



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

Matheus Godoy Bertelli Rodrigues

Investigação da energia de ativação aparente do processo de eletro-oxidação de polióis sob os eletrodos de ouro e platina policristalinos

Santo André
JUNHO - 2020

Matheus Godoy Bertelli Rodrigues

Investigação da energia de ativação aparente do processo de eletro-oxidação de polióis sob os eletrodos de ouro e platina policristalinos

Monografia de Trabalho de
Conclusão de Curso, apresentado ao
Bacharelado em Química da UFABC
para obtenção do título de Graduado
em Química
Orientador: Camilo Andrea Angelucci

RESUMO

A busca por novas aplicações para o glicerol, molécula que possui um grande excedente industrial por conta da produção de biocombustíveis, é um tema de relevância nacional à medida que pode trazer um profundo impacto econômico devido as possibilidades de transformação dessa *commodity*.

A eletroquímica é uma das áreas da ciência que possui diversas vertentes de estudo sobre a transformação do glicerol visando, geralmente, a possibilidade de convertê-lo em uma diferente molécula com maior valor agregado ou utilizá-lo como própria fonte de energia em uma célula a combustível. Ambas transformações ocorrem sob o princípio da eletro-oxidação que é dependente de diversos fatores, como tempo, pH do meio reacional, eletrocatalisador utilizado e temperatura.

Metais nobres, como ouro e platina, já foram extensivamente estudados como eletrocatalisadores para a oxidação do glicerol e são modelos muito úteis para a compreensão de outras variáveis mais complexas. A mudança de temperatura é ainda uma dessas variáveis do sistema que não foi totalmente compreendida, em partes, por conta da dificuldade de relacionar o significado físico da energia de ativação aparente de um processo de oxidação com as possíveis rotas reacionais que o glicerol pode seguir durante sua transformação.

Dessa forma, esse trabalho buscou uma nova interpretação da energia de ativação eletroquímica a partir de uma análise comparativa entre álcoois similares ao glicerol. Assim, a voltametria cíclica em distintas temperaturas foi realizada para o glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol em meio básico utilizando os eletrodos de platina e ouro policristalinos.

Os voltamogramas obtidos mostraram que todos os álcoois testados seguem o comportamento de Arrhenius e que não possuem mudanças visíveis no processo de oxidação nas diferentes temperaturas que foram testadas entre 10°C e 30°C. A partir da comparação entre as energias de ativação aparente obtidas para os eletrocatalisadores de ouro e platina é possível inferir que essa propriedade físico química não apenas reflete a facilidade com que a molécula tem de ser oxidada, mas também à formação dos distintos intermediários formados nesses eletrodos durante a oxidação.

Palavras-chave: Eletroquímica, voltametria cíclica, glicerol, ouro, platina, energia de ativação aparente.

ABSTRACT

The search for new applications to glycerol, a molecule that has a large industrial surplus due to the production of biofuels, is a topic of national relevance as it can bring a profound economic impact because of the possibilities of transformation of this commodity.

Electrochemistry is one of the science areas that has several strands of study on the transformation of glycerol aiming, usually, the possibility of converting it into a different molecule with greater added value or using it as a source of energy in a fuel cell. Both transformations occur under the principle of electro-oxidation, which is dependent of several factors, such as time, pH of the reaction medium, electro catalyst used and temperature.

Noble metals, like gold and platinum, have already been extensively studied as electrocatalysts for the oxidation of glycerol and are very useful models to understand other more complex variables. Temperature change is still one of those system variables that has not been fully understood, in part, due to the difficulty of relating the physical meaning of the apparent activation energy of an oxidation process with the possible reaction routes that glycerol can follow during its transformation.

Thus, this work sought a new interpretation of the electrochemical activation energy from a comparative analysis between alcohols like glycerol. Thus, cyclic voltammetry at different temperatures was performed for glycerol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol and ethylene glycol in a basic environment using polycrystalline platinum and gold electrodes.

The voltammograms obtained showed that all alcohols tested follow the behavior of Arrhenius and that they do not have visible changes in the oxidation process at the different temperatures that were tested between 10°C and 30°C. From the comparison between the apparent activation energies obtained for the gold and platinum electrocatalysts, it is possible to infer that this physical chemical property not only reflects the ease with which the molecule has to be oxidized but also to the formation of different intermediates formed in these electrodes during oxidation.

Keywords: Electrochemistry, cyclic voltammetry, glycerol, gold, platinum, apparent activation energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de biodiesel - B100 por cada mês dos anos- 2005-2019 (m ³).....	2
Figura 2. Reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol, que reagem para formar o biodiesel e glicerol.....	2
Figura 3. Possíveis rotas de oxidação do glicerol e os subprodutos formados por cada uma das rotas.....	4
Figura 4. Representação da célula eletroquímica utilizada.....	9
Figura 5. Diagrama da célula montada com controle de temperatura.....	9
Figura 6. a) Varredura cíclica do potencial. b) Voltamograma resultante.....	10
Figura 7. Voltamograma em eletrodo de ouro (a) e platina (b) policristalino (Branco) nas temperaturas de 10°C, 15°C, 20°C, 25°C e 30°C; eletrólito: 0,1M NaOH; velocidade de varredura 50 mVs ⁻¹ ; terceiro ciclo.....	12
Figura 8. Varredura positiva e negativa da voltametria cíclica em ouro de 0,1 mol.L ⁻¹ – Glicerol, 1,2-propanodiol, Etilenoglicol e 1,3-propanodiol - respectivamente em 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C; Velocidade de varredura: 10 mVs ⁻¹ ; eletrólito 0,1 mol.L ⁻¹ de NaOH; terceiro ciclo.....	14
Figura 9. Varredura positiva e negativa da voltametria cíclica em platina de 0,1 mol.L ⁻¹ – Glicerol, 1,2-propanodiol, Etilenoglicol e 1,3-propanodiol - respectivamente em 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C; Velocidade de varredura: 10 mVs ⁻¹ ; eletrólito 0,1 mol.L ⁻¹ de NaOH; terceiro ciclo.....	17
Figura 10. Energias de ativação aparente da varredura positiva em eletrodo de ouro dos álcoois: Glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol.....	19
Figura 11. Energias de ativação aparente da varredura positiva em eletrodo de platina dos álcoois: Glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol.....	19

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura dos polióis estudados.....6

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

k - Constante de velocidade

A - Constante pré-exponencial

Ea - Energia de ativação

R - Constante dos gases

T - Temperatura

E - Potencial

ERH - Eletrodo reversível de hidrogênio

j - Densidade de corrente

CE - Contra eletrodo

WE - Eletrodo de trabalho

REF - Eletrodo de referência

NaOH - Hidróxido de sódio

KOH - Hidróxido de potássio

KMnO₄ - Permanganato de potássio

H₂O₂ - Peróxido de hidrogênio

MnO - Óxido de manganês

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Produção de biocombustíveis.....	1
1.2 Eletro-oxidação de glicerol	3
1.3 Cinética da eletro-oxidação.....	4
1.4 Polióis para comparação	5
2 OBJETIVOS	7
2.1 Objetivo geral	7
2.2 Objetivos específicos	7
3 METODOLOGIA	8
3.1 Limpeza	8
3.2 Aparato Experimental utilizado.....	8
3.3 A voltametria cíclica	10
3.4 Obtenção dos valores de Energia de ativação aparente	10
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
4.1 Estudo do perfil voltamétrico na ausência de polióis (Branços)	12
4.2 Perfil voltamétrico dos polióis em diferentes temperaturas sob o eletrodo de ouro policristalino.....	14
4.3 Perfil voltamétrico dos polióis em diferentes temperaturas sob o eletrodo de platina policristalino.....	16
4.4 Comparação e análise de todas as energias de ativação aparentem obtidas entre os polióis sob os eletrodos de ouro e platina.....	18
5 CONCLUSÃO	22
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23

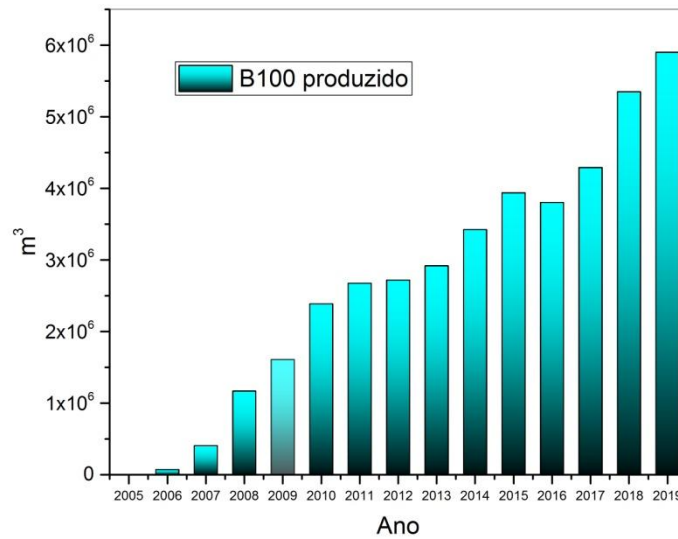
1 INTRODUÇÃO

1.1 Produção de biocombustíveis

Buscar novas fontes de energia, assim como possibilidades de tratar os resíduos químicos dessas fontes e os resíduos de outras matrizes energéticas já consolidadas, é uma questão latente para a uma política de sustentabilidade que se tornou força motriz para a realização de inúmeras pesquisas. Os biocombustíveis são uma alternativa que apresentam grande importância no mercado mundial, pois seus impactos ambientais são consideravelmente menores em comparação aos combustíveis de origem fóssil por, além de serem biodegradáveis, renováveis e terem na matriz energética a produção de plantas que consomem o CO₂ presente na atmosfera, características que cumprem com as regulamentações de diversos países que cada vez mais olham para a geração de uma energia limpa como uma questão de bem estar social para as próximas gerações.

No Brasil 41,5% de sua energia gerada é proveniente de fontes renováveis, sendo a hidráulica a mais expressiva fonte. O biodiesel se apresenta como uma fonte energética de grande importância e, em 2019, sua produção atingiu 5.901.104 m³ produzidos (EPE, 2020), crescendo 10,3% em relação ao ano anterior. A introdução deste biocombustível na matriz energética brasileira se deu por conta de leis nas quais percentuais de biodiesel são adicionados compulsoriamente no óleo diesel (ANP, 2019), explicando assim a crescente produção dele nos últimos anos. O percentual de B100 adicionado compulsoriamente atingiu 10,0 % em 2018 cumprindo a projeção final estabelecida na Lei nº 13.623/2016 que previa alcançar esse percentual até 2019 (BRASIL, 2016). Observe na Figura 1 o crescimento da produção de biodiesel de 2005 até 2019.

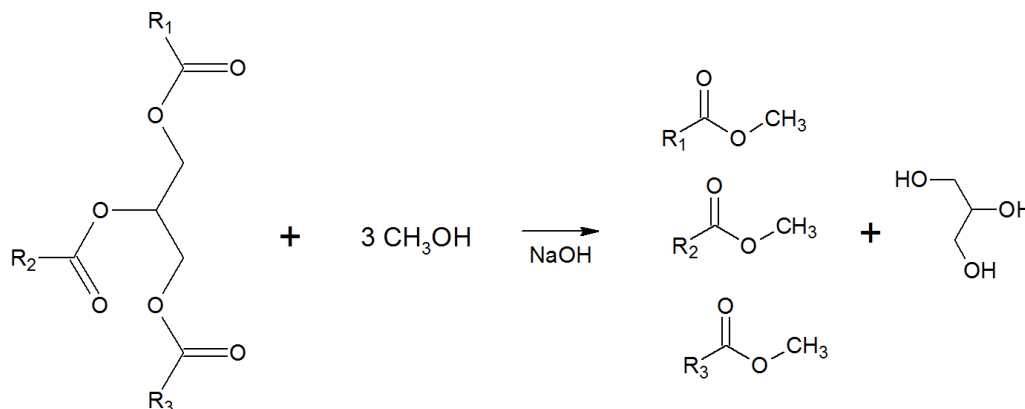
Figura 1. Produção de biodiesel - B100 por ano de 2005 a 2019 (m³).



Fonte: ANP (2020).

A produção do biodiesel é feita a partir da mistura de um óleo, podendo ser de origem vegetal (geralmente soja) ou animal, com um álcool (usualmente metanol) e uma base (hidróxido de potássio, KOH, ou hidróxido de sódio, NaOH, em escala industrial), que age como catalisador da reação. Essa é uma reação de transesterificação (Figura 2) na qual é produzida uma mistura de Biodiesel e Glicerina (Glicerol com pureza maior ou igual a 95%), que são separados por filtração. Através desse processo, a cada 90 m³ produzidos deste biocombustível são formados aproximadamente 10 m³ de glicerina como co-produto (MOTA e PESTANA, 2011).

Figura 2. Reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol, que reagem para formar o biodiesel e glicerol.



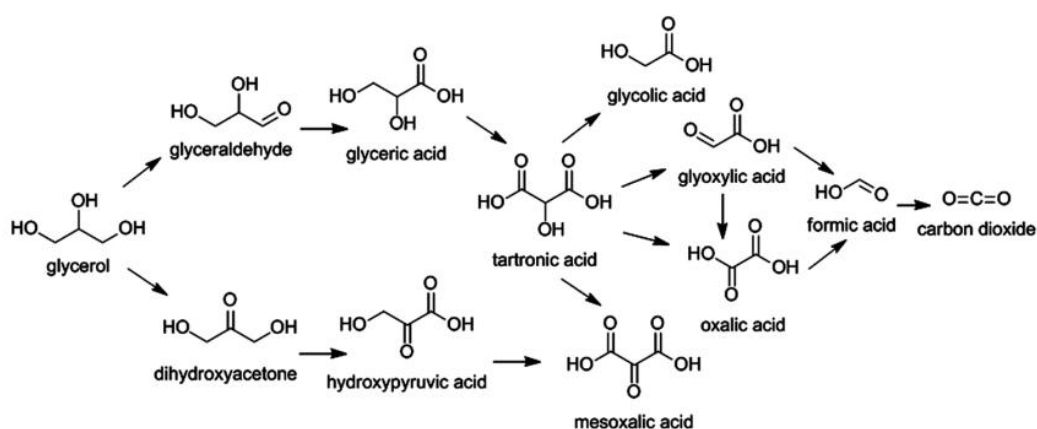
Fonte: autoria própria.

Embora existam diversas aplicações industriais para o uso da glicerina, essa alta produção, conseqüente da demanda por biodiesel, não é totalmente absorvida pelo mercado, gerando um enorme excedente e desvalorização do produto (NOVI *et al.*, 2018). Em resposta a isso busca-se desenvolver novas formas de aproveitar essa molécula, dando, assim, uma maior flexibilidade e diversidade econômica para as indústrias que tenham o glicerol como um de seus co-produtos.

1.2 Eletro-oxidação de glicerol

Os experimentos de eletrocatalise com o glicerol podem apresentar novas utilidades industriais a essa molécula, pois revela informações sobre duas principais possibilidades de uso: (a) Avaliar a viabilidade do Glicerol como própria fonte de energia através de sua oxidação (ZHANG, XIN, LI, 2012), (b) Buscar rotas de oxidação (Figura 3) dessa molécula que tenham, como resultado final produtos de maior valor agregado (SIMÕES, BARANTON, COUTANCEAU, 2010). A eletro-oxidação do glicerol já é um processo que vem sendo estudado desde a década de 80 (KAHYAOGLU, BEDEN, LAMY, 1984), trazendo os primeiros resultados em meio alcalino e ácido sobre superfícies metálicas de ouro e platina. Essa conversão eletroquímica envolve diversas etapas diferentes na reação e a conversão e distribuição dos produtos gerados são significativamente dependentes de fatores como: (i) eletrodo utilizado; (ii) concentração inicial de álcool; (iii) pH do eletrólito suporte; (iv) temperatura (GOMES, TREMILIOSI-FILHO, 2011; HUNSOM, SAILA, 2013). Já é consolidado na literatura científica por meio de técnicas analíticas auxiliares, como Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC - do inglês *High Performance Liquid Chromatography*), que metais nobres em meio alcalino oxidam mais facilmente o glicerol (KWON e KOPER, 2010; BELTRÁN-PRIETO *et al.*, 2013). Assim, neste trabalho, foram escolhidos como eletrodos de trabalho o ouro, Au, e a platina, Pt e o meio alcalino de NaOH para estudo da reação, deixando a temperatura, o foco de estudo deste trabalho, de mais fácil interpretação na busca de tornar a eletro-oxidação do Glicerol um processo cada vez mais fácil controle.

Figura 3. Possíveis rotas de oxidação do glicerol e os subprodutos formados por cada uma das rotas.



Fonte: BELTRÁN-PRÍETO *et al.* (2013)

1.3 Cinética da eletro-oxidação

A eletro-oxidação de álcoois apresenta um mecanismo de reação do tipo complexo, isso porque esta ocorre em duas ou mais etapas, formando espécies intermediárias. Essas espécies estão presentes no mecanismo, mas não na equação inicial (MARCH, 1992). É fundamental compreender este mecanismo para podermos dar continuidade ao estudo da cinética de reação, pois cada variável tem uma influência diferente na eletrocatalise, o que pode afetar diretamente o rendimento energético ou de produtos, dependendo da aplicação desejada.

Um parâmetro de grande relevância no estudo da cinética dos processos eletrodicos é a energia de ativação, que pode ser descrita como a quantidade mínima de energia necessária para uma reação química ocorrer. Este parâmetro, no entanto, é dependente da natureza do eletrodo utilizado, pois sua magnitude origina-se da energia da ligação química entre o material e a espécie reacional presente durante o processo de transferência de carga na oxidação (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

Muitos dados de eletrocatalise são obtidos em temperatura ambiente, porém, uma variação na temperatura, mesmo que pequena, pode causar mudanças consideráveis na reação, como o deslocamento do potencial padrão do eletrodo, deslocamento da constante de equilíbrio da reação, formação de diferentes óxidos de superfície no eletrodo, desativação da área eletroquimicamente ativa do sistema, entre outros

(CONWAY e WILKINSON, 1993). Estudos como os realizados por Gasteiger *et al.* (1994) já demonstravam importância da compreensão da energia de ativação para sistemas eletrocatalíticos ao registrar a dependência da temperatura para a oxidação do metanol.

Pesquisas mais recentes sobre o tema, embora ainda inconclusivas por conta da natureza diferente de cada material, demonstram que os valores de energia de ativação aparente são menores em meio alcalino do que em meio ácido, corroborando com a ideia inicial de que esse parâmetro reflete a facilidade de oxidação da molécula frente ao catalisador, o que sugere que este processo, em vários casos estudados, segue o comportamento de Arrhenius (SITTA, NAGAO, VARELA, 2013).

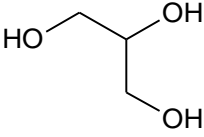
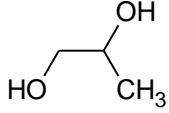
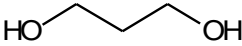
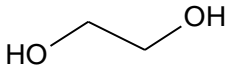
A energia de ativação de um processo eletrocatalítico também se mostra pouco explorada na aplicação de células a combustível utilizando álcoois (principalmente para polióis), visto que os esforços iniciais nessa área abrangeram apenas o metanol (COHEN, VOLPE, ABRUNA, 2007). Assim, mesmo ao tomar as pesquisas feitas com o glicerol, ainda não existe um consenso em relação a influência da temperatura e quais seriam os mecanismos de operação e quais os eletrocatalisadores são desejáveis para otimização do processo de eletro-oxidação. Explorar outros polióis similares ao glicerol, em conjunto com a variação de temperatura, pode trazer informações complementares de grande relevância para a compreensão do papel da estrutura molecular no mecanismo de reação.

1.4 Polióis para comparação

Embora as informações obtidas sobre a eletro-oxidação do glicerol sejam o foco do estudo por conta do excedente comercial, outros polióis com uma estrutura similar ao glicerol, possuindo 3 carbonos e mais de um grupo hidroxila (1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol), são de grande ajuda na interpretação dos dados pela análise comparativa entre eles. Trabalhos acadêmicos mostram que o número de hidroxilas, assim como a sua posição na molécula, possui um papel central na reatividade do álcool e nas possíveis rotas de oxidação que ele pode seguir (JIN, SUN, CHEN, 2012). Um último poliól de interesse que foi estudado neste projeto é o etilenoglicol que, diferente dos três álcoois mencionados anteriormente, possui uma estrutura molecular composta de dois carbonos e duas hidroxilas. O etilenoglicol, por conta de sua estrutura molecular, ajuda a informar, de maneira complementar, a influência do tamanho da cadeia carbônica na eletrocatalise

(KOSAKA, OSHIMA, OTOMO, 2011). A Tabela 1 a seguir compara a estrutura química de todos os álcoois utilizados.

Tabela 1. Estrutura dos polióis estudados.

Composto	Estrutura química
Glicerol	 <chem>OCC(O)CO</chem>
1,2-Propanodiol	 <chem>OCC(O)C</chem>
1,3-Propanodiol	 <chem>OCCCO</chem>
Etilenoglicol	 <chem>OCCO</chem>

Fonte: autoria própria.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo obter uma melhor compreensão do efeito da temperatura no processo de eletro-oxidação do glicerol e o significado físico da energia de ativação aparente de uma eletrocatalise, utilizando álcoois de estrutura similar para uma análise comparativa.

2.2 Objetivos específicos

- ❖ Obter os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ouro e platina policristalinos em meio básico na ausência de polióis nas temperaturas de 10°C, 15°C, 20°C, 25°C e 30°C.
- ❖ Realizar a voltametria cíclica nos eletrodos de ouro e platina em diferentes temperaturas para os polióis: Glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol.
- ❖ Colher as energias de ativação aparente do processo de oxidação de todos os álcoois, em ambos eletrodos, por potencial.
- ❖ Propor uma interpretação do significado físico das energias de ativação aparente obtidas utilizando os dados obtidos nos voltamogramas.

3 METODOLOGIA

3.1 Limpeza

O sistema de eletro-oxidação de moléculas orgânicas é extremamente sensível à contaminação por outras moléculas indesejadas na reação e, por este motivo, é indispensável para a realização do procedimento experimental um cuidado especial com a limpeza e manuseio das vidrarias a serem utilizadas.

Para a limpeza do material utilizado é preparada uma solução de permanganato de potássio (KMnO_4) alcalinizada com hidróxido de sódio (NaOH), que oxidará os compostos orgânicos. Para esse processo ocorrer a vidraria é deixada imersa nessa solução por no mínimo 12 horas. Após esse período, os compostos orgânicos que foram oxidados deixam subprodutos adsorvidos às paredes internas da vidraria, sendo alguns destes visíveis sob o aspecto de manchas marrons. Esses subprodutos são removidos através da lavagem com uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) acidificada com ácido sulfúrico (H_2SO_4), que resulta na redução desses compostos, bem como na eliminação do permanganato de potássio residual como descrito na equação abaixo.



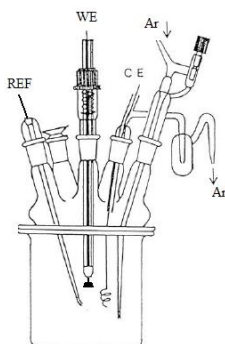
A solução de peróxido de hidrogênio é então descartada e a vidraria é lavada diversas vezes com água ultrapura (Millipore, sistema Milli-Q), e fervida por 15 minutos, em uma chapa de aquecimento comercial, pois o vapor de água formado ajuda na remoção de possíveis resíduos orgânicos. Essa etapa é repetida por mais 2 vezes antes da vidraria ser considerada apta para a realização dos experimentos.

3.2 Aparato Experimental utilizado

Para realização dos experimentos eletroquímicos foi usada uma célula eletroquímica construída sob medida em vidro Pirex, sem separação entre compartimentos, com cinco aberturas na parte superior para entradas do contra eletrodo (CE), eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (REF) e um borbulhador que

possibilita a entrada de argônio na célula, permitindo borbulhar o gás diretamente na solução ou apenas introduzi-lo na atmosfera da célula. Observe na Figura 4 a representação da célula eletrolítica com todos os componentes citados anteriormente presentes.

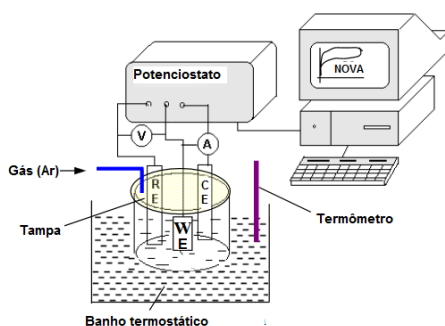
Figura 4. Representação da célula eletroquímica utilizada.



Fonte: HARVEY *et al.* (2005)

Foi utilizado um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como referência, um fio de platina como contra eletrodo e monocristais poliorientados de ouro e platina como eletrodos de trabalho. Esta célula montada foi imersa em um banho termostático (SL-152 - Solab®), para o controle e variação de temperatura, os eletrodos foram conectados ao potenciostato (PGSTAT302N - Metrohm®) e este ao computador onde seus parâmetros, como método, intervalo de potencial, velocidade de varredura e número de ciclos, foram definidos utilizando o software NOVA. A Figura 5 traz um diagrama com o sistema montado.

Figura 5. Diagrama da célula montada com controle de temperatura.



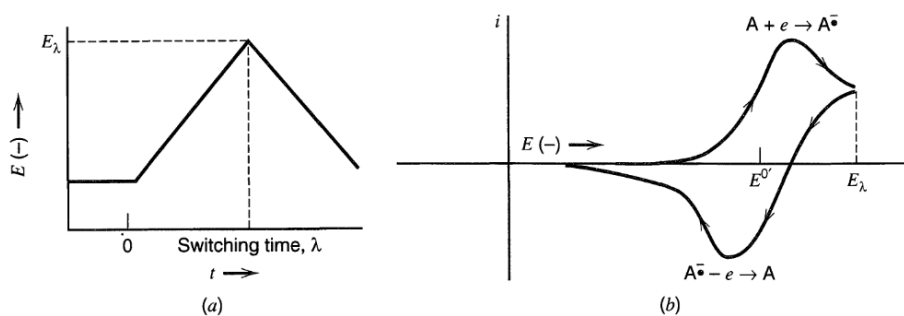
Fonte: HARVEY *et al.* (2005), adaptado.

Todos os reagentes utilizados (Glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etileno glicol, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico) foram da marca Sigma-Aldrich®, com pureza $\geq 99\%$.

3.3 A voltametria cíclica

Neste trabalho fundamentalmente utilizou-se a técnica eletroquímica de voltametria cíclica. A voltametria cíclica consiste na imposição de um potencial em forma de onda triangular que varia no eletrodo de trabalho em relação ao tempo com a medição simultânea da corrente obtida no sistema, expressa graficamente pela Figura 6 (BARD, 1980). A eficiência desta técnica resulta de sua habilidade de fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsortivos (BARD, 1980; WEINER, 1998).

Figura 6. a) Varredura cíclica do potencial. b) Voltamograma resultante.



Fonte: BARD (1980).

3.4 Obtenção dos valores de Energia de ativação aparente

A energia de ativação, a energia mínima necessária para que uma reação ocorra, é um fator praticamente independente da temperatura do sistema, mas que se relaciona com ela através da equação de Arrhenius (Veja a equação 3.2).

$$\ln \cdot k = \ln \cdot A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3.2)$$

Onde:

k = constante de velocidade da reação

A = constante pré-exponencial

E_a = Energia de ativação

R = Constante dos gases

T = Temperatura

Essa equação empírica demonstra a dependência da constante de velocidade da reação com a temperatura, podendo ser utilizada para construção gráfica. Caso o gráfico formado com a partir dessa equação seja uma linha reta, pode-se dizer que a reação possui um comportamento de Arrhenius, e através de sua inclinação é determinada a energia de ativação da reação. Na voltametria cíclica a densidade de corrente (j) pode ser usada como medida da velocidade da reação e, como a concentração dos álcoois se manteve a mesma durante todos os experimentos, pode ser usada neste trabalho no lugar de k , uma vez que será proporcional à constante de velocidade.

Para construir a curva de energia de ativação foi preciso tomar valores de densidade de corrente advindos de um mesmo potencial em várias temperaturas, com o intuito de garantir que as correntes utilizadas são referentes ao mesmo processo reacional. Como as voltametrias cíclicas nem sempre registram valores de corrente em um potencial exato, foi realizada uma interpolação linear para obter conjuntos de correntes relativos aos mesmos potenciais, para todas as temperaturas testadas. Assim, nas regiões do voltamograma em que aparece atividade de corrente, foram registrados esses valores interpolados em um espaçamento de 10 mV até essa atividade eletroquímica cessar. Para cada ponto foi traçada a melhor reta para obtenção da energia de ativação aparente em cada potencial. Os coeficientes de linearidade obtidos para as retas foram usados como incerteza da medida e inseridos no gráfico de Energia de Ativação Aparente x potencial (Figuras 10 e 11) como erro da medida. Dessa forma, a grandeza da barra de erro é uma indicação do atendimento do comportamento de Arrhenius naquele ponto, ou seja, quanto menor a barra de erro, mais próximo do comportamento de Arrhenius a reação se encontra.

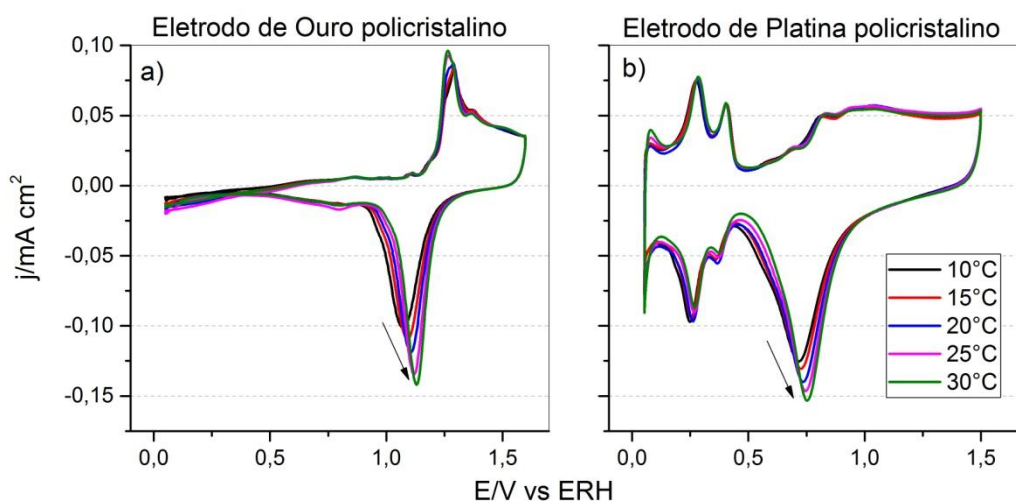
Como ilustração, alguns gráficos de Arrhenius são apresentados nos anexos 2 e 3, referentes a um potencial específico durante a varredura positiva de cada eletrodo, mostrando o valor da inclinação da reta usada para o cálculo da energia de ativação aparente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo do perfil voltamétrico na ausência de polióis (Branco)

Na Figura 7 é mostrado o perfil voltamétrico dos eletrodos de ouro e platina policristalino, em diferentes temperaturas, em NaOH 0,1 mol.L⁻¹. A partir destes perfis é possível avaliar a limpeza do sistema e se os dados obtidos utilizando polióis são apenas relacionadas a influência dessas moléculas. Além disso essas voltametrias revelam alguns mecanismos fundamentais da eletrocatalise. Estes perfis foram feitos a diferentes temperaturas controladas de 10°C, 15°C, 20°C, 25°C e 30°C com uma velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹ na ausência de oxigênio no ambiente eletroquímico.

Figura 7. Voltamograma em eletrodo de ouro (a) e platina (b) policristalino (Branco) nas temperaturas de 10°C, 15°C, 20°C, 25°C e 30°C; eletrólito: 0,1 mol.L⁻¹ NaOH; velocidade de varredura 50 mVs⁻¹; terceiro ciclo.



Fonte: autoria própria.

É facilmente observado pelo perfil desses voltamogramas as diferenças nos processos de redox que cada eletrodo promove. Ao analisar primeiro o perfil do ouro é possível ver que em potenciais inferiores a 0,7 V há um processo puramente capacitivo, no qual só há acomodações de espécies na superfície do eletrodo (BUTT *et al.*, 2010), assinalado pela simetria das correntes que se mostram paralelas mesmo com a mudança de potencial dentro desta faixa, já esse mesmo processo capacitivo ocorre na platina na estreita faixa de potencial compreendida entre 0,4 V e 0,6 V. Vale mencionar que os valores de corrente levemente negativos obtidos na inclinação dos potenciais que

antecedem 0,5 V para o ouro são resultado de uma interação da superfície do eletrodo com o oxigênio que é eletronegativamente carregado, pois mesmo em um ambiente saturado de argônio a mínima presença de oxigênio altera essa sensível região do voltamograma. Essa influência das espécies remanescentes de oxigênio é raramente notada em voltametrias contendo polióis devido as altas correntes geradas durante a oxidação.

A primeira região do voltamograma de platina, compreendida entre 0,05 V e 0,4 V, é onde ocorre a adsorção/dessorção de hidrogênio e possui picos característicos praticamente simétricos entre as varreduras positivas e negativas. Essa simetria é um ótimo exemplo de uma reação reversível que se mostra praticamente inalterada pela diferença da temperatura, constatação importante, pois pode indicar que na faixa de temperatura trabalhada o eletrodo não teve uma diferença expressiva de seus sítios ativos (TRUNOV, 2015). Veja no Anexo 1 o efeito da presença oxigênio neste voltamograma de platina, explicando assim a necessidade da desoxigenação.

Já em potenciais superiores a 0,7 V, em ambos voltamogramas, é possível ver a formação das primeiras espécies oxigenadas, ressaltando que no ouro elas se formam mais facilmente, como indica o rápido aumento de corrente na curva, alcançado o pico em 1,3 V. Algumas das espécies oxigenadas formadas nas superfícies desses eletrodos como Pt-OH e Au-OH podem realizar o "*place-exchange*", processo irreversível no qual essas espécies adsorvidas (OH ou O) penetram na primeira camada metálica do eletrodo, através de um intercambio com átomos de metal subjacentes (CONWAY, 1995). Todavia, o aumento da temperatura nesses processos de oxidação não elevou as correntes de maneira expressiva, o que sugere que a cinética de formação desses óxidos em ambas superfícies não é muito dependente da temperatura.

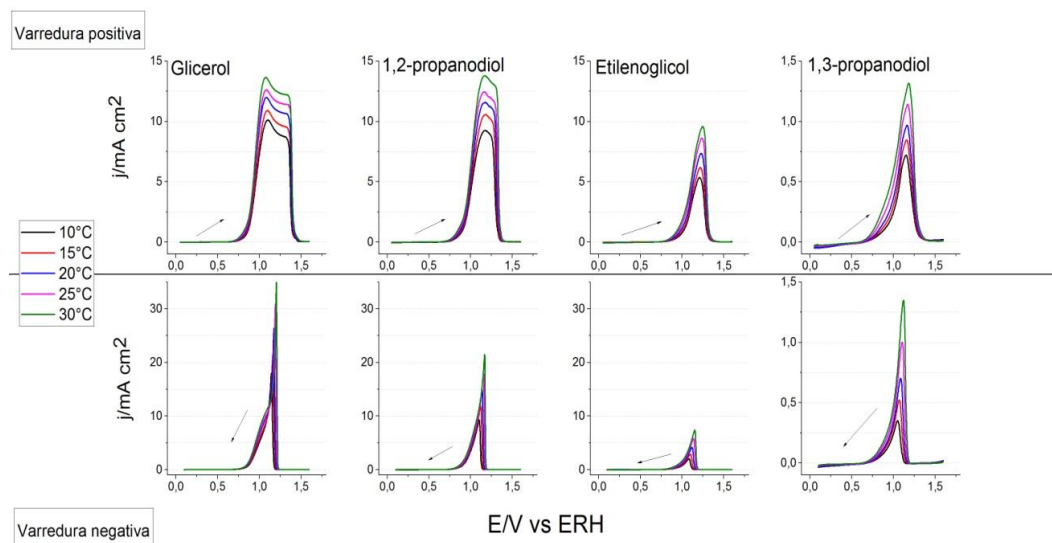
O cenário e as informações obtidas nessas voltametrias cíclicas mudam expressivamente quando vemos as reduções que ocorrem. É visto nessa etapa da varredura a redução acelerada dos óxidos, anteriormente formados na superfície dos eletrodos na varredura positiva, indicada pelos picos agudos que formam o processo denominado de reativação da superfície do eletrodo. O aumento da temperatura nesse processo de redução dos óxidos forma picos cada vez maiores e deslocados em direção dos picos de oxidação que significam o favorecendo da reversibilidade deste processo de óxido-redução como sugerido por Conway *et al.*, lembrando que um dos motivos da irreversibilidade do processo como um todo é a possibilidade que os óxidos formados na superfície tem de realizar o "*place-exchange*" mencionado anteriormente.

Analisando esses efeitos proporcionados pela variação da temperatura dos processos redox nas superfícies de ouro e platina pode-se agora buscar interpretações plausíveis para os processos de oxidação de um sistema complexo, como a oxidação de diferentes polióis. Mais importante ainda é saber que a mudança de temperatura apresentou efeitos muito similares para os eletrodos embora os processos sejam bem distintos, essa informação será muito útil na comparação das energias de ativação, mas antes deve ser conduzida a análise das voltametrias cíclicas dos polióis.

4.2 Perfil voltamétrico dos polióis em diferentes temperaturas sob o eletrodo de ouro policristalino.

A eletro-oxidação de todos os polióis utilizados sobre o eletrocatalisador de ouro podem ser vistos a seguir na Figura 8. Para facilitar a visualização e interpretação dos resultados, as curvas obtidas nas varreduras positivas e negativas foram separadas, visto que se tratam de processos bem distintos, como pode ser facilmente deduzido apenas por seus perfis voltamétricos.

Figura 8. Varredura positiva e negativa da voltametria cíclica em ouro de 0,1 mol.L⁻¹ – Glicerol, 1,2-propanodiol, Etilenoglicol e 1,3-propanodiol - respectivamente em 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C; Velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹; eletrólito 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH; terceiro ciclo.



Fonte: autoria própria.

Começando a análise pela varredura positiva, a primeira diferença notável entre os polióis é o formato de suas curvas de oxidação visto que para o glicerol e 1,2-

propanodiol temos a formação de dois picos separados (mais visível no glicerol) e para os demais apenas um pico visível. Essa separação de picos pode ser interpretada como a visibilidade de processos de oxidação distintos ocorrendo na superfície do eletrodo. Isso não significa que o etilenoglicol e o 1,3-propanodiol só possuem um processo de oxidação ocorrendo, uma vez que é muito provável que esse pico principal observado esteja sobrepondo a energia liberada em outros processos simultâneos (CONWAY, 1995). Todavia, o fato de esses picos distintos existirem para os dois primeiros álcoois significa que processos de oxidação e formação de intermediários diferentes fazem parte da rota de oxidação desses álcoois e que não são alcançados nos outros. Outro indicativo disso é a própria densidade de corrente que decresce na ordem glicerol > 1,2 propanodiol > etilenoglicol > 1,3 propanodiol. Note que o 1,3-propanodiol tem sua escala 10 vezes menor que a dos outros, o que pode ser explicado através de fatores presentes na estrutura molecular, como será feito ao decorrer dessa discussão. O aumento da temperatura fez com que as densidades de corrente obtidas aumentassem, favorecendo as reações, e como o perfil voltamétrico se manteve o mesmo pode ser considerado como uma evidência de que nesta faixa escolhida nenhuma reação de alta intensidade nova surgiu, lembrando sempre da possibilidade de sobreposição de picos.

A varredura negativa, embora seguindo o mesmo padrão anterior quanto a ordem de densidades de corrente obtidas entre os álcoois, se mostrou muito mais uniforme quanto ao perfil obtido com seus picos agudos seguidos de uma queda constante ao longo dos potenciais. Essa semelhança pode ser atribuída à natureza do processo de oxidação que ocorre nessa etapa conhecida como a reativação da superfície eletroquimicamente ativa do eletrodo. Durante a varredura positiva diversas espécies oxidadas não são imediatamente liberadas para a solução e acabam ficando adsorvidas na superfície do eletrodo. Essas mesmas espécies, posteriormente, são oxidadas em um processo intenso e rápido na varredura negativa que, por sua vez, é mais sensível à variação de temperaturas (COHEN, VOLPE, ABRUNA, 2007). Isso significa que o formato dos picos apenas não pode informar as possíveis etapas reacionais que ocorrem neste momento já que não se sabe ao certo apenas com essa técnica quais espécies podem estar adsorvidas para oxidação de cada álcool, sendo um dado de difícil interpretação. No que se refere a variação da temperatura, novamente temos um processo que segue o comportamento de Arrhenius, como será visto adiante nas energias de ativação aparente obtidas com baixa incerteza associada.

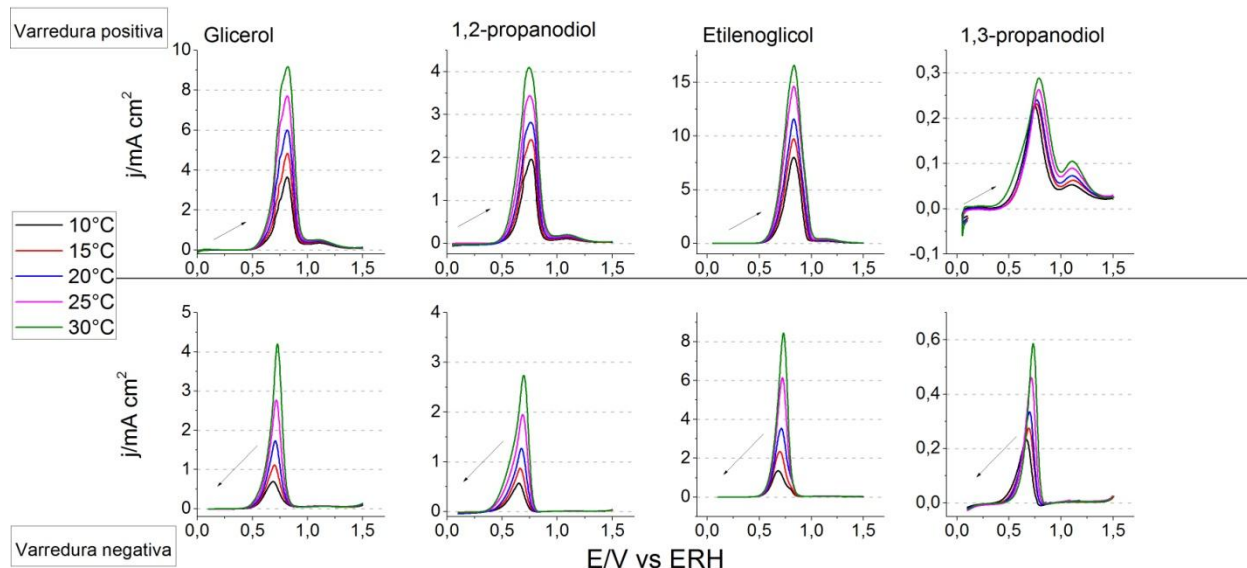
Como mencionado anteriormente, existem dois fatores principais na estrutura molecular que ditam a facilidade de oxidação de uma molécula, o número de hidroxilas e o posicionamento delas. As hidroxilas são responsáveis pela ligação entre a molécula e o eletrodo durante a transferência de carga que possibilitará a oxidação, quanto maior o número de hidroxilas maior será a possibilidade dessa ligação ocorrer durante o contato entre molécula e eletrodo. Por fim a vicinalidade das hidroxilas, isto é a possibilidade dessas hidroxilas estarem em carbonos vizinhos, se torna outro fator para a oxidação pois a molécula terá uma região eletronegativa maior que facilitará esse contato com o eletrodo, além de ajudar diretamente na oxidação ao enfraquecer as ligações entre os carbonos dessa região devido à densidade exercida pelas próprias hidroxilas (FERNÁNDEZ, MARTINS, CAMARA, 2012).

Através dessa explicação é mais fácil compreender que o glicerol tem a maior densidade de corrente pelo fato de ter o maior número de hidroxilas e o 1,3-propanodiol ter a menor densidade de corrente por ser o único a não ter hidroxilas vicinais. Todavia, apenas esse fator não explica a diferença entre o 1,2-propanodiol e o etilenoglicol já que ambos possuem duas hidroxilas vicinais. A diferença de atividade entre os álcoois pode ser explicada pela natureza do eletrodo em questão. Por mais influente que a estrutura possa ser, cada eletrocatalisador abre possibilidades completamente diferentes para cada molécula, como será possível observar para o eletrodo de platina policristalino discutido a seguir.

4.3 Perfil voltamétrico dos polióis em diferentes temperaturas sob o eletrodo de platina policristalino.

A eletro-oxidação de todos os polióis utilizados sobre o eletrocatalisador de platina podem ser vistos a seguir na Figura 9. As mesmas separações, legendas e esquema de cores foram utilizadas em relação ao voltamograma de ouro.

Figura 9. Varredura positiva e negativa da voltametria cíclica em platina de 0,1 mol.L⁻¹ – Glicerol, 1,2-propanodiol, Etilenoglicol e 1,3-propanodiol - respectivamente em 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C; Velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹; eletrólito 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH; terceiro ciclo.



Fonte: autoria própria (OriginPro®).

Observando a varredura positiva é possível notar como, sobre platina, o perfil de eletrooxidação dos álcoois segue processos diferentes que sobre ouro, a começar pelo número de picos que desta vez estão divididos para todos os álcoois em um principal, entre 0,5 V e 0,8 V, e um pico secundário após 0,1 V (de mais fácil visualização no 1,3-propanodiol). Outra diferença relevante são as intensidades de corrente que seguem a ordem etilenoglicol > glicerol > 1,2 propanodiol > 1,3 propanodiol. Embora a temperatura teve a mesma ação de auxiliar a reação tornando-a mais favorável, é possível ver que essa alteração não é uniforme como no ouro em todos os álcoois já que o 1,3-propanodiol mostra uma variação mínima de sua densidade de corrente em comparação aos outros. Todas essas diferenças que não são explicadas apenas pela estrutura molecular do álcool oxidado, seja pelo número de hidroxilas que facilitam a adsorção e transferência de elétrons ou o tamanho da cadeia orgânica e sua possibilidade de formação de intermediários. Isso aponta para a influência específica que esse catalisador desempenha em cada situação e já pode ser tomado como evidência de que a rota de oxidação promovida na platina pode ter outros parâmetros mais influentes que ditam a reação, como será visto na comparação das energias de ativação aparentes.

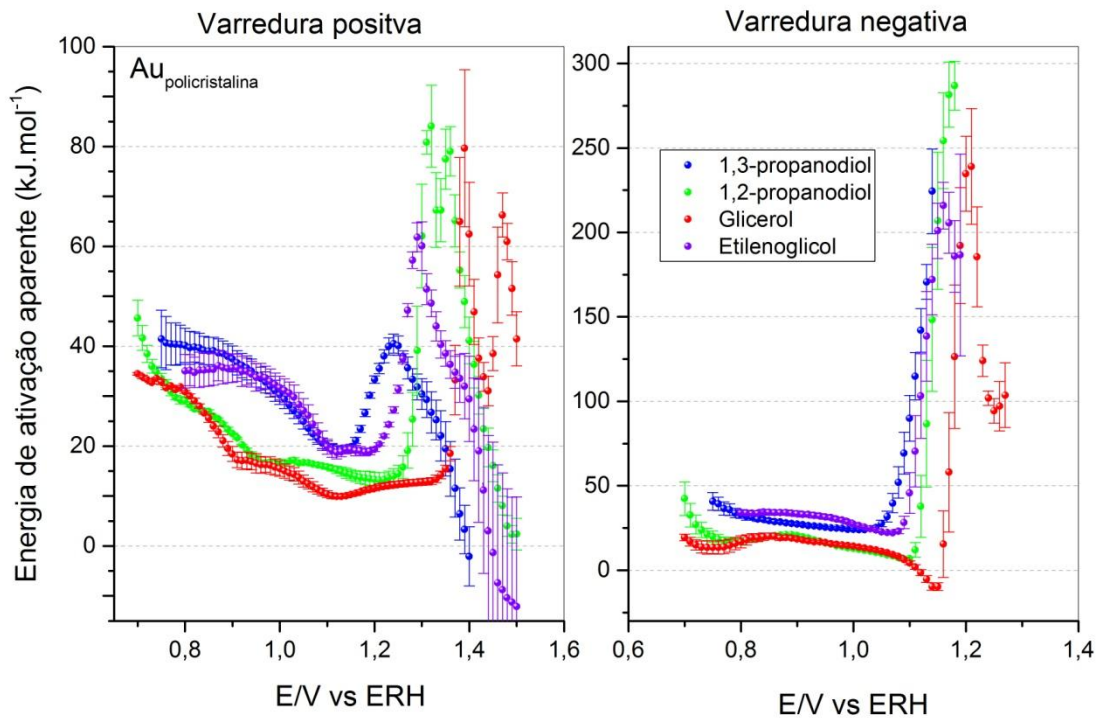
A varredura negativa por sua vez obteve um perfil mais parecido ao do ouro com apenas um pico agudo (embora mais largo) durante a oxidação dos adsorbatos formados na varredura positiva. A temperatura favoreceu a reação dessa etapa do ciclo de maneira uniforme entre os compostos. Note que, com o aumento da temperatura, os picos da varredura negativa são deslocados para potenciais mais positivos com o aumento da temperatura, esse efeito pode ser referido como o deslocamento do onset e é um ponto de atenção por poder afetar a rota de oxidação (ROQUET *et al.*, 1997).

Como discutido, apenas a variação da temperatura não revelou nenhum aspecto novo para a discussão dos possíveis mecanismos reacionais da eletro-oxidação dos álcoois utilizados. Mas ao tratar esses dados (conforme exposto na metodologia) é possível obter as energias de ativação aparente desses processos e expandir a discussão. Na próxima seção o foco da discussão será justamente essas energias de ativação e como elas podem estar relacionadas com as rotas de oxidação de um álcool.

4.4 Comparação e análise de todas as energias de ativação aparentem obtidas entre os polióis sob os eletrodos de ouro e platina.

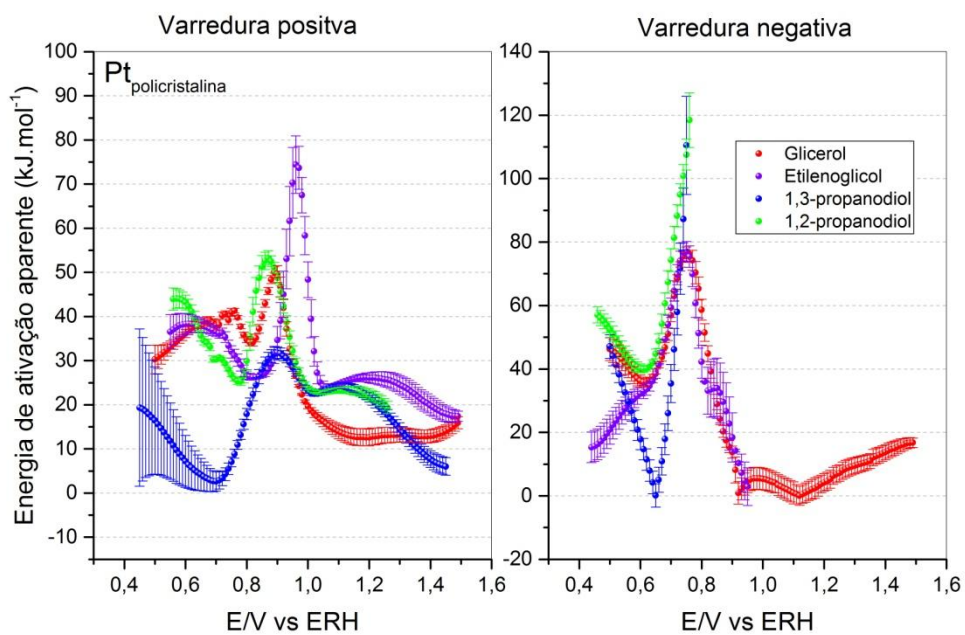
Para uma análise ampla foram plotados juntos todas as energias de ativação aparente obtidas tanto da varredura positiva quanto da varredura negativa para os eletrodos de ouro e platina respectivamente. O objetivo, como discutido anteriormente, é buscar padrões que ajudem na interpretação dos possíveis processos de oxidação e do significado intrínseco da energia de ativação aparente em um processo de eletro-oxidação. Na próxima página, as figuras 10 e 11 permitem a visualização dessas energias em todos os potenciais analisados para ambos eletrodos.

Figura 10. Energias de ativação aparente da varredura positiva em eletrodo de ouro dos álcoois: Glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol.



Fonte: autoria própria.

Figura 11. Energias de ativação aparente da varredura positiva em eletrodo de platina dos álcoois: Glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol.



Fonte: autoria própria.

Nas energias obtidas para a varredura positiva é possível ver que os eletrodos seguem um padrão praticamente oposto ao comparar os álcoois. Para uma interpretação correta dos gráficos é preciso lembrar que as faixas de potencial que ocorre a oxidação principal no ouro são de 0,8 V até 1,2 V e para platina de 0,6 V até 0,8V. Isso explica os dados com alta incerteza associada em potenciais antes e depois dessas faixas, sendo menos expressivo para a platina por conta daquele segundo pico expressivo alongado de oxidação. Tendo delimitado a faixa de potencial a ser interpretada é possível ver que as energias de ativação para o eletrodo de ouro são inversamente proporcionais a densidade de corrente liberada durante a oxidação, fazendo o glicerol ter a menor energia de ativação enquanto o 1,3-propanodiol tem a maior energia de ativação. Esse resultado está em concordância com a visão simplificada de que a energia de ativação de um processo químico reflete a facilidade que o mesmo tem de ocorrer (COHEN,VOLPE, ABRUNA, 2007), todavia os dados obtidos para o eletrodo de platina apontam uma outra interpretação. Para a platina, com exceção do etileno glicol, a energia de ativação é proporcional a densidade de corrente obtida fazendo desta vez com que o glicerol tenha a maior energia de ativação enquanto o 1,3-propanodiol tenha a menor energia de ativação.

Para a varredura negativa se tem um processo muito mais complexo, como mencionado anteriormente em todos os alcoóis ocorre uma variação significativa do onset das reações de oxidação com a mudança de temperatura (como discutido nos voltamogramas de platina). Essa variação implica numa energia de ativação menos acurada, justamente pela incerteza de que um processo que ocorre em um determinado potencial é o mesmo para todas as temperaturas. Outra diferença fundamental é que neste caso a oxidação é feita a partir de diferentes adsorbatos implicando em processos nos quais as espécies oxidadas no início são desconhecidas, podendo ser ou não parecidas entre si como os diferentes polióis testados. Mesmo com essas incertezas associadas veja que além de perfis muito parecidos, a ordem de grandeza dos valores de energia de ativação se mostrou o mesmo que na varredura positiva para ambos eletrodos implicando que a oxidação dos adsorbatos na reativação da superfície seguem os mesmos princípios que a rota de oxidação que os formou inicialmente.

Dessa forma esses resultados indicam que a energia de ativação aparente em uma eletro-oxidação demanda uma outra interpretação que vá além da facilidade do processo como um todo de ocorrer para a platina. Foi já reportado e esquematizado (OLIVEIRA *et al.*, 2014) que as diferentes rotas de oxidação do glicerol só são possíveis

pelo seu número de hidroxilas, dessa forma a oxidação do glicerol procede de forma a gerar distintos intermediários com estado de oxidação mais elevado por ter uma estrutura favorável. Já o 1,3-propanodiol, por conta de sua estrutura, apresenta limitações para formar certos intermediários que são fundamentais para sua oxidação completa indicando que a rota de oxidação dessa molécula contém menos intermediários, ao ter dificuldade em formar moléculas com estado de oxidação mais elevados, em comparação ao glicerol. A importância desta constatação reside no fato de que a energia de ativação aparente pode ser interpretada como sendo um reflexo do intermediário de oxidação majoritariamente produzido ao invés de ser apenas a facilidade com a qual a molécula inicial sofre oxidação. Essa possibilidade expandida não contrária os resultados obtidos com o ouro pois, devido ao maior poder catalítico desse eletrodo, é provável que o efeito mais expressivo proporcionado pela variação da temperatura seja a facilidade com que a reação como um todo ocorra já que o caminho de oxidação promovido seja alcançado com mais facilidade, mesmo ao formar intermediários com maior número de oxidação.

5 CONCLUSÃO

Através desse trabalho foi possível verificar que as reações que participam dos processos de eletro-oxidação do glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol seguem o comportamento de Arrhenius para os eletrodos de ouro e platina policristalinos. As energias de ativação obtidas correspondem a processos complexos que dependem provavelmente de três variáveis (tempo, temperatura e potencial). A partir de um método de análise comparativa foi sugerido uma nova interpretação da energia de ativação para processos de oxidação como sendo reflexo dos intermediários majoritariamente formados para a platina e a facilidade com a qual a molécula inicial passa por uma oxidação para o ouro cujo poder de catálise é maior. A hipótese levantada nesse trabalho pode ser expandida e reforçada mediante a estudos futuros que acoplem ao sistema um método auxiliar de caracterização que possa indicar quais espécies estão sendo formadas ao longo da voltametria e quais mudanças superficiais o eletrodo em questão pode estar passando. De tal maneira, que a energia de ativação aparente obtida de um álcool possa ser utilizada como parâmetro para compreender e modular a reação de acordo com os objetivos do pesquisador.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. **Dados estatísticos**. Atualizado: Sexta, 07 de Fevereiro de 2020, 07h16. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. Acesso em: 09 de fev. 2020

ANP. **Biodiesel**. Atualizado: Terça, 15 de Outubro de 2019, 12h34. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 09 de fev. 2020

BRASIL. **Lei nº 13.263, de março de 2016**. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/l13263.htm. Acesso em: 09 de fev. 2020

BARD, A. J. *et al.* **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: Wiley, Vol.71(1-2), p. 61-64, 1980.

BELTRÁN-PRIETO, J. C. *et al.* **Development of an hplc method for the determination of glycerol oxidation products**. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, v. 36, n. 19, p. 2758-2773, 2013.

BUTT, H. J. *et al.* **Surface and interfacial forces**. Weinheim: Wiley-VCH, v. 1, p. 93-125, 2010.

COHEN, J. L.; VOLPE, D. J.; ABRUNA, H. D. **Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 9, n. 1, p. 49-77, 2007.

CONWAY, B. E. **Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process**. Progress in surface science, v. 49, n. 4, p. 331-452, 1995.

CONWAY, B. E. e WILKINSON, D. P. **Non-isothermal cell potentials and evaluation of entropies of ions and of activation for single electrode processes in non-aqueous media**. Electrochimica acta, v. 38, n. 7, p. 997-1013, 1993.

EPE. **Balanco Energético Nacional 2019.** Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2019>. Acesso em: 09 de fev. 2020

FERNÁNDEZ, P. S.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. A. **New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes.** *Electrochimica acta*, v. 66, p. 180-187, 2012.

GASTEIGER, H. A. *et al.* Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 141, n. 7, p. 1795, 1994.

GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. **Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media.** *Electrocatalysis*, v. 2, n. 2, p. 96, 2011.

HARVEY, M. D. F. *et al.* **Coatings for offshore applications by high velocity wire flame spraying.** In: CORROSION 2005. NACE International, 2005. Tampa

HUNSOM, M. e SAILA, P. **Product distribution of electrochemical conversion of glycerol via Pt electrode: Effect of initial pH.** *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 8, n. 9, p. 11288-11300, 2013.

JIN, C.; SUN, X.; CHEN, Z. **Electrocatalytic Oxidation of C3 Alcohols on Au, Pt and Pt-Modified Au Electrodes.** *Chemical engineering & technology*, v. 35, n. 6, p. 1064-1068, 2012.

KAHYAOGLU, A.; BEDEN, B.; LAMY, C. **Oxydationelectrocatalitique du glycerol sur electrodes d'oret de platineen milieu aqueux.** *Electrochimica acta*, v. 29, n. 10, p. 1489-1492, 1984.

KOSAKA, F.; OSHIMA, Y.; OTOMO, J. **Electrochemical performance for the electro-oxidation of ethylene glycol on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperature.** *Electrochimica acta*, v. 56, n. 27, p. 10093-10100, 2011.

KWON, Y. e KOPER, M. TM. **Combining voltammetry with HPLC: application to electro-oxidation of glycerol**. *Analytical Chemistry*, v. 82, n. 13, p. 5420-5424, 2010.

MARCH, Jerry. **Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure**. John Wiley & Sons, (3rd ed.), New York: Wiley, p. 657-664, 1992.

MOTA, C. A. e PESTANA, C. FM. **Co-produtos da Produção de Biodiesel**. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

NOVI, J. C. *et al.* **Análise da gestão do glicerol: riscos e oportunidades sobre sua destinação frente à lacuna normativa e aspectos sustentáveis**. *REAd. Revista Eletrônica de Administração (Porto Alegre)*, v. 24, n. 3, p. 217-243, 2018.

OLIVEIRA, V. L. *et al.* **Studies of the reaction products resulted from glycerol electrooxidation on Ni-based materials in alkaline medium**. *Electrochimica Acta*, v. 117, p. 255-262, 2014.

ROQUET, L. *et al.* **Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects**. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 16, p. 2387-2394, 1994.

SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. **Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 93, n. 3-4, p. 354-362, 2010.

SITTA, E.; NAGAO, R.; VARELA, H. **The electro-oxidation of ethylene glycol on platinum over a wide pH range: oscillations and temperature effects**. *PloSone*, v. 8, n. 9, 2013.

TICIANELLI, E. A. e GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. Vol. 17. Edusp, p. 77-92, 1998.

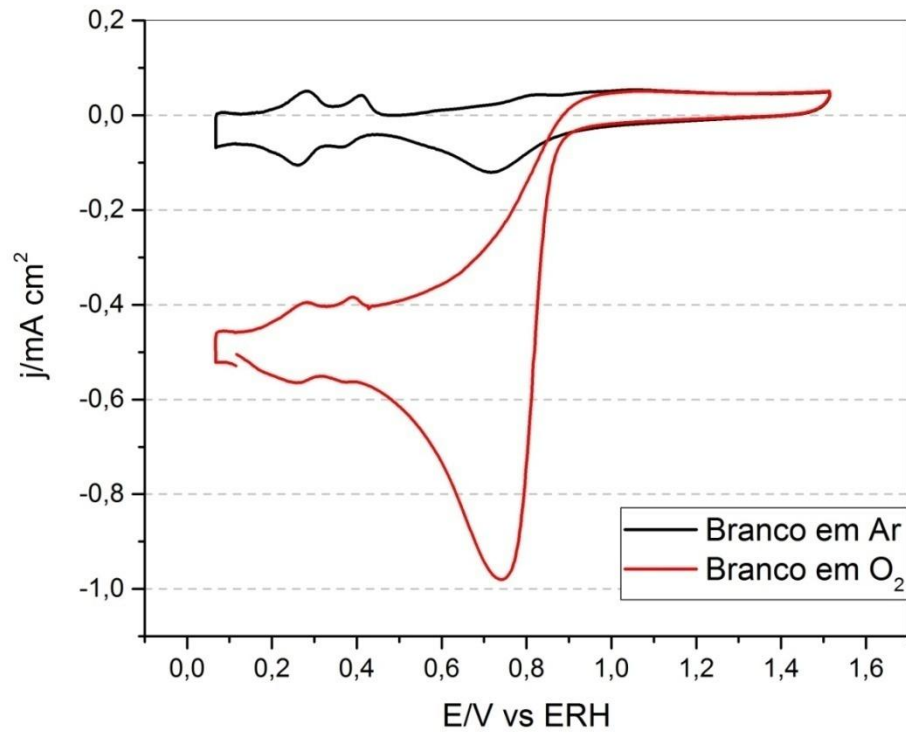
TRUNOV, A. M. **On the mechanism of oxygen reduction on single-crystal and polycrystalline Pt electrodes in alkaline media.** Russian Journal of Electrochemistry, v. 51, n. 4, p. 332-338, 2015.

WEINER, S. A. **Fuel cell stationary power business development.** Journal of power sources, v. 71, n. 1-2, p. 61-64, 1998.

ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. **Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: cogeneration of electricity and valuable chemicals.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 119, p. 40-48, 2012.

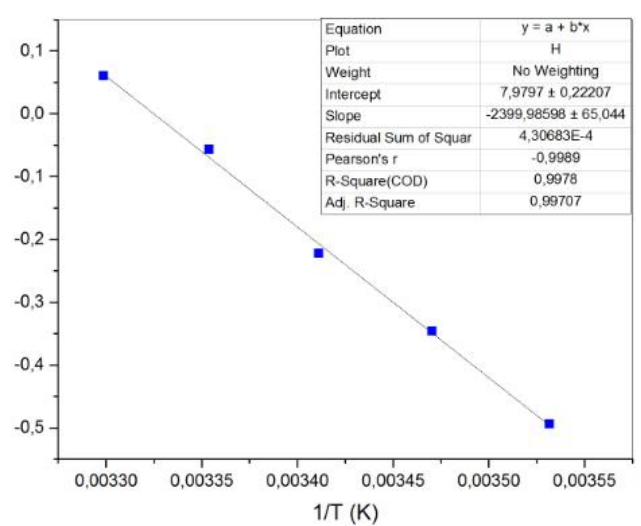
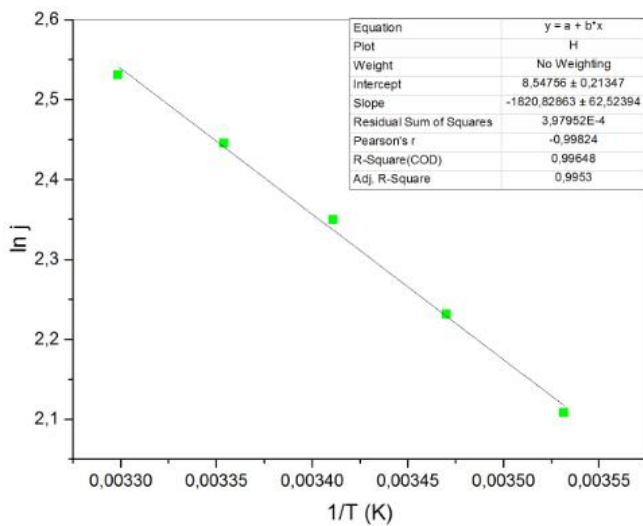
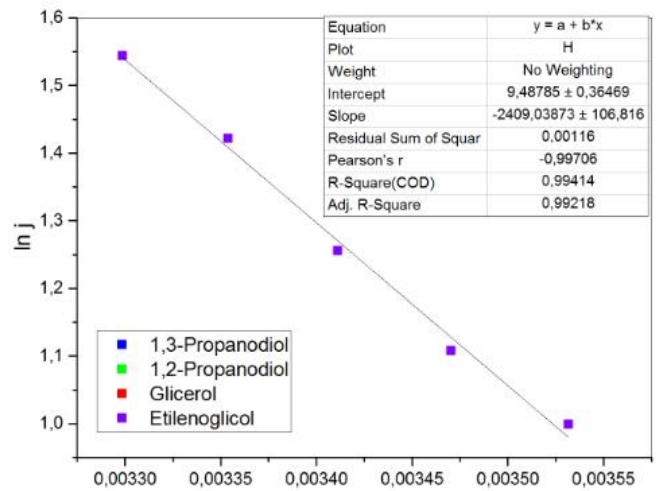
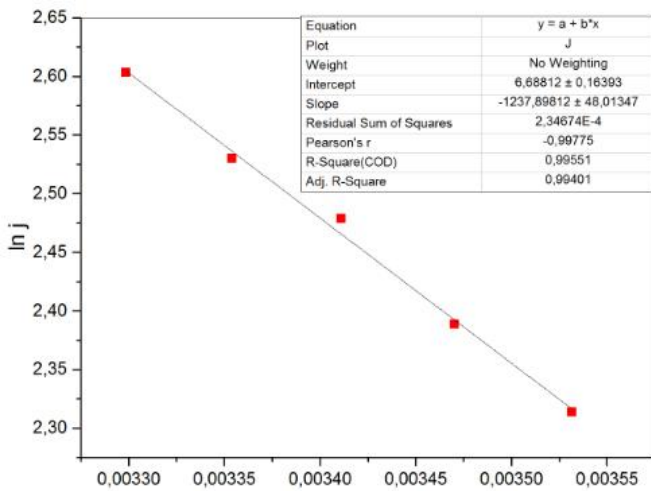
ANEXOS

Anexo 01. Voltamogramas 0,1M NaOH em Platina (Branco) em um ambiente com argônio e um com oxigênio; velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹; terceiro ciclo.



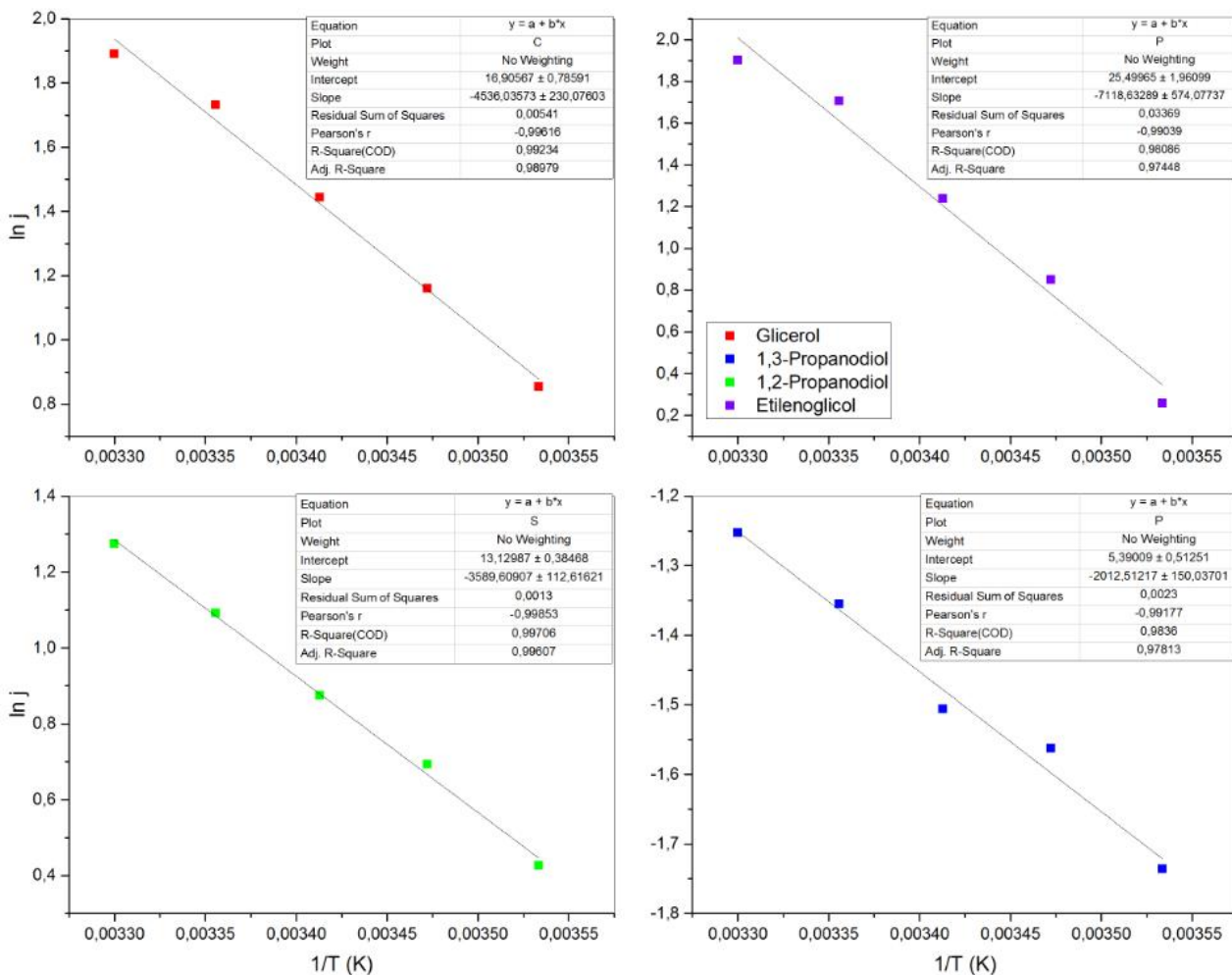
Fonte: Autoria própria.

Anexo 02. Gráficos de Arrhenius para as densidades de corrente obtidas em eletrodo de ouro dos álcoois glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol mol.L-1. Terceiro ciclo da varredura positiva, potencial de 1,1 V.



Fonte: Autoria própria.

Anexo 03. Gráficos de Arrhenius para as densidades de corrente obtidas em eletrodo de ouro dos álcoois glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol mol.L-1. Terceiro ciclo da varredura positiva, potencial de 0,8 V.



Fonte: Autoria própria.