

A Eletro-oxidação de Glicerol em Meio Alcalino utilizando Pt policristalina como catalisador: Uma visão espectroeletroquímica.

Cauê A. Martins (PG), M. Janete Giz (PQ)* Giuseppe A. Camara

*mjgiz@nin.ufms.br

Departamento de Química, CCET, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, R. Filinto Muller, 1555, CEP 79070-900, Campo Grande -MS -Brasil

Palavras Chave: Glicerol, FTIR, hidroxipiruvato, glicolato, glicerato, carbonato.

Introdução

É sabido que a presença de grupos OH livres em solução influencia a eletro-oxidação de moléculas orgânicas¹. Por outro lado, há um crescente interesse em electrocatálise em ambientes alcalinos graças ao desenvolvimento de membranas poliméricas alcalinas². Sendo assim, decidiu-se estudar a influência do pH na eletro-oxidação de glicerol em superfície de Pt em meio alcalino. Para isso foram utilizadas voltametria cíclica e FTIR *in situ* (do inglês, Fourier Transform Infrared). Foi estudada a eletro-oxidação de 100 mM de glicerol em pHs na faixa de 11 a 14 utilizando KOH como eletrólito suporte.

Resultados e Discussão

É possível observar o aumento da densidade de corrente com o aumento do pH até pH 13. Em pH 14 a corrente cai para aproximadamente metade da máxima, conforme mostrado na Figura 1. O aumento da concentração de KOH reduz o potencial de início da oxidação.

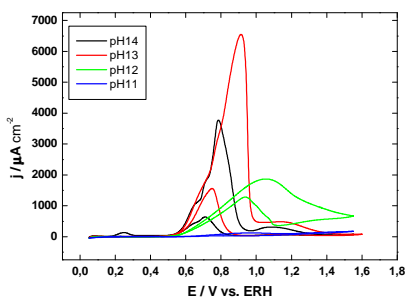


Figura 1. Perfis voltamétricos da Pt policristalina em 0,1 M de glicerol em meio de KOH. pHs indicados na figura.

Os resultados de FTIR *in situ* mostram que em pH 11 e 13 é possível observar somente a produção de CO₂ através da banda em 2343 cm⁻¹.

A Figura 2-A mostra a oxidação de glicerol em pH 12. Apesar da baixa intensidade da banda em 2343 cm⁻¹, a banda referente à produção de carbonilas (ou seus íons)³ em 1635 cm⁻¹ é bastante intensa, o que indica que glicerol é sendo transformado em carboxilatos ao passo que uma segunda via de oxidação gera CO₂. CO₂ começa a

ser produzido por volta de 750 mV, potencial que coincide com o primeiro pico de oxidação (Fig. 1).

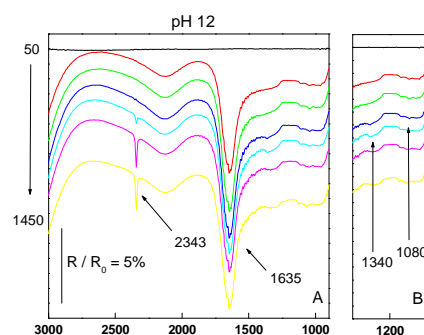


Figura 2. Comportamento espectroeletroquímico de glicerol em pH 12. Potenciais indicados na figura, incremento de 250 mV.

Observa-se a formação de íons hidroxipiruvato e glicolato através da presença de bandas de baixa intensidade em 1340 e 1080 cm⁻¹ respectivamente, Fig. 2 B.

Em pH 14 CO₂ não é produzido. No entanto, pode-se identificar as bandas em 1570, 1390, 1300, e 1045 cm⁻¹, referentes à formação de íons glicerato, carbonato e gliceraldeído (ou glicerato) e consumo de glicerol respectivamente².

Conclusões

A eletro-oxidação de glicerol em meio básico apresenta maiores densidades de corrente do que em meio ácido. As altas correntes correspondem à formação de espécies parcialmente oxidadas como os íons hidroxipiruvato, glicolato (ou gliceraldeído), glicerato e carbonato.

Agradecimentos

Ao CNPQ e ao Grupo de Eletroquímica e Eletroanalítica do Pantanal (GEEP) do DQI-UFMS.

¹ Fang, X., Lianqin, W., Shen, P. K., Guofeng C., Bianchini, C. J. Power Sources, 195, **2010**, 1375-1378;

² Xing, B., Savadogo, O., Electrochem. Commun., 2, **2000**, 697-702;

³ Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., quinta ed., Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro, **1994**;

⁴ Simões, M., Baranton, S., Coutanceau, C., Appl. Catal. B 93, **2010**, 354-362.