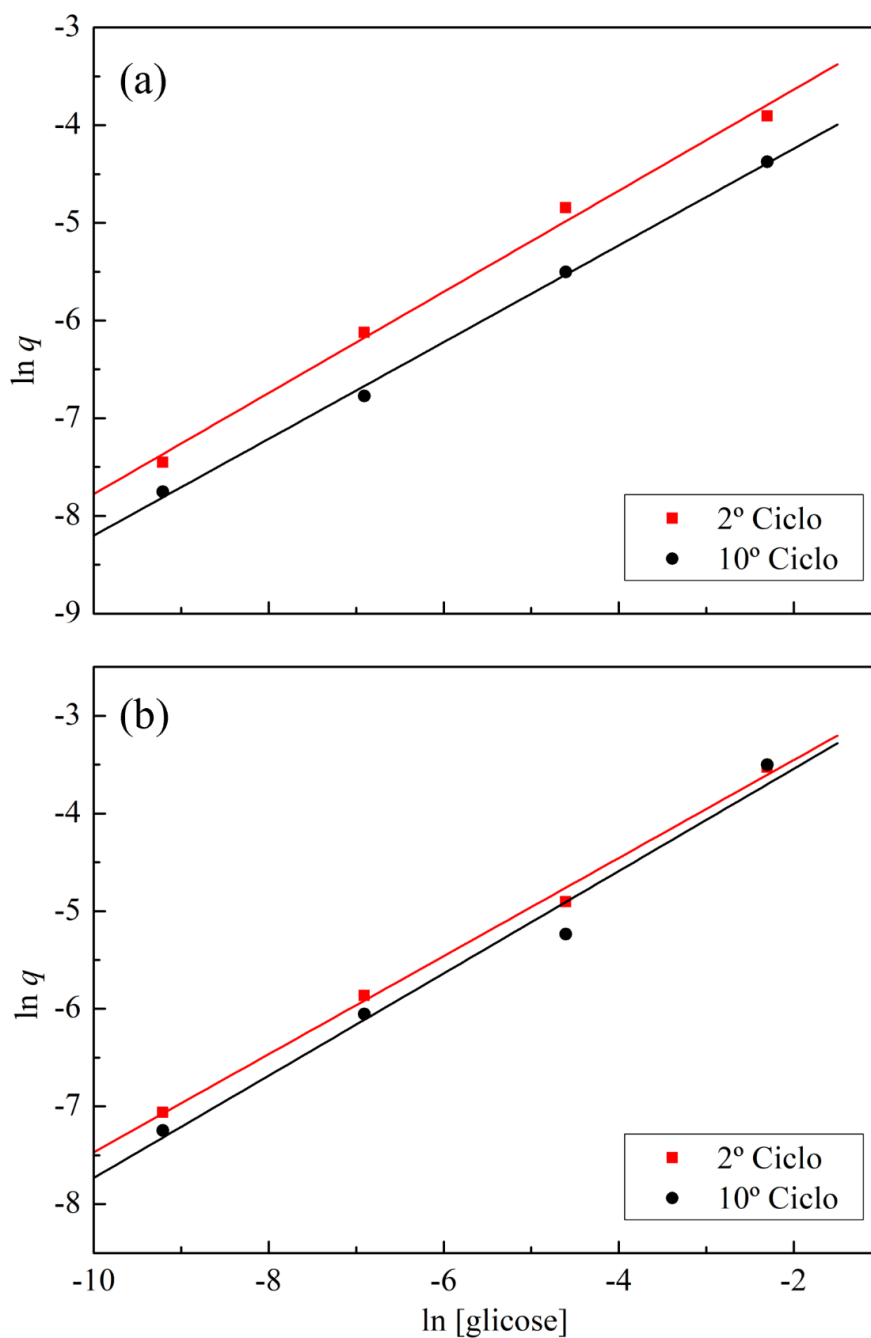
Figura 4.9. Gráficos do logaritmo da carga em função do logaritmo da concentração de glicose para a Pt(110) com janela de potencial de 0,05 até (a) 0,5V e (b) 0,9V.



Na Figura 4.10, o mesmo procedimento realizado na Figura 4.9 para Pt(110) é repetido para Pt(111). Neste caso, é possível observar que há linearidade da relação $\ln q$ vs. $\ln [\text{glicose}]$ para os sistemas nos dois potenciais máximos

estudados (0,90 e 1,20 V), o que resulta nas pseudo-ordens de reação $n_{c2}=0,52$ e $n_{c10}=0,49$ quando $E_{\max} = 0,90$ V e $n_{c2}= 0,50$ e $n_{c10}= 0,52$.

Figura 4.10. Gráficos do logaritmo da carga em função do logaritmo da concentração de glicose para a Pt(111) com janela de potencial de 0,05 até (a) 0,9 V e (b) 1,2 V.



É importante salientar que mesmo que os valores de n encontrados fossem referentes às pseudo-ordens de reação a interpretação cinética para um sistema eletroquímico é complexa, pois outros parâmetros influenciam à reação (número de sítios catalíticos, concentração de OH^- na superfície, recobrimento da superfície por outras espécies e suas influências em sítios adjacentes) e estes parâmetros não foram variados nesta análise. Além disso, o fato de as pseudo-ordens serem fracionárias indica que as moléculas sofrem adsorção e ruptura em etapas antes da RDS (*rate determining step*), algo já esperado para processos em superfície. Por fim, comparando os valores de n para os dois eletrodos no potencial $E_{\text{max}} = 0,90 \text{ V}$, conclui-se que o sistema Pt(111)/glicose possui maior dependência com a concentração de glicose que o sistema Pt(110)/glicose.³⁷

4.2.2. Estudo do Potencial de Adsorção

Uma vez observado que o potencial máximo influencia a estabilidade dos voltamogramas cíclicos e que essa estabilidade está provavelmente conectada ao acúmulo ou remoção parcial dos intermediários de reação, estudou-se qual o efeito do potencial de adsorção (E_{ads}) da glicose no eletrodo, ou seja, nos experimentos anteriores foi fixado o potencial de 0,10 V para o contato do eletrodo com a solução. Neste potencial ocorre a competição entre a adsorção da glicose e a formação de Pt-H proveniente da adsorção redutiva de moléculas de água. O adsorbato orgânico formado nestas condições, ou a ausência dele, exercerá forte influência no primeiro ciclo voltamétrico, que como descrito acima, sempre possui maior corrente que os demais. Assim, nesta etapa, estudou-se o efeito do contato do eletrodo de Pt(111) com a solução em vários potenciais e como essa condição inicial modifica os demais ciclos.

Para tanto, fixou-se a concentração de glicose em $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e optou-se por trabalhar apenas com Pt(111) por possibilitar uma maior região de potencial máximo, onde a estabilidade dos ciclos parece ser maior. Os potenciais escolhidos

correspondem às regiões onde na ausência de glicose tem-se a região de hidrogênio (0,10 V), a região da dupla camada (0,35 e 0,60 V), a região de hidróxidos (0,80 e 1,00 V) e a região de óxidos (1,18 V). Manteve-se os potenciais máximos estudados na primeira parte, ou seja, $E_{\text{máx}} = 0,90$ e 1,20 V. As medidas foram realizadas em duplicata e os voltamogramas obtidos se encontram no apêndice. A partir desses dados foi possível calcular a porcentagem do decaimento da carga em função do potencial de adsorção, como mostrado na Figura 4.11.

Figura 4.11. Média da porcentagem do declínio entre o segundo e o décimo ciclo para a Pt(111) com seus respectivos desvios padrões.



Verifica-se que o decaimento da carga do segundo para o décimo ciclo é sempre menor para $E_{\text{máx}} = 1,20$ V do que para $E_{\text{máx}} = 0,90$ V, independentemente do potencial de adsorção da glicose. Nota-se também que não há variação

expressiva dos valores de decaimento nos distintos E_{ads} estudados, indicando que este parâmetro exerce pouca influência após alguns ciclos voltamétricos, provavelmente devido a oxidação dos intermediários adsorvidos quando o potencial é maior que 0,90 V.

Por outro lado, quando E_{max} não excede 0,90 V há um nítido aumento do envenenamento do eletrodo ao longo dos ciclos quando o sistema não está polarizado na região de hidrogênio, uma vez que a porcentagem do decaimento é maior em 0,60 e 0,80 V. Interessante enfatizar que a condição de polarização do eletrodo reflete no comportamento do decaimento da corrente aferida no décimo ciclo, o que pode indicar que os primeiros adsorbatos da glicose não são retirados da superfície se o potencial máximo não exceder 0,90 V. Pode-se também interpretar essa variação por meio da competição por sítios de adsorção, uma vez que na ausência de espécies orgânicas, átomos de hidrogênio podem recobrir até $2/3$ da superfície de Pt(111).³⁴ Por analogia, a carga do processo de adsorção e dessorção de OH, Pt-OH, deve recobrir uma igual quantidade de átomos da superfície, entretanto essa espécie tem a possibilidade de reação com espécies orgânicas em solução, por exemplo, seguindo um mecanismo do tipo Eley-Rideal, o que causa processos faradâicos durante a formação da interface eletrodosolução. Adicionalmente, o efeito da presença dos dipolos causados por uma superfície recoberta por Pt-H é distinto dos causados por uma superfície recoberta por Pt-OH o que pode modificar a forma com que a glicose interage com a superfície no momento da adsorção.

Como conclusão, o efeito do E_{ads} é evidente em condições de $E_{max} < 0,90$ V e os maiores decaimento são observados quando o eletrodo é polarizado em 0,60 V, que corresponde ao início da formação de Pt-OH em Pt(111).

4.3. Oxidação de 5-Hidroxiacetilfurfural em Pt

4.3.1. Estudo da Concentração

Os estudos da interação da glicose com a Pt(*hkl*) trouxeram informações importantes sobre a perda de atividades dessas superfícies ao longo dos ciclos voltamétricos. De posse desses resultados, estuda-se nessa seção uma molécula mais complexa, o 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF) que, segundo a literatura, tem uma maior capacidade de interação com superfícies metálicas.³¹ As condições utilizadas foram similares às do estudo de concentração para a glicose, *i.e.* potencial de adsorção igual 0,10 V, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, Pt(111) e Pt(110) e quatro concentrações diferentes (10⁻⁶, 10⁻⁵, 10⁻⁴ e 10⁻³ mol L⁻¹) que, neste caso, foram inferiores às utilizadas para a glicose.

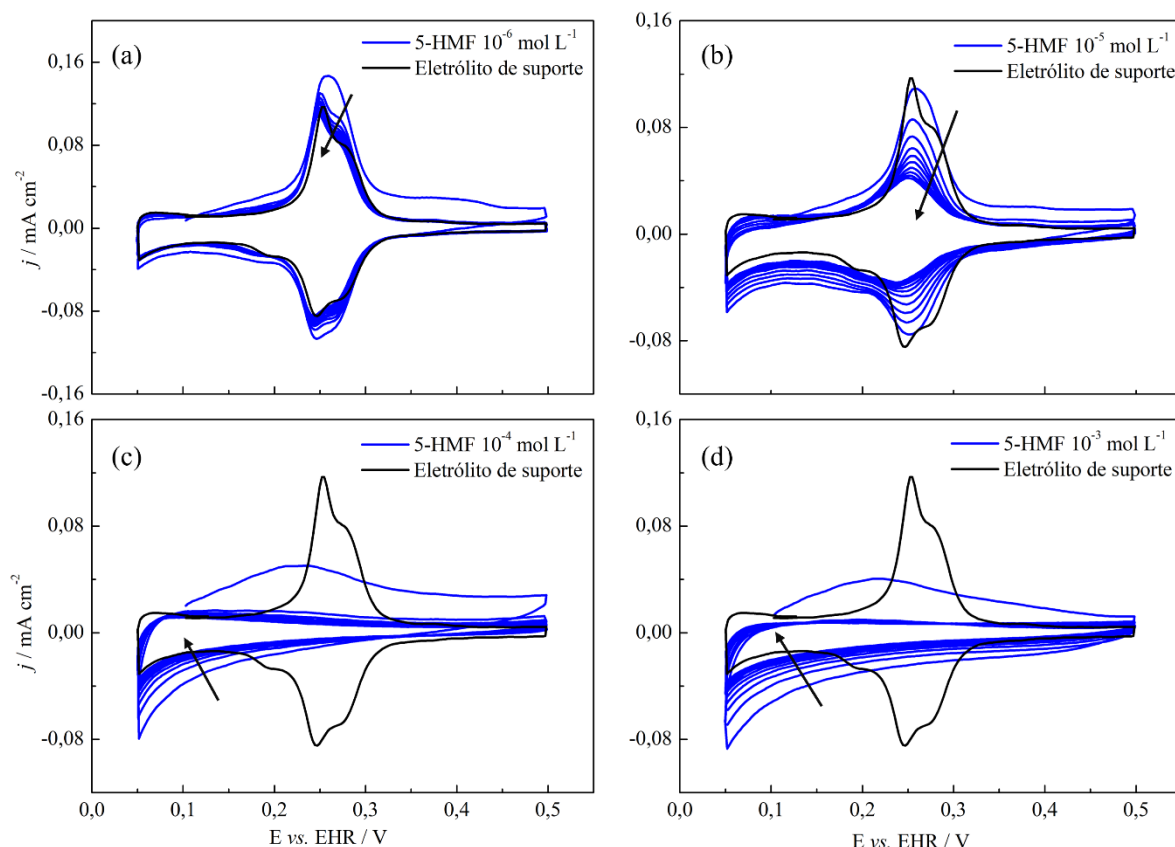
A Figura 4.12 apresenta os voltamogramas para o sistema Pt(110)/5-HMF, enquanto a Figura 4.13 o sistema Pt(111)/5-HMF.

É possível observar que, para ambos os eletrodos, a menor concentração não apresenta diferenças nos voltamogramas quando comparados com aqueles apenas em eletrólito de suporte. Na verdade, as curvas se sobrepõem, mostrando que nesta concentração não há corrente significativa de oxidação ou redução do 5-HMF.

Quando a concentração é aumentada em dez vezes (Figura 4.12.b Figura 4.13.b), nota-se um aumento da corrente em potenciais na região de Pt-OH. Nota-se também que há o surgimento de uma corrente de redução para ambos os eletrodos em potenciais menores que 0,20 V. Na Figura 4.13.b pode se observar que um processo oxidativo continua a ocorrer no sentido decrescente de varredura, uma vez que o pico catódico referente a adsorção de hidrogênio e dessorção de hidroxilas diminui de tamanho na presença de 5-HMF e ao longo dos ciclos, indicando envenenamento da superfície. Além disso é possível

observar o surgimento de uma corrente de redução em potenciais menores que 0,20 V.

Figura 4.12. Voltamograma cíclico para a Pt(110) a 50 mV s^{-1} na presença de (a) 10^{-4} , (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} e (d) $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de 5-HMF. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos.



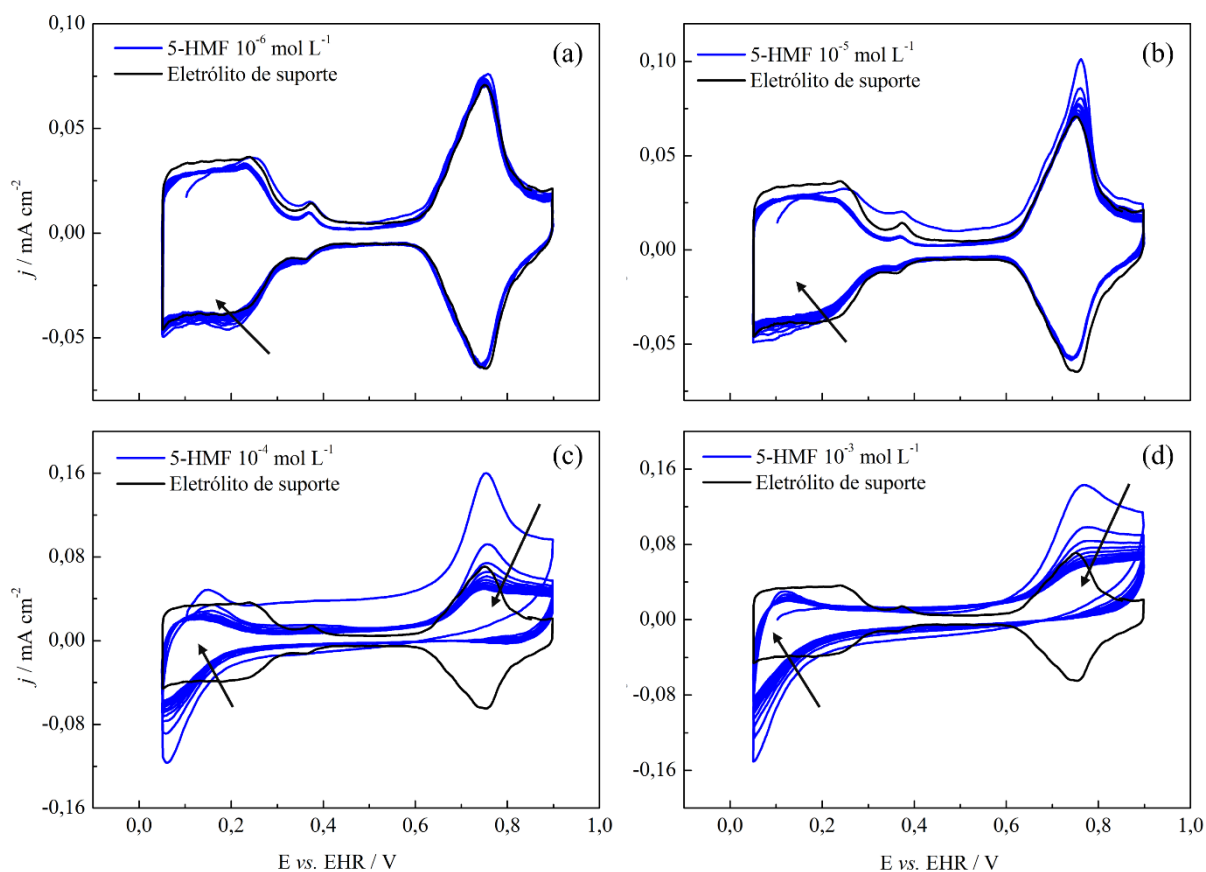
Para os sistemas com as duas concentrações maiores de 5-HMF mostrado na Figura 4.12.c e Figura 4.13.d (10^{-4} e $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) não há mudanças significativas para a reação ocorrendo sobre Pt(110). A intensidade da densidade de corrente anódica obtida nos ciclos voltamétricos é inferior àquela em eletrólito de suporte, indicando um alto grau de envenenamento, desde o primeiro ciclo. As correntes observadas no décimo ciclo são similares às correntes obtidas em região de processos puramente capacitivos, indicando apenas o processo de carga da dupla camada elétrica. Durante a varredura no sentido decrescente de potencial,

há um aumento na corrente catódica na região de potencial inferior a 0,20 V, como também observado para menores concentrações de 5-HMF.

Para a Pt(111) nas duas concentrações mais altas de 5-HMF, apesar de também apresentarem uma forte inibição da corrente ao longo dos ciclos, o processo é distinto do observado para Pt(110). A região de potenciais abaixo de 0,60 V apresenta correntes na presença de 5-HMF que são inferiores às observadas quando há apenas eletrólito de suporte, porém ainda é possível observar parcialmente os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio e na região de Pt-OH, onde a inibição por 5-HMF é menos pronunciada, mas as correntes de oxidação ainda são da mesma ordem de grandeza das observadas na ausência da espécie orgânica. Em potenciais entre 0,80 e 0,90 V há um processo de oxidação irreversível de pequena intensidade, provavelmente do 5-HMF sobre Pt-OH, mas o aumento da concentração de 5-HMF exerce pouca influência sobre o processo, como pode ser concluído por meio da comparação dos planos (c) e (d).

Embora não haja um aumento na corrente oxidativa quando a concentração aumenta de 10^{-4} e 10^{-3} mol L⁻¹ (Figura 4.13.c e Figura 4.13.d), a corrente de redução sofre um aumento significativo, acontecendo até mesmo nos primeiros pontos do sentido crescente de varredura. Uma das possíveis causas para esse comportamento é o deslocamento da camada de Pt-H, que tem seu potencial de início deslocado devido ao envenenamento da superfície e precisa de um maior sobrepotencial para ocorrer. Outro fator é a possível redução do 5-HMF ou de seus produtos de oxidação parcial, uma vez as correntes de redução aumentam com a concentração de 5-HMF enquanto a parte anódica do voltamograma permanece inalterada.

Figura 4.13. Voltamograma cíclico para a Pt(111) as 50 mV s^{-1} na presença de (a) 10^{-4} , (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} e (d) $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de 5-HMF. A seta indica o decréscimo da corrente ao longo dos ciclos.

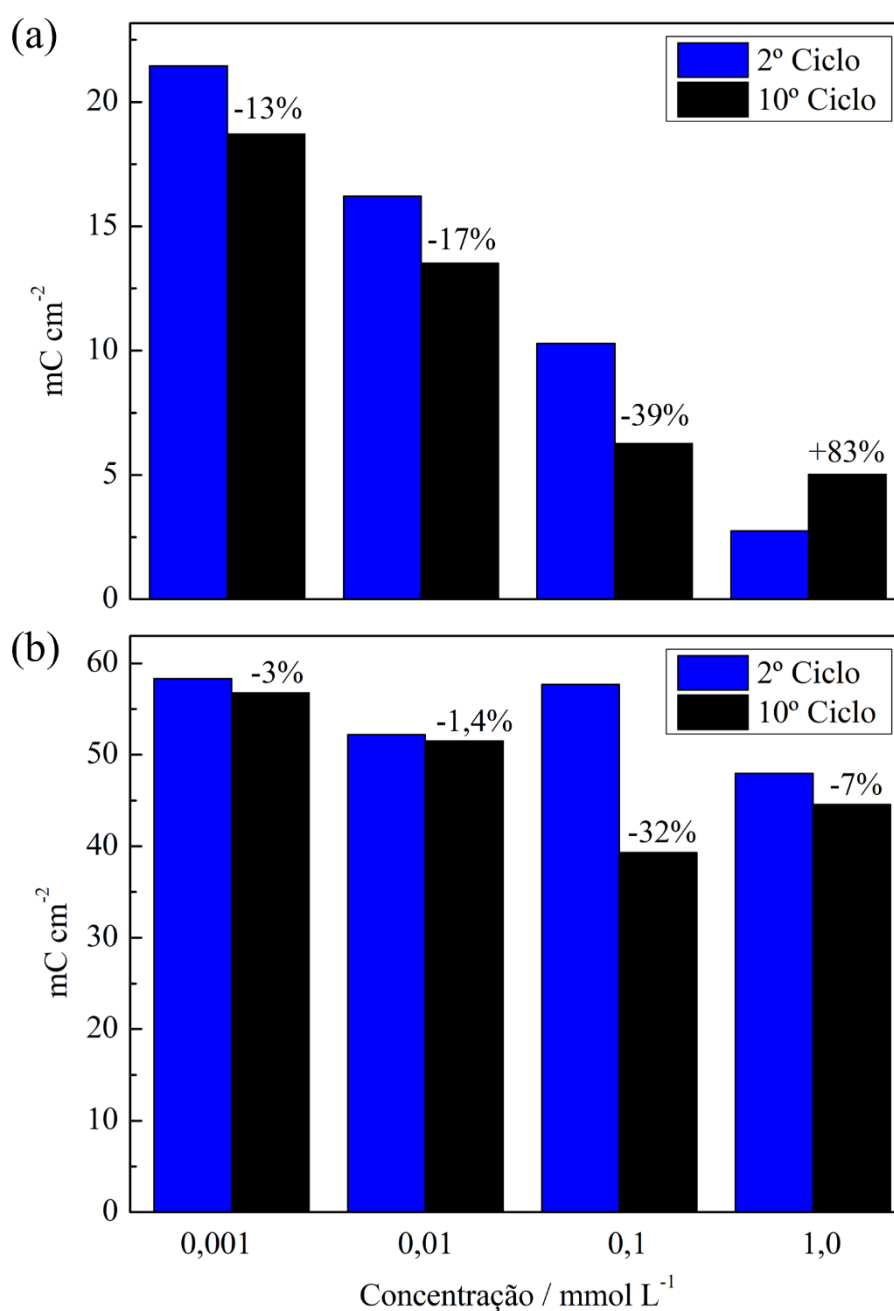


Para entender como este decaimento ocorre, um procedimento análogo àquele realizado para a glicose foi feito, onde a carga do segundo e décimo ciclos foi calculada (apenas no sentido de varredura crescente de potencial) e plotado em função da concentração. Os dados obtidos se encontram na Figura 4.14.

É possível observar que a Pt(110) apresenta um decréscimo na carga com o aumento da concentração, indicando que o envenenamento da superfície depende da concentração do analito. Entretanto, o mesmo não ocorre para a Pt(111), que não apresenta uma tendência.

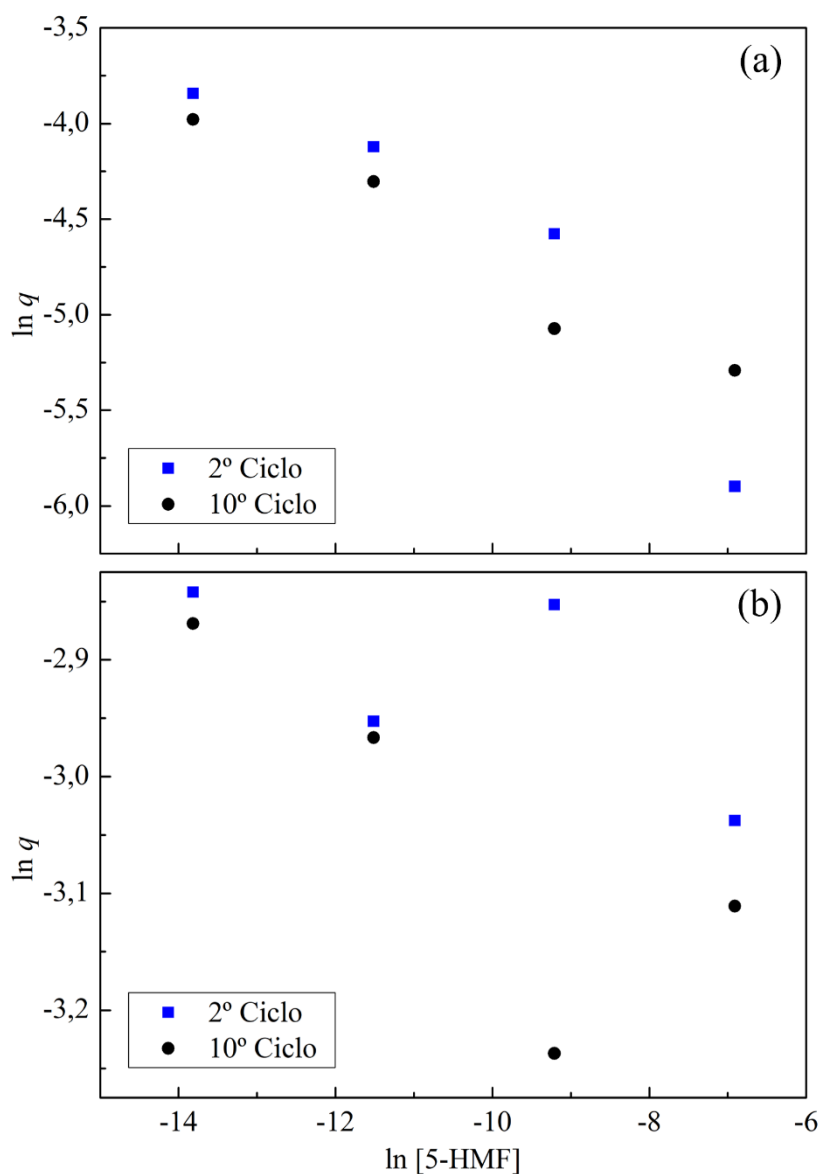
Outro fator que pode ser discutido é o fato da corrente do décimo ciclo da voltametria para a Pt(110) com 5-HMF na concentração de 10^{-3} mol L⁻¹ ser superior ao segundo. Isso é explicado pelo fato de a carga ter sido calculada levando em consideração apenas o sentido positivo de varredura e, como visto anteriormente, um processo de redução (com correntes negativas) estar acontecendo em potenciais mais baixos, subtraindo essa carga do valor final.

Figura 4.14. Carga do segundo e décimo ciclos para (a) Pt(110) e (b) Pt(111).



Por fim, foram feitos os gráficos referentes ao \ln da carga em função do \ln da concentração de 5-HMF, com o intuito de encontrar a pseudo-ordem de reação. Entretanto, como pode ser visto na Figura 4.15 nenhum dos dois eletrodos apresentaram linearidade, impedindo que a ordem seja encontrada. Isto acontece devido ao fato de o processo visto nos voltamogramas ser um envenenamento e não uma reação eletroquímica.³⁷

Figura 4.15. Gráficos do logaritmo da carga em função do logaritmo da concentração de 5-hidroximetilfurfural para (a) Pt(110) e (b) Pt(111)



4.4. Fotocatálise em BiVO₄

Uma vez observado o alto envenenamento da superfície da Pt ao longo dos ciclos voltamétricos, foi inferida a possibilidade de adição de uma segunda fonte de energia como forma de limpeza do sistema ao longo das medidas, neste caso, a energia solar. Para isso, faz-se necessário o uso de um fotoanodo.

Como discutido na introdução, Shaddad *et al.* demonstraram que fotocatalisadores de BiVO₄ modificados com Mo e Zr apresentam boas atividades para a oxidação da água. De posse dessa informação, elegeu-se esse material para testar a oxidação da glicose e do 5-HMF. Como já discutido anteriormente, a platina apresenta forte interação com moléculas orgânicas, que por um lado faz com que essas moléculas sejam fortemente adsorvidas em sua superfície, o que contribui para o direcionamento do processo de oxidação de intermediários de oxidação, mas, por outro lado causa envenenamento da superfície quando esses intermediários não podem ser oxidados. Desta forma, neste trabalho, foi estudado o acoplamento dos sistemas foto e eletroquímicos, com o objetivo de promover a oxidação dos intermediários orgânicos fortemente adsorvidos à Pt.

4.4.1. Caracterização do semicondutor

Uma vez que os fotoanodos foram sintetizados, pôde-se dar início as caracterizações do mesmo, com o intuito de verificar sua qualidade e o sucesso da síntese.

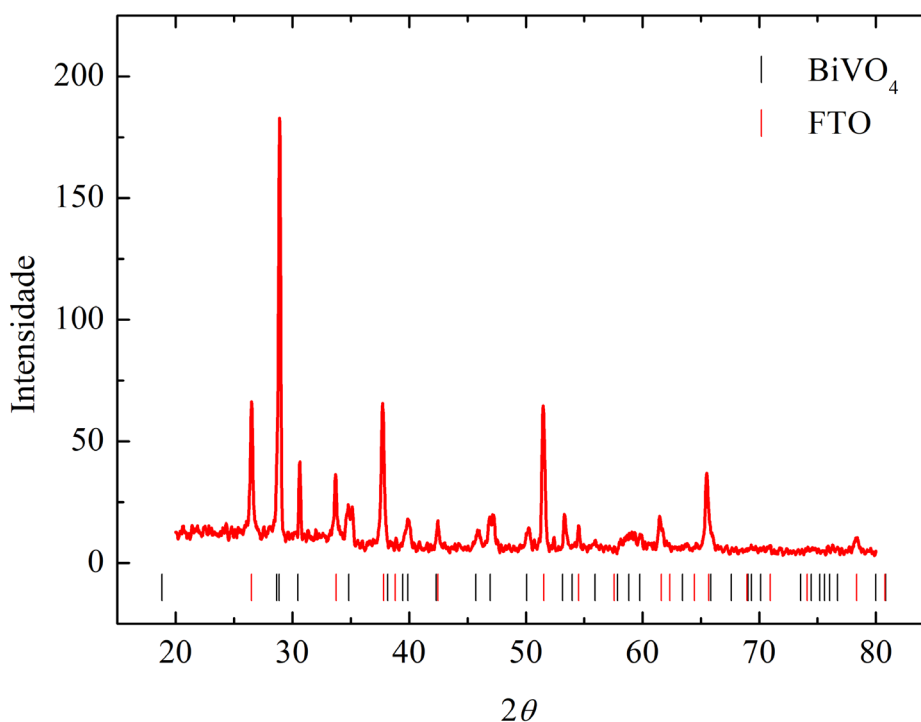
4.4.1.1. Difração de Raios X

A técnica de difração de Raios X é conhecida por dar informações qualitativas sobre o material analisado, uma vez que cada material possui um difratograma único e específico. Sendo assim, caso haja uma concordância entre

os difratogramas do material analisado e o padrão da literatura, tem-se que o material sintetizado possui fases cristalográficas semelhantes.³⁷

A Figura 4.16 mostra o difratograma para os eletrodos de vanadato de bismuto modificados com Zr e Mo. Foi feita uma suavização da curva com o intuito de retirar o ruído de fundo e deixar os picos menores mais evidentes. O difratograma para o eletrodo com platina superficial se encontra no apêndice, entretanto não apresentou diferenças significativas.

Figura 4.16. Difratograma de Raios X do $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})$.



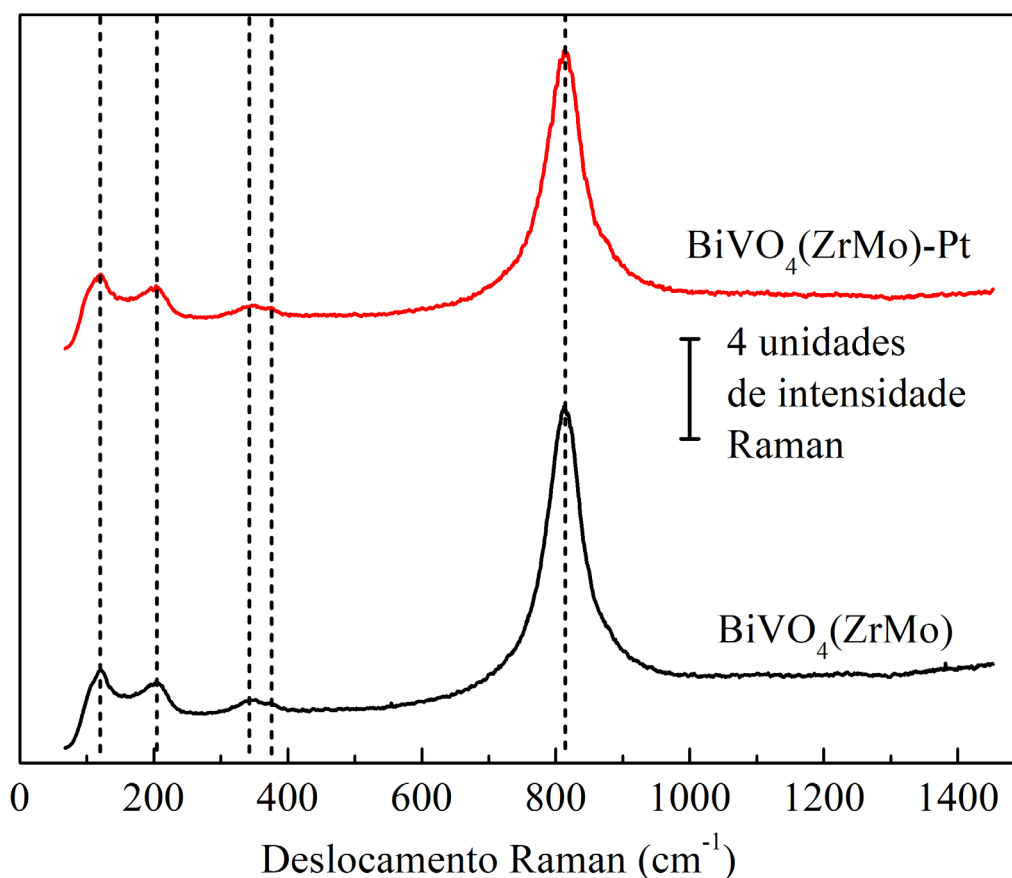
As linhas verticais abaixo da curva indicam os picos padrões para o BiVO_4 e o FTO.³⁸ É possível observar que o difratograma apresenta os sinais característicos do semicondutor, assim com o do substrato. Isso ocorre pois o filme depositado é fino, e as ondas incididas sobre o material penetram o filme e alcançam a camada inferior, composta por FTO. Entretanto, o fato de apresentar os picos característicos do vanadato de bismuto em sua forma monocíclica (forma fotoativa) indica que o material sintetizado é o desejado.

4.4.1.2. Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman se assemelha à de infravermelho, sendo capaz de mostrar os espalhamentos característicos de cada grupo funcional presente na molécula. A Figura 4.17 mostra o espectro Raman para BiVO_4 modificado com Zr e Mo na ausência e presença de Pt, onde não é possível observar diferenças significativas.

De acordo com a literatura³⁹, as vibrações observadas nas frequências de 816, 350, 208 e 124 cm^{-1} são características do vanadato de bismuto em sua forma monocíclica. A banda em 816 cm^{-1} é devida ao estiramento simétrico das ligações V-O, enquanto o sinal em 350 cm^{-1} vem do dobramento do tetraedro de VO_4 . Os picos em 208 e 124 cm^{-1} vêm da rotação e translação da estrutura de BiVO_4 .^{39,40}

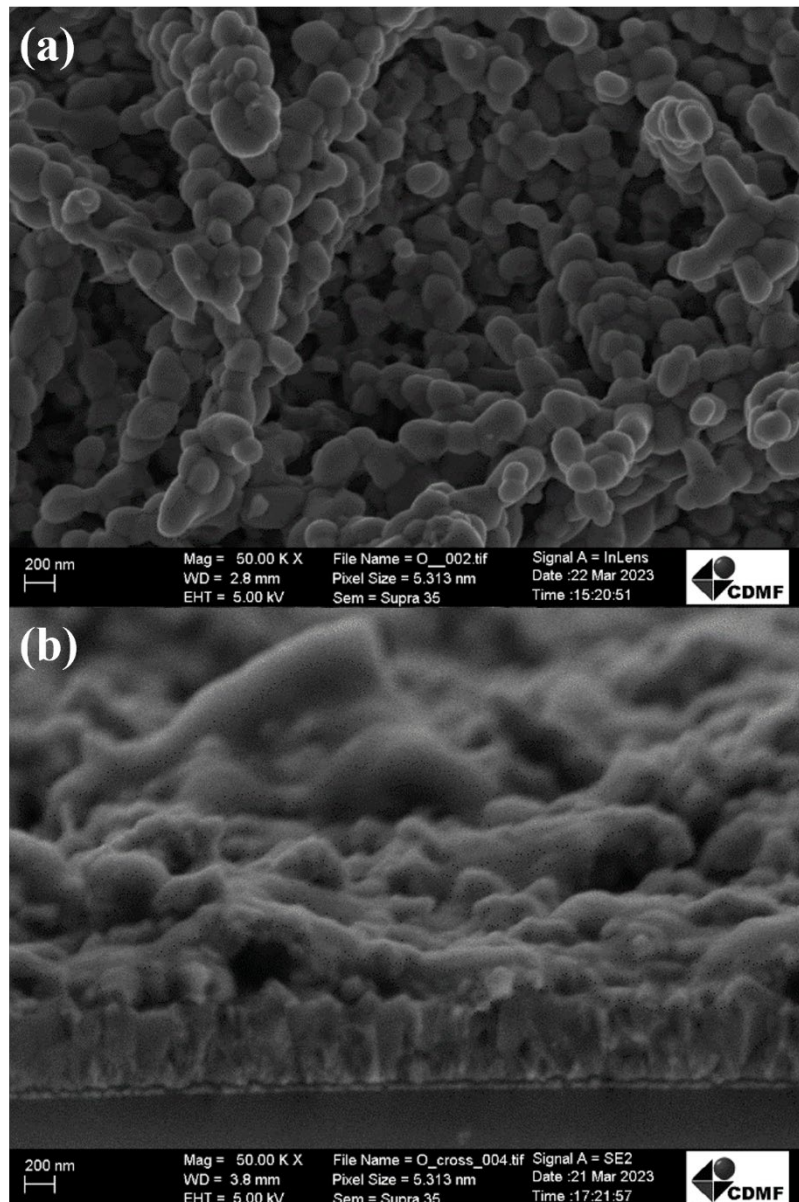
Figura 4.17. Espectros Raman dos eletrodos.



4.4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopias eletrônicas do BiVO_4 modificado com Zr e Mo podem ser vistas na Figura 4.18. Por apresentar apenas uma pequena porcentagem, os metais Zr, Mo e Pt não aparecem nas imagens. As estruturas vistas correspondem àquelas encontradas na literatura para o vanadato de bismuto,³⁸ enquanto o filme apresenta uma espessura de aproximadamente 450 nm.

Figura 4.18. Microscopia Eletrônica de Varredura para o $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})$, (a) vista superior e (b) *cross-section*.

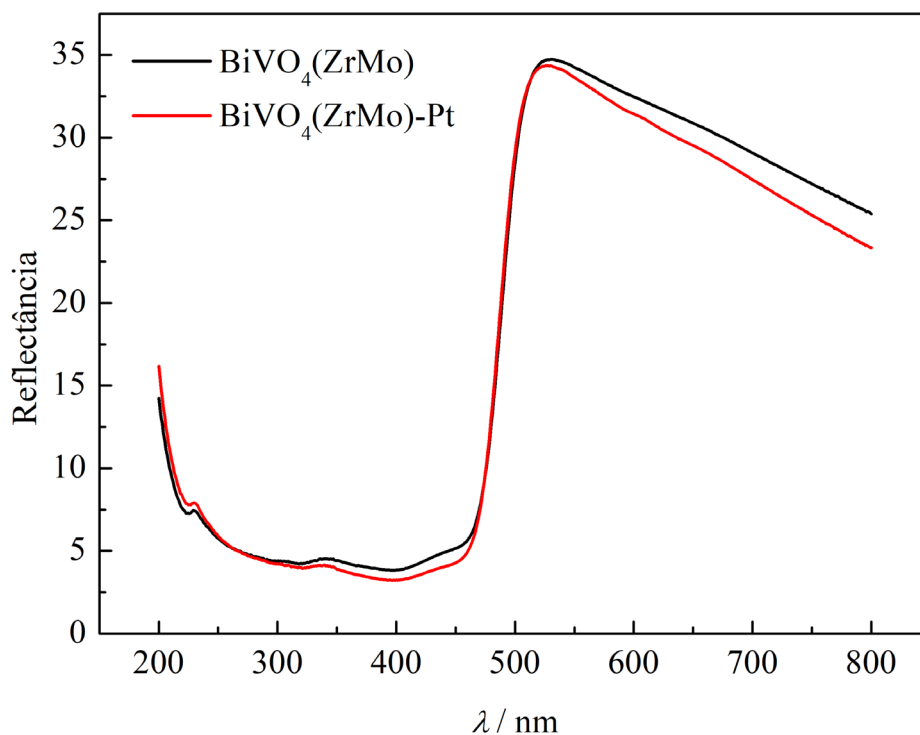


4.4.1.4. Espectroscopia de Reflectância no Ultravioleta-Visível

A técnica de espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta e do visível (UV-vis) possibilita o cálculo do *band gap* do semicondutor, que nada mais é do que a diferença energética entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do material²⁸. Para o tipo de aplicação almejada neste trabalho, valores de *band gap* com energia correspondente à luz visível são desejados, uma vez que esta região corresponde a de maior intensidade do espectro solar.

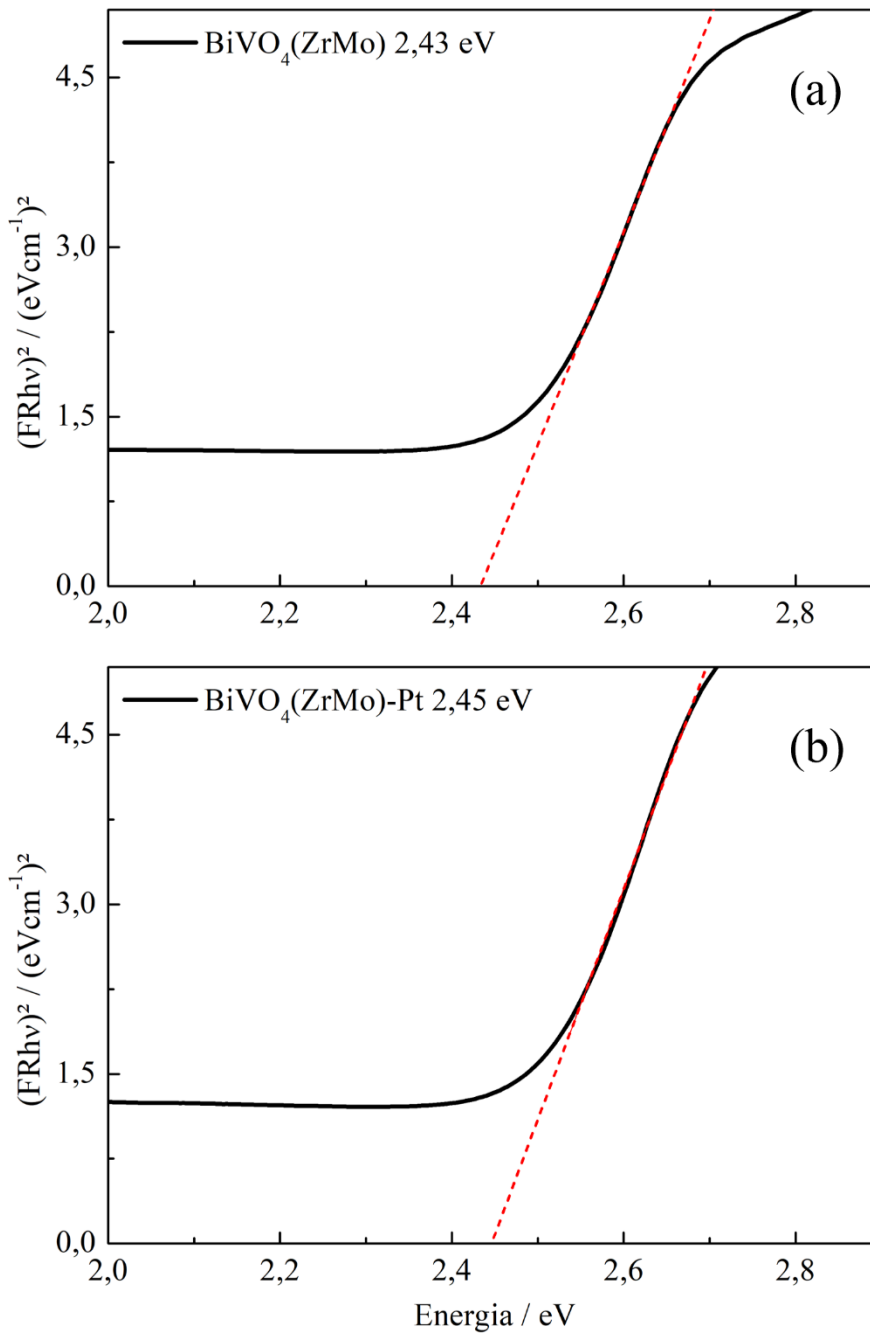
A Figura 4.19 apresenta os espectros de reflectância para os dois eletrodos, onde é possível observar que não há diferença significativa entre eles. Isso já era esperado, uma vez a Pt não absorve na região analisada, além de estar em baixas concentrações, não influenciando nos resultados. Os espectros mostram que os materiais absorvem na região de comprimento de onda inferior a 500 nm.

Figura 4.19. Espectros de reflectância na região do ultravioleta-visível para os eletrodos.



Para extrair o valor do *band gap* a partir dos dados obtidos, faz-se necessária a construção do gráfico de Tauc, onde foi considerado uma transição indireta permitida para o BiVO_4 . Os gráficos obtidos se encontram na Figura 4.20.

Figura 4.20. Espectros de reflectância do ultravioleta/visível para (a) $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})$ e (b) $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})\text{-Pt}$. Linha vermelha pontilhada indica a extrapolação para zero.



A partir da extrapolação da região linear das curvas foi possível então encontrar os *band gaps* dos materiais, sendo 2,43 e 2,45 eV para BiVO₄(ZrMo) e BiVO₄(ZrMo)-Pt, respectivamente, o que está de acordo com o valor dado na literatura (2,4 eV).³³

4.4.1.5. Mott-Schottky

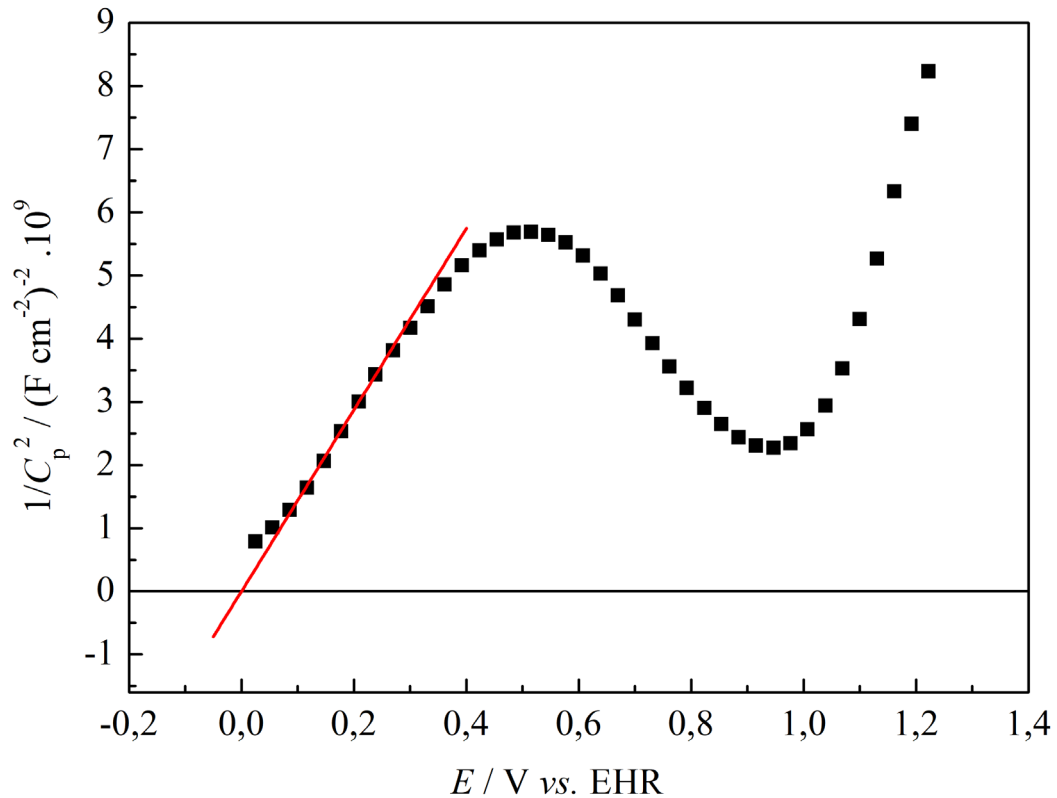
Por meio de experimentos de impedância eletroquímica, foi possível obter a capacitância (C) para a interface eletrodo/solução em função do potencial aplicado. De posse desses dados, construiu-se o gráfico de C^{-2} vs. E , conhecido como método de Mott-Schottky, como visto na Figura 4.21 A região linear do gráfico pode ser utilizada para o cálculo do potencial de banda plana (E_{fb}) e do número de portadores de carga do semicondutor, de acordo com a Equação 9:

$$C^{-2} = \frac{2}{qA^2\varepsilon N_D} (E - E_{fb}) \quad \text{Equação 9}$$

sendo C a capacitância da dupla camada, q a carga do elétron, A a área do eletrodo, ε a permissividade do meio, N_d o número dos transportadores de carga, E e E_{fb} os potenciais aplicados e de banda plana, respectivamente.

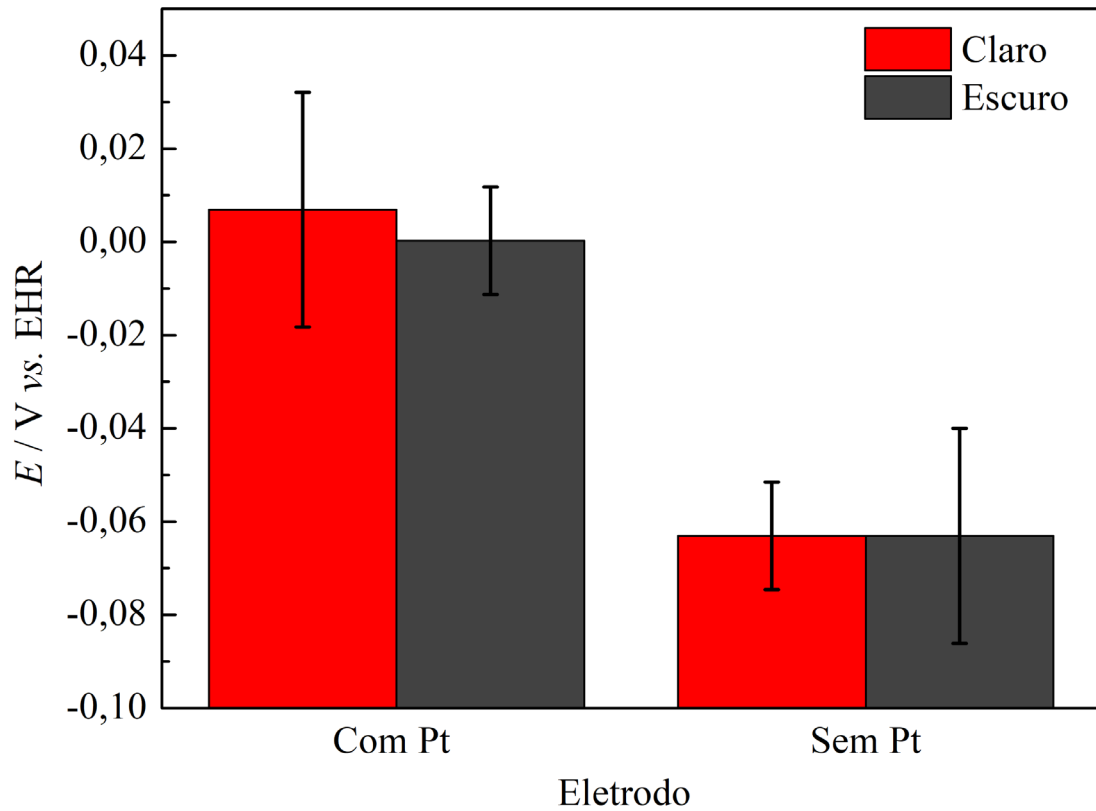
Para o cálculo de E_{fb} e N_d os experimentos foram realizados em triplicata para os materiais com e sem Pt, na ausência e presença de luz.

Figura 4.21. Gráfico de Mott-Schottky para BiVO₄(ZrMo) no escuro.



A partir dos valores encontrados para o coeficiente linear foi possível encontrar um valor para estimar os valores do E_{fb} para os materiais. Na presença de Pt, no claro obteve-se um valor de $0,007 \pm 0,025$ mV e no escuro $0,000 \pm 0,012$ V vs. EHR, enquanto na ausência de Pt foi igual $-0,063 \pm 0,012$ V no claro e $-0,063 \pm 0,023$ V no escuro, como pode ser visto na Figura 4.22. O BiVO₄ é um semicondutor do tipo n, sendo que o potencial de banda plana encontra-se muito próximo da banda de condução, assim é possível aproximar E_{fb} para E_{BC} . Como o valor do *band gap* foi estimado por meio da espectroscopia na região do UV-Vis, pode-se determinar o valor da banda de valência como sendo $E_{BV} = E_{fb} + E_{gap}$. Portanto, tem-se que o potencial da banda de valência para o BiVO₄(ZrMo) e BiVO₄(ZrMo)-Pt é de 2,37 e 2,46 V, respectivamente.

Figura 4.22. Valores de *flat band* obtidos para os eletrodos na presença e ausência de Pt.

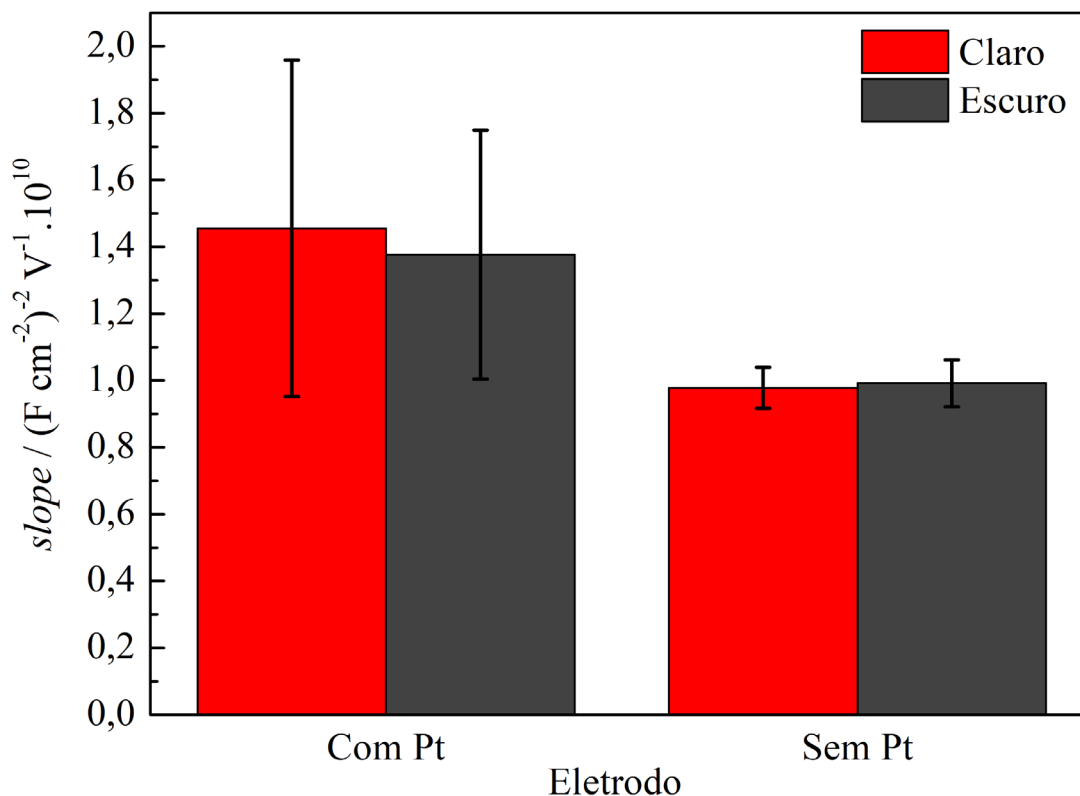


Por meio dos coeficientes angulares (*slopes*) vistos na Figura 4.23, foi possível chegar num valor para o número de portadores de carga para os eletrodos, como visto na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Valores do número de transportadores de carga dos eletrodos estudados.

Nº de portadores de carga	Claro	Escuro
Com Pt	$1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Sem Pt	$1,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

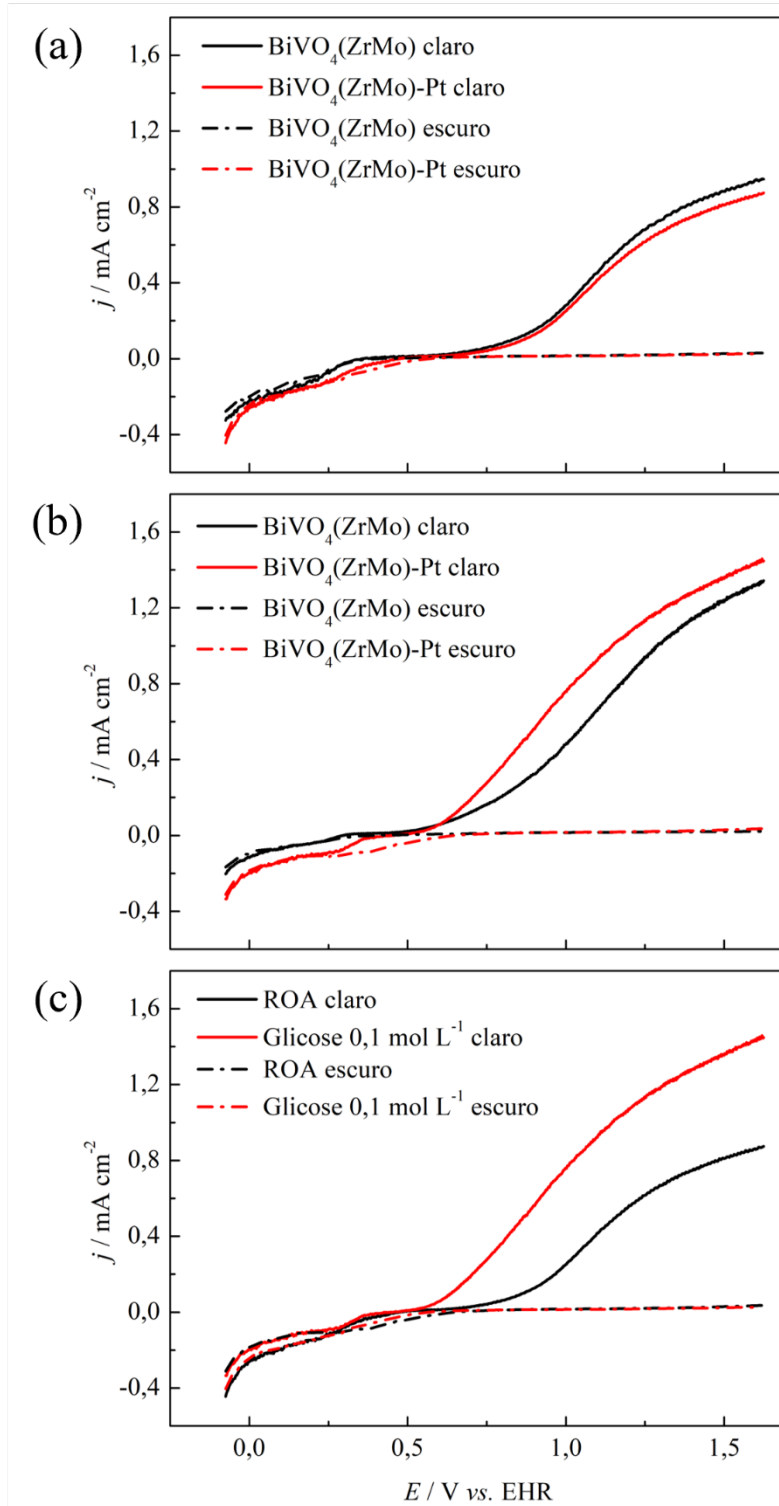
Figura 4.23. Valores dos *slopes* obtidos.



4.4.2. Oxidação de Glicose em BiVO₄

Uma vez confirmado a composição dos materiais e determinado algumas características físicas dos filmes, deu-se início às medidas fotoeletroquímicas. A primeira verificação foi referente a adição de platina superficial, se era ou não catalítica para a oxidação da água e da glicose. A Figura 4.24.a mostra as curvas potenciodinâmicas a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ na região de potencial de $-0,05$ e $1,55 \text{ V vs. EHR}$ na presença e ausência de luz simulada e presença e ausência de glicose. Como eletrólito de suporte utilizou-se Na_2SO_4 , $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado para 6,8, uma vez que o BiVO_4 se dissolve em baixos valores de pH e os óxidos de vanádio formados em potenciais altos se dissolvem em altos valores de pH.

Figura 4.24. Varreduras lineares de potencial a 10 mV s^{-1} para (a) oxidação da água, (b) oxidação de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (c) para $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})\text{-Pt}$ na presença e ausência de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Considerando apenas a oxidação da água (Figura 4.24.a), na ausência de luz (linha tracejada) nenhuma atividade é observada no sistema, porém na presença de luz simulada, correntes de oxidação ocorrem a partir de 0,75 V. Interessante notar que neste sistema, a presença de Pt no eletrodo pouco modifica a atividade para oxidação da água.

Na presença de glicose 0,1 mol L⁻¹ (Figura 4.24.b), na ausência de luz simulada as correntes continuam sendo desprezíveis e há um aumento das correntes na presença de luz. Entretanto, ao contrário do que ocorre com a oxidação da água, há um aumento da corrente e uma diminuição do potencial de *onset* quando há Pt no material. Quando calculada a carga total da varredura de potencial, observa-se que há um aumento de aproximadamente 24% no total da carga produzida, além de uma diminuição de 70 mV no potencial de início de reação na presença de Pt.

Uma vez determinado que a platina melhora o desempenho do semicondutor para a oxidação da glicose, pode-se analisar quanto o sistema com a presença do orgânico é superior àquele para a ROA (reação de oxidação da água). Na Figura 4.24.c pode ser visto que a corrente para a reação anódica na presença da glicose é superior àquela para a oxidação da água, tendo um aumento de 104%, além de uma diminuição de 170 mV no potencial de *onset*.

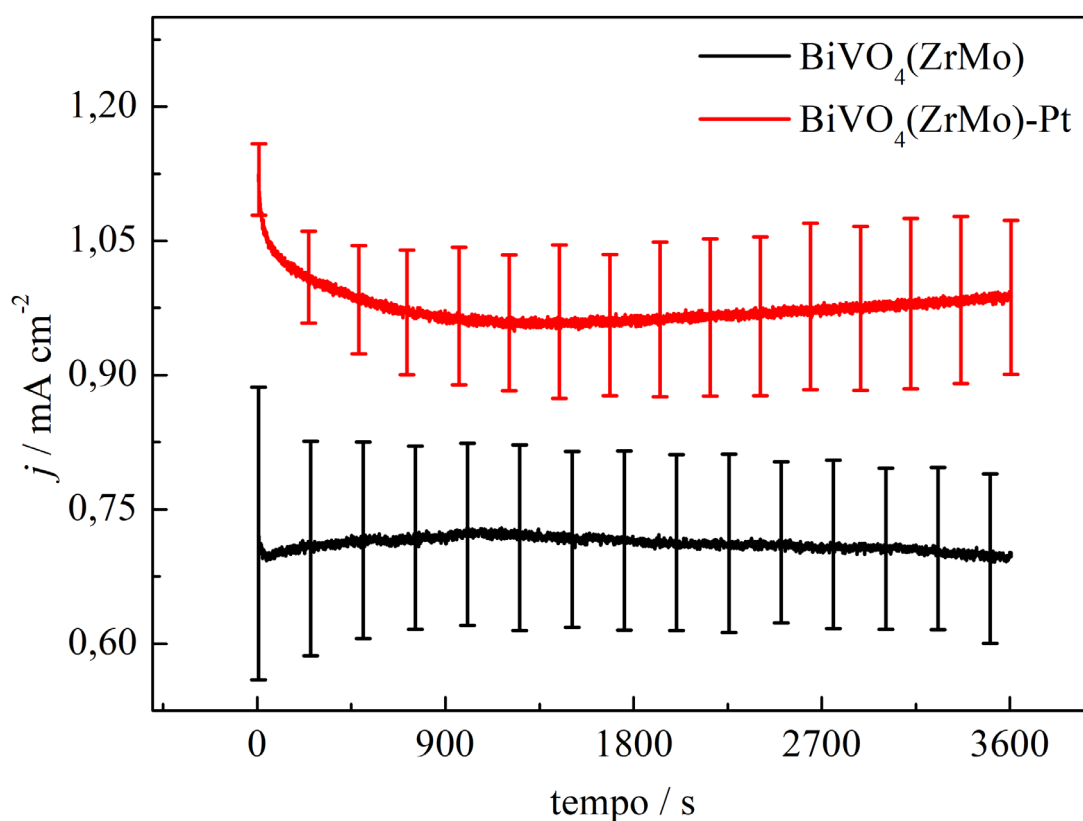
Ao analisar esses dados pode surgir a hipótese de que as correntes vistas no voltamograma são a somatória dos processos foto e eletroquímico, entretanto, na ausência de luz (linhas tracejadas) o sistema apresenta corrente próxima de zero, indicando que a melhora no desempenho do material é devido a um efeito sinérgico da platina com o semicondutor.

Através dessas informações, pode-se concluir que a platina melhora a catálise do sistema, além de que o orgânico pode ser oxidado mais facilmente que

a água, obtendo vantagens no processo. Os elétrons liberados no ânodo podem ser direcionados ao cátodo para a produção de hidrogênio molecular.

Os sistemas também foram analisados em relação à estabilidade temporal por meio de cronoamperometria a 1,20 V *vs.* EHR com duração de 1 h. A Figura 4.25 mostra que as correntes obtidas para o sistema na presença de Pt são sempre superiores às do sistema contendo apenas BiVO₄:Zr₃Mo. As barras de erro correspondem ao desvio padrão da média de três experimentos realizados com distintos eletrodos.

Figura 4.25. Cronoamperogramas a 1,2 V *vs.* EHR na presença de glicose 0,1 mol L⁻¹.



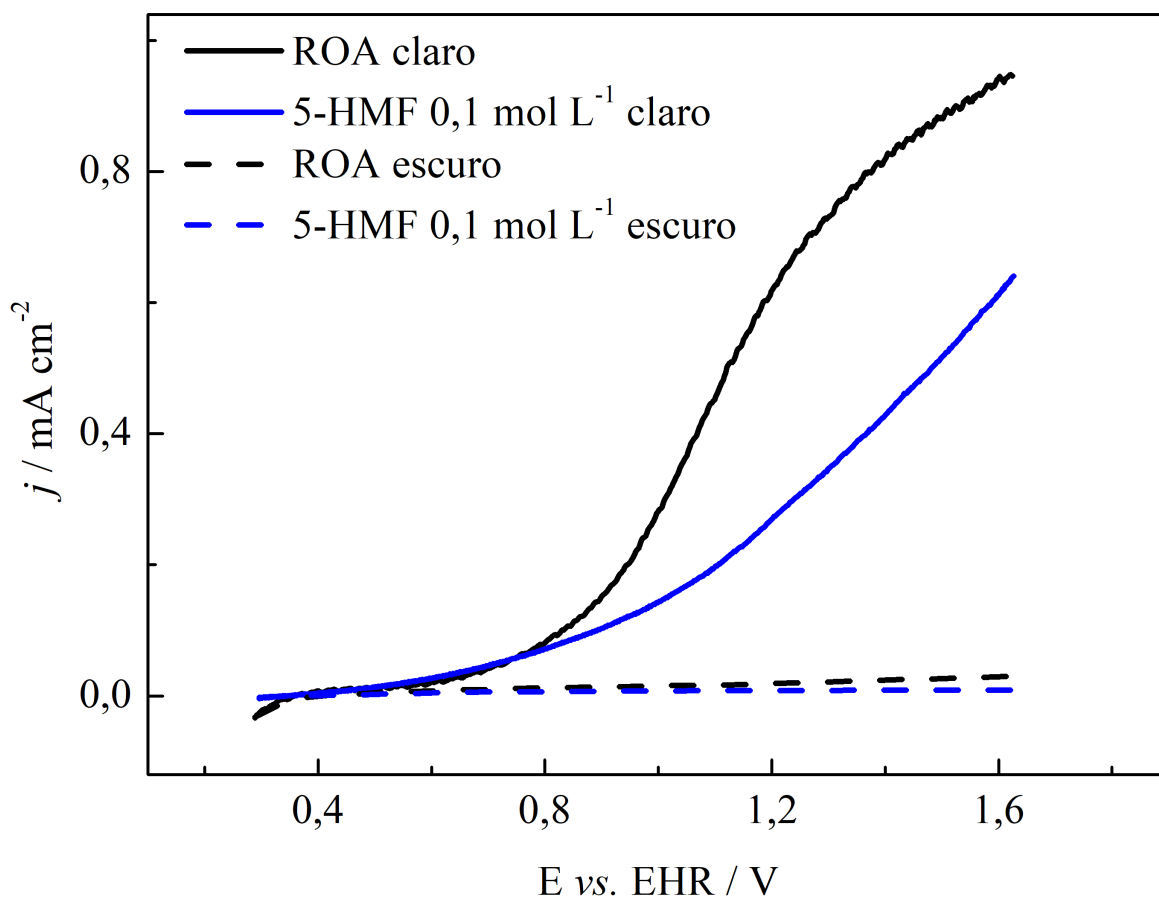
Calculando a carga total no período de 1 h, conclui-se que há um aumento de 37% na carga total da cronoamperometria quando o eletrodo possui platina superficial. Também é notável a estabilidade dos sistemas, tendo apenas um pequeno decréscimo nos primeiros doze minutos para o eletrodo com platina, mas,

após esse tempo, a corrente se mantém estável até o fim da medida, mostrando que não há o envenenamento superficial do eletrodo, mesmo com a presença de platina, ou seja, o acoplamento dos dois sistemas é capaz de limpar os sítios catalíticos ao longo do tempo.

4.4.3. Oxidação de 5-Hidroximetilfurfural em BiVO_4

Por fim, também foram realizados estudos da atividade catalítica do 5-HMF no sistema fotoeletroquímico. A Figura 4.26 compara as atividades da oxidação da água com a do 5-HMF $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em regime de varredura linear de potencial, na ausência e presença de luz.

Figura 4.26. Varreduras lineares de potencial a 10 mV s^{-1} para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de 5-HMF em $\text{BiVO}_4(\text{ZrMo})$.

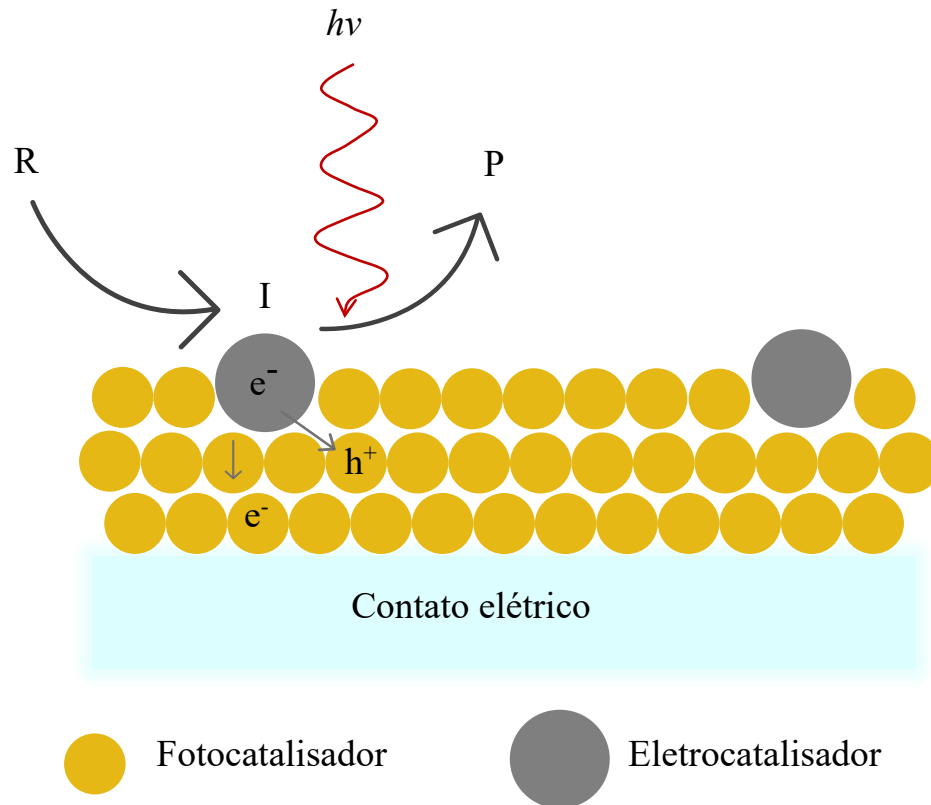


Nitidamente, não há atividade eletrocatalítica para oxidação do 5-HMF na ausência de luz (linhas tracejadas), entretanto, ao contrário da glicose, as atividades para a oxidação da molécula orgânica na presença de luz são inferiores às da água. A baixa atividade de 5-HMF no BiVO_4 pode ser explicada por fatores como um alto envenenamento da superfície, devido a adsorção da espécie e seus possíveis produtos de oxidação no semicondutor, impossibilitando que novas moléculas sofram a reação ou mesmo a turbidez da solução causada pela presença do 5-HMF, dificultando a passagem de luz até o eletrodo.

4.4.4. Discussão sobre a presença da Pt em BiVO_4

A Pt é um dos eletrocatalisadores mais ativos para a oxidação de moléculas orgânicas, entretanto, como mostrado neste trabalho, este material sofre com o envenenamento devido a presença de intermediários de reação fortemente adsorvidos em sua superfície, os chamados absorbatos. Os semicondutores, quando irradiados com energia superior à de seus *band gap* tem alta capacidade de promover reações química, sendo que os semicondutores do tipo *n* possuem maior capacidade de aceitar elétrons de espécies em solução. A Figura 4.27 mostra uma representação esquemática de como pode ocorrer o acoplamento entre um semicondutor e um eletrocatalisador. A presença de uma espécie orgânica como a glicose ou o 5-HMF irá interagir fortemente com a Pt e produzir intermediários (I) fortemente adsorvidos.

Figura 4.27. Esquema de oxidação em um fotoeletrocatalisador.



Na presença de luz, ocorre a formação dos pares elétrons-buraco no semicondutor, sendo que o potencial aplicado direciona os elétrons para o circuito externo diminuindo a recombinação. Os buracos são altamente reativos, uma vez que correspondem às vacâncias de elétrons na banda de valência, que como calculado possui potencial de 2,40 V *vs.* EHR. Esses buracos podem reagir diretamente com espécies em solução, como no caso das correntes observadas para a oxidação da água ou da glicose nos filmes sem a presença de Pt ou podem retirar elétrons de metais presentes no filme, como no caso dos filmes modificados com Pt. Ao retirar os elétrons da Pt, os intermediários adsorvidos podem ser oxidados liberando sítios reativos.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos ao longo da pesquisa, foi possível investigar o comportamento de duas moléculas orgânicas derivadas da biomassa em dois sistemas diferentes de oxidação.

A glicose apresentou boa atividade em Pt(111), tendo boa estabilidade ao longo dos ciclos. Na Pt(110) houve um grande envenenamento da superfície logo a partir do segundo ciclo, sendo que em maiores concentrações, a corrente tendia a zero ao longo dos ciclos voltamétricos. Foi possível observar que o potencial de adsorção não influenciou no envenenamento da superfície, porém excursões para $E > 0,90$ V foram capazes de limpar o eletrodo parcialmente.

A respeito do 5-hidroximetilfurfural em superfícies modelo, viu-se que concentrações maiores que 10^{-5} mol L⁻¹ já saturam a superfície, sendo que ao aumentar a concentração em dez vezes, a corrente permaneceu a mesma. Entretanto, aqui o envenenamento da superfície foi imediato, tanto para Pt(111) quanto para Pt(110).

Para o sistema fotoeletroquímico, primeiramente atestou-se a eficácia e qualidade da síntese e dos eletrodos, respectivamente. Ao comparar os dois eletrodos estudados, BiVO₄(ZrMo) e BiVO₄(ZrMo)-Pt, foi possível observar que a Pt causou um aumento de 24% na carga total, além de uma diminuição de 70 mV no potencial de *onset* para a oxidação da glicose.

O acoplamento dos sistemas foto e eletroquímicos mostrou vantagem para a oxidação da glicose, uma vez que a corrente permaneceu constante ao longo de uma hora de medida cronoamperométrica. Entretanto, os mesmos resultados não puderam ser obtidos para o 5-HMF, já que a corrente foi inferior àquela vista para a oxidação da água dentro das condições estudadas.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 E. E. MICHAELIDES. **Alternative Energy Sources**, Springer, New York, 2012, 458p.
- 2 D. LARCHER, J-M, TARASCON. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. **Nature Chemistry**. v. 7, p. 19. 2015.
- 3 H. M. VILLULLAS, E. A. TICIANELLI, E. R. GONZALEZ. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**. São Paulo, n. 15, p. 28-34, 2002.
- 4 J. C. CARVALHO. Hidrogênio - Energia alternativa do futuro? – Disponível em <<https://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/hidrogenio-energia-alternativa-do-futuro.htm>> Acesso em 31/10/2023.
- 5 Conheça o processo de produção do oxigênio hospital. Disponível em <<https://revistavisahospitalar.com.br/conheca-o-processo-de-producao-do-oxigenio-hospitalar/#:~:text=O%20oxig%C3%AAnio%20%C3%A9%20obtido%20industrialmente,e%20resfriado%20at%C3%A9%20se%20liquefazer.>> Acesso em 31/10/2023.
- 6 J. M. GALLO, M. TRAPP. The Chemical Conversion of Biomass-Derived Saccharides: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 1586. 2017.

7 G. MOGGIA, T. KENIS, N. DAEMS, T. BREUGELMANS. Electrochemical Oxidation of d-Glucose in Alkaline Medium: Impact of Oxidation Potential and Chemical Side Reactions on the Selectivity to d-Gluconic and d-Glucaric Acid. **Chemical Electro Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 86–95, 2 jan. 2020.

8 T. FAVERGE, B. GILLES, A. BONNEFONT, F. MAILLARD, C. COUTANCEAU, M. CHATENET. In Situ Investigation of d-Glucose Oxidation into Value-Added Products on Au, Pt, and Pd under Alkaline Conditions: A Comparative Study. *ACS Catalysis*, v. 13, n. 4, p. 2657–2669, 17 fev. 2023.

9 Tabela de Aditivos – Anvisa. Disponível em <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-de-produtos-origem-vegetal/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/sistema-internacional-de-numeracao-de-aditivos-alimentares-ins.pdf>>. Acesso em 30/10/2023.

10 Gluconato de Sódio: principais setores que fazem uso deste produto. Disponível em <<https://www.quimica.com.br/gluconato-de-sodio-principais-setores-que-fazem-uso-deste-produto/>>. Acesso em 30/10/2023.

11 J. J. BOZELL, G. R. PETERSON. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. **Green Chemistry.**, v. 12, p.539, 2010.

12 C. XU; E. PAONE; D. RODRÍGUEZ-PADRÓN; R. LUQUE; F. MAURIELLO. Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural. **Chemical Society Review**, 49, 4273. 2020.

13 K. R. VUYYURU, P. STRASSER. Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis. **Catalysis Today**. v. 195, p. 144–154. 2012.

14 R. TAYLOR, L. NATTRASS, G. ALBERTS, P. ROBSON, C. CHUDZIAK, A. BAUEN, I.M. LIBELLI, G. LOTTI, M. PRUSSI, R. NISTRI, D. CHIARAMONTI, A.M. LÓPEZ-CONTRERAS, H.L. BOS, G. EGGINK, J. SPRINGER, R. BAKKER, R. VAN REE. From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals, **E4tech, Re-CORD and WUR**, 2015.

15 T. A. WERPY, G. PETERSEN, G.; **U.S. Department of Energy**. 2004

16 J. R. WAGNER, Multilayer flexible packaging; 1st ed.; William Andrew, **Elsevier Science**, Oxford, 2010.

17 Y. YANG, T. MU, Electrochemical oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF): pathway, mechanism, catalysts and coupling reactions. **Green Chemistry**, v.23, p.4228, 2021.

-
- 18 K. B. KOKOH AND E. M. BELGSIR, Electrosynthesis of furan-2,5-dicarbaldehyde by programmed potential electrolysis. **Tetrahedron Letters**, 43(2), 229–231. 2002.
- 19 S. R. KUBOTA, K. S. CHOI, Electrochemical Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA) in Acidic Media Enabling Spontaneous FDCA Separation. **ChemSusChem**, 11(13), 2138–2145. 2018.
- 20 R. LATSUZBAIA, R. BISSELINK, A. ANASTASOPOL, H. VAN DER MEER, R. VAN HECK, M.S. YAGÜE, M. ZIJLSTRA, M. ROELANDS, M. CROCKATT, E. GOETHEER, E. GILING. Continuous electrochemical oxidation of biomass derived 5-(hydroxymethyl)furfural into 2,5-furandicarboxylic acid. **Journal Applied Electrochemistry**, 48(6), 611–626. 2018
- 21 G. A. SOMORJA. Introduction to surface chemistry and catalysis. **John Wiley and Sons**: New York, 1994.
- 22 KIBLER, L. A. Preparation and characterization of Nobel metal single crystal electrode surfaces. Department of Electrochemistry at the University of Ulm. **International Society of Electrochemistry**. 2003

23 CLIMENT, V.; FELIU, J. M. “Surface Electrochemistry with Pt singlecrystal electrodes”. *Advances in Electrochemical Science and Engineering: Nanopatterned and Nanoparticle-Modified Electrode*. **J. Wiley**, 1-57, 2017.

24 L. O. MARK, N. AGRAWAL, A. M. ROMÁN, A. HOLEWINSKI, M. J. JANIK, J. W. MEDLIN. Insight into the Oxidation Mechanism of Furanic Compounds on Pt (111). *ACS Catalysis*, v. 9, n. 12, p. 11360–11370, 6 dez. 2019.

25 POPOVIC, KD. et al. Structural effects in electrocatalysis Oxidation of D-Glucose on single crystal platinum electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. [s.l.] Elsevier Sequoia S.A, 1991.

26 K. D. POPOVIC, A. V. TRIPKOVIC, R. R. ADIZIC. Oxidation of D-glucose on single-crystal platinum electrodes: a mechanistic study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 1992.

27 A.B. MELLO, G.; CHEUQUEPÁN, W.; FELIU, J. M. Investigation of reactivity of Pt basal planes towards glucose electro-oxidation in neutral solution (pH 7): structure-sensitivity dependence and mechanistic study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, 1 dez. 2020.

28 Atkins & Jones. **Principios de Química**. Ed. 5. p. 219-221, 2012.

29 HESSEL, C. **Efeitos Térmicos Durante a Foto-EletoOxidação de Glicerol Catalisada por CdS**. 2019. Dissertação (Mestrado em Fisico-Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

30 ZHEBO, C. DINH, H. N. MILLER, E. Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols. **Springer**, USA, 2013.

31 CHA, H. G. CHOI, K-S. Combined biomass valorization and hydrogen production in a photoelectrochemical cell. **Nature Chemistry**. Wisconsin. v. 7. p. 328-333. 2015.

32 D. LIU, J-C. LIU, W. CAI, J. MA, H. B. YANG, H. XIAO, J. LI, Y. XIONG, Y. HUANG, B. LIU. Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, 1 dez. 2019.

33 M. N. SHADDAD, M. HEZAM, P. ARUNACHALAM, N. M. AL-SAEEDAN, S. GIMENEZ, J. BISQUERT, A. M. AL-MAYOUF. Improved solar water splitting performance of BiVO₄ photoanode by the synergistic effect of Zr-Mo co-doping and FeOOH Co-catalyst layer. **Materials Letters**, v. 325, 15 out. 2022.

34 MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. **Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts**.

35 FATIBELLO-FILHO, O. SILVA, T. A. CRUZ, F. M. SITTA, E. Eletroanálises: aspectos teóricos e práticos. Ed. 1. **Edufscar**. 2023.

36 IRA N. LEVINE. **Physical Chemistry**. Higher Education, 6th Edition. 2009.

37 SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. **Bookman**. 5^a Edição. 2002.

38 A. J. E. RETTIE, S. MOZAFFARI, M. D. MCDANIEL, K. N. PEARSON, J. G. EKERDT, J. T. MARKERT, C. B. MULLINS. Pulsed laser deposition of epitaxial and polycrystalline bismuth vanadate thin films. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 46, p. 26543–26550, 20 nov. 2014.

39 F. D. HARDCASTLE, I. E. WACHS, H. ECKERT, D. A. JEFFERSON. Vanadium(V) Environments in Bismuth Vanadates: A Structural Investigation Using Raman Spectroscopy and Solid State ^{51}V . **NMR Journal Of Solid State Chemistry**. Elsevier. 1991.

40 R. VENKATESAN, S. VELUMANI, K. ORDON, M. MAKOWSKA-JANUSIK, G. CORBEL, A. KASSIBA. Nanostructured bismuth vanadate (BiVO_4) thin films for efficient visible light photocatalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 325–333, 1 fev. 2018.

APÊNDICE

Figura S1. Voltamograma cíclico para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} até 0,9V (acima) e 1,2V (abaixo) na presença de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose com potencial de adsorção de 0,1V.

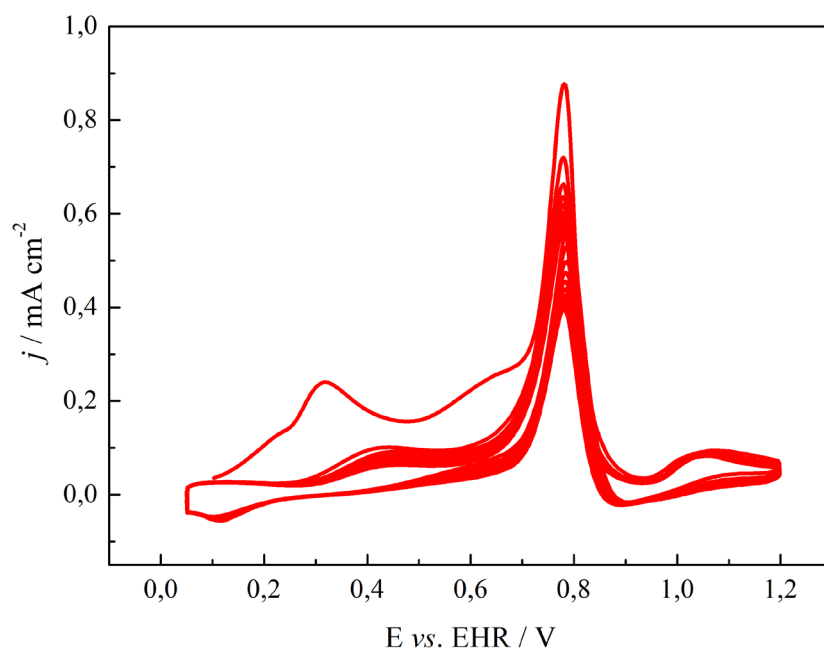
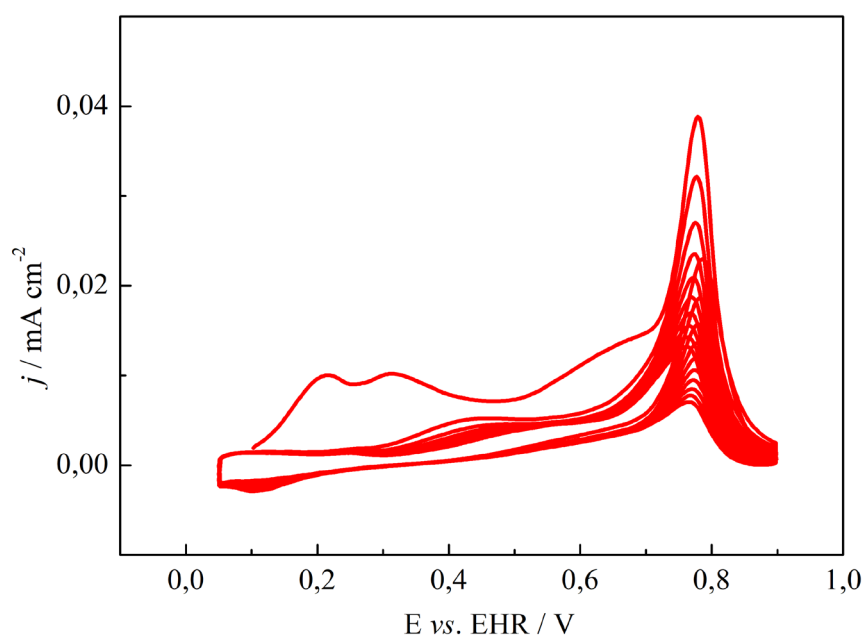


Figura S2. Voltamograma cíclico para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} até $0,9\text{V}$ (acima) e $1,2\text{V}$ (abaixo) na presença de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose com potencial de adsorção de $0,35\text{V}$.

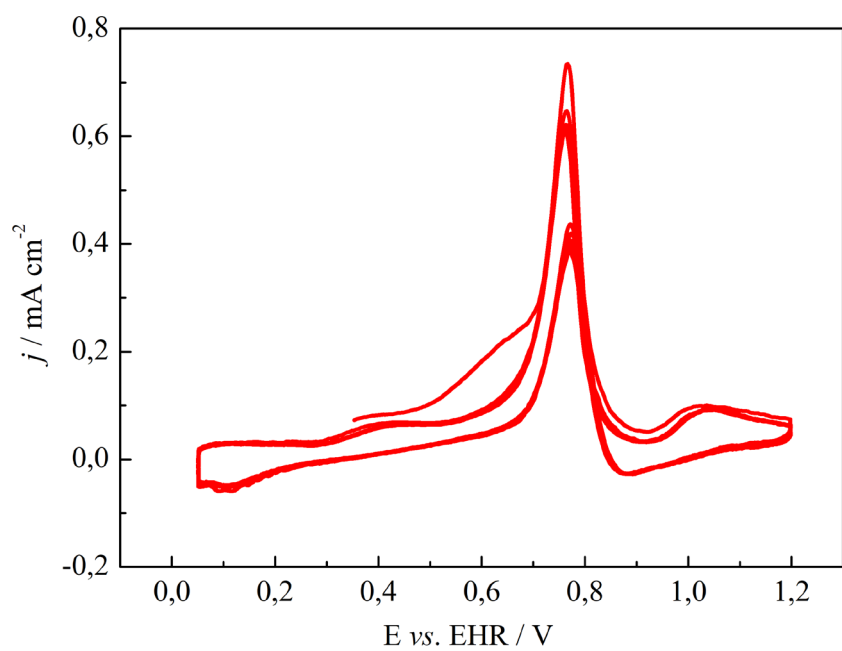
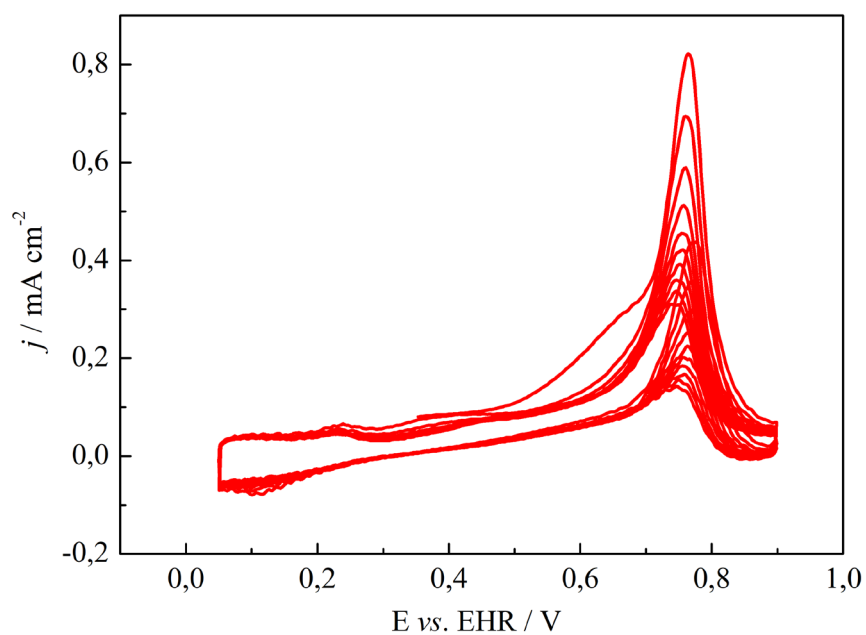


Figura S3. Voltamograma cíclico para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} até $0,9\text{V}$ (acima) e $1,2\text{V}$ (abaixo) na presença de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose com potencial de adsorção de $0,60\text{V}$.

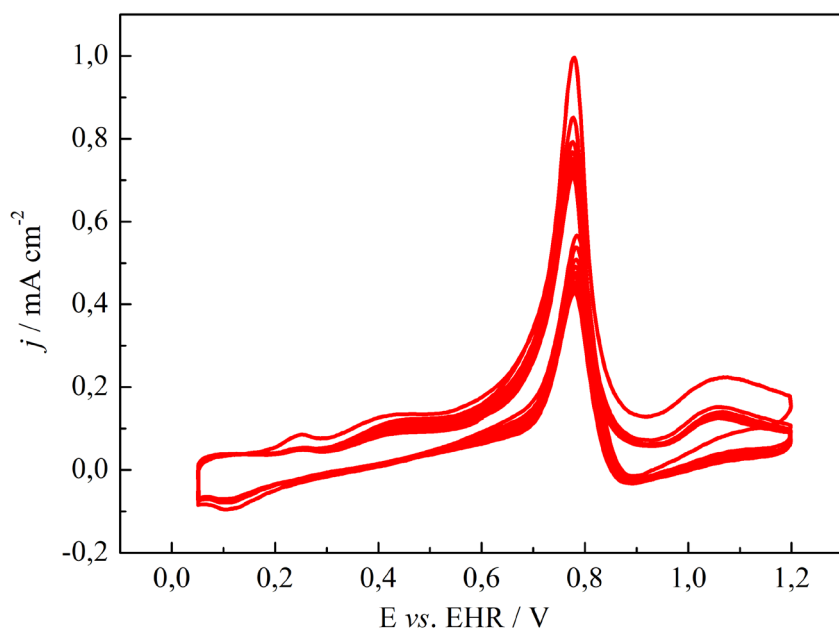
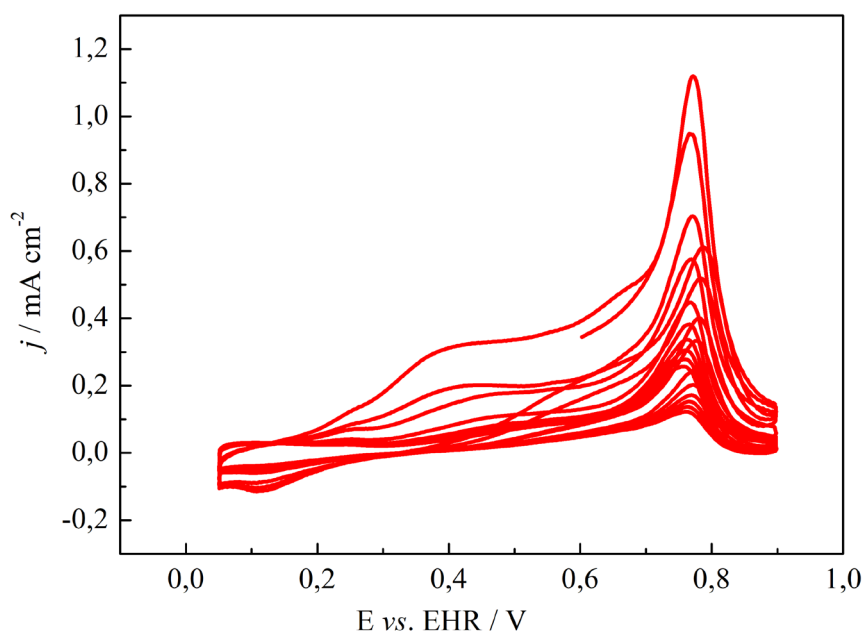


Figura S4. Voltamograma cíclico para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} até $0,9\text{V}$ (acima) e $1,2\text{V}$ (abaixo) na presença de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose com potencial de adsorção de $0,80\text{V}$.

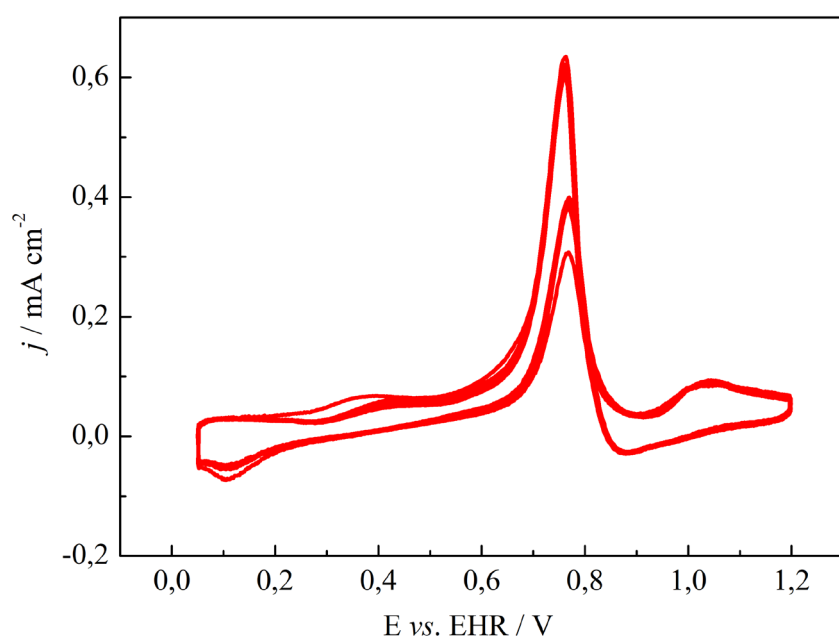
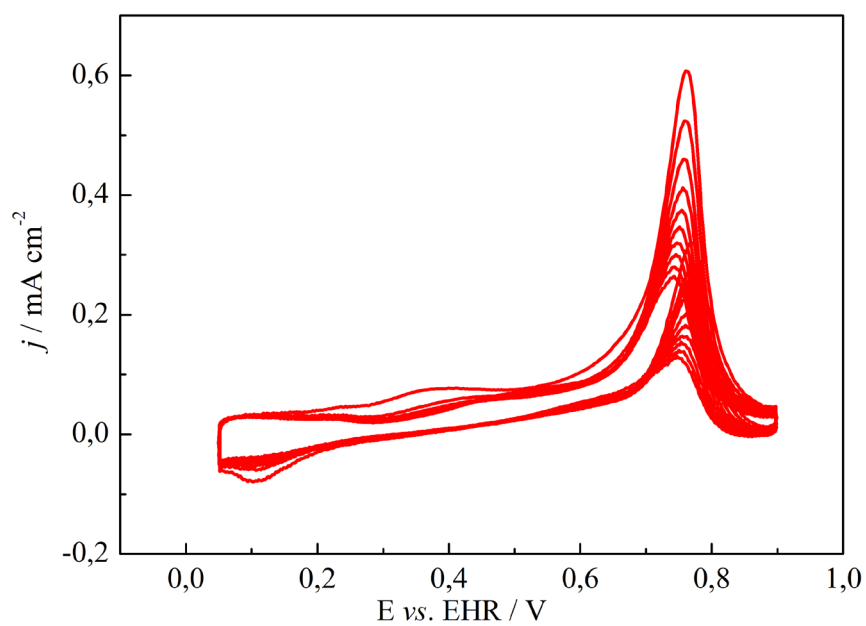


Figura S5. Voltamograma cíclico para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} até 1,2V na presença de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose com potencial de adsorção de 1,00V.

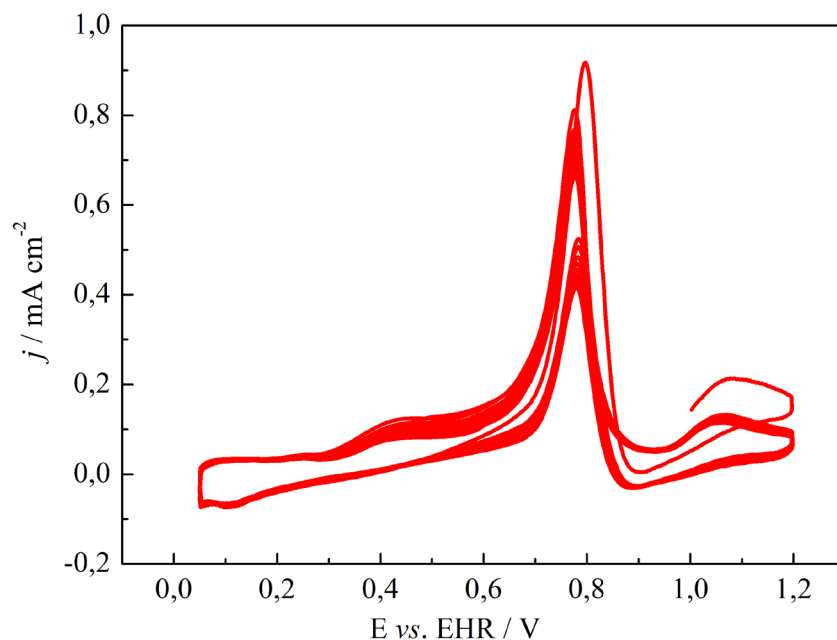


Figura S6. Voltamograma cíclico para a Pt(111) a 50 mV s^{-1} até 1,2V na presença de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de glicose com potencial de adsorção de 1,18V.

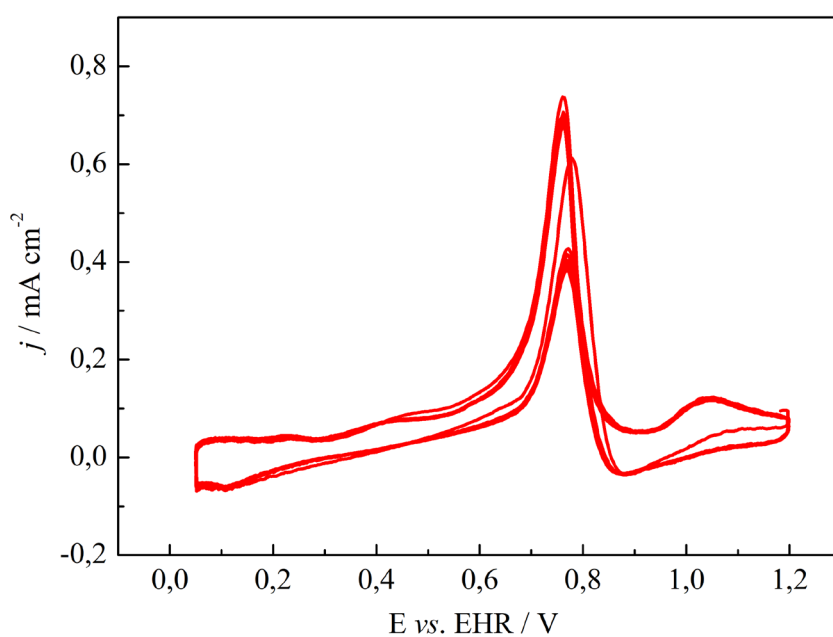


Figura S7. Difratoograma de Raios X para o eletrodo modificado com Pt.

