

Efeito da temperatura na cinética de eletro-oxidação do Glicerol em meio básico sobre eletrodos policristalinos de Ouro

Marina S. Silva¹ (IC), Janaina Souza-Garcia¹ (PQ), Camilo A. Angelucci*¹ (PQ)

camilo.angelucci@ufabc.edu.br

¹ Universidade Federal do ABC. Centro de Ciências Naturais e Humanas, Av. dos Estados, 5001, 09210-580 Santo André – SP, Brasil.

Palavras Chave: Glicerol, voltametria cíclica, temperatura

Introdução

Com o crescimento da produção mundial de biodiesel, grandes quantidades de glicerol são geradas. No entanto, a demanda por essa matéria prima na indústria atual não vem acompanhando sua oferta o que tem gerado um excedente de produção e consequente queda de preço. O glicerol é um políol extremamente versátil e seu uso como matéria prima para produção de produtos de maior valor agregado tem despertado o interesse de trabalhos nas mais diversas áreas científicas. A eletrocatalise tem mostrado ser uma das formas de transformar o glicerol através de sua eletro-oxidação. No entanto, a cinética reacional da eletro-oxidação de glicerol ainda necessita ser explorada. Assim, neste trabalho pretende-se trazer os primeiros resultados acerca dessa reação sobre superfície de ouro em meio alcalino em diferentes temperaturas.

Resultados e Discussão

Os experimentos foram feitos utilizando um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como referência, um fio de ouro como contra-eletródo, o meio foi des aerado com argônio e o eletrodo de trabalho foi preparado segundo o método de Clavilier. As temperaturas estudadas foram 5°C, 15°C, 25°C, 35°C e 40°C e potencial do eletrodo ERH foi corrigido de acordo com a temperatura [2].

A figura 1.A e 1.B apresentam os voltamogramas cíclicos de Au poli em meio alcalino (NaOH 0,1M) na presença de 0,1M glicerol. Observa-se que tanto na varredura positiva, quanto na negativa, o perfil voltamétrico pouco se modifica, apresentando aumento da densidade de corrente com o aumento da temperatura. Vale ressaltar que a janela de potencial onde se observa o processo de oxidação de glicerol (0,7-1,55V) decresce com a diminuição da temperatura. Este fato pode estar associado a maior facilidade de oxidação das espécies adsorvidas por terem uma força de adsorção enfraquecida pela temperatura. O efeito da temperatura na formação dos óxidos superficiais também deve ser considerado já que os voltamogramas na ausência de glicerol indicam que o início do processo tem dependência com a temperatura, no entanto, com uma dependência menos acentuada na varredura negativa (redução dos óxidos). (Veja figura 1.C).

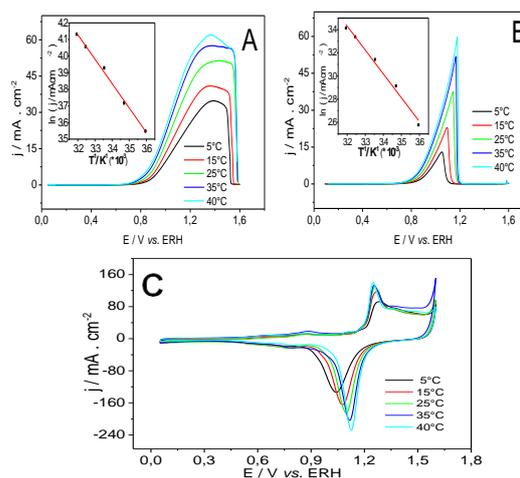


Figura 1.A Varredura positiva e 1.B negativa do voltamograma cíclico do Au poli em NaOH (0,1M) e glicerol (0,1M) a 50 mV.s⁻¹. 1.C Branco do Au poli em NaOH (0,1M) a 50 mV.s⁻¹.

Construiu-se um gráfico de Arrhenius a partir das densidades de correntes em diferentes temperaturas, tanto para a varredura positiva (1,35V) quanto negativa (1,05V), para analisar-se a cinética de reação de oxidação de glicerol. Os dados experimentais mostram um bom ajuste a equação de Arrhenius (Veja insertos nas Figuras A e B) obtendo valores de Energia de Ativação aparente de 12,21 kJ/mol e 31,52, kJ/mol. A cinética reacional de eletro-oxidação de glicerol ainda é desconhecida e sua etapa determinante necessita ser mais explorada.

Conclusões

A reação de eletro-oxidação de glicerol segue o comportamento de Arrhenius e as energias de ativação aparentes obtidas assemelham-se aos alcoóis já estudados, assim, sugerindo que também para o glicerol a etapa determinante da reação deva passar pela desidrogenação do carbono.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Grupo GESUP, UFABC, CNPq e FAPESP (2013/ 13749-0).

¹ Gojković, S. L., Vidaković, T. R., e Durović, D. R., *Electrochimica Acta*, **2003**, 48, 3607.

² Angelucci, C. A., Varela, H., Herrero, E., e Feliu, J. M., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 18835.