



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

EDSON ARCHELA

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL SOBRE ELETRODOS
MODIFICADOS COM HIDRÓXIDO DE
COBALTO**

EDSON ARCHELA

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL SOBRE ELETRODOS
DE PLATINA MODIFICADOS COM HIDRÓXIDO DE
COBALTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL), como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Co-orientador: Prof. Dr. César Ricardo Tarley

Londrina
2012

Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

A669e Archela, Edson.
Eletro-oxidação de glicerol sobre eletrodos de platina modificados com hidróxido de cobalto / Edson Archela. – Londrina, 2012
108 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.

Co-orientador: César Ricardo Tarley.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Análise eletroquímica – Teses. 2. Glicerina – Teses. 3. Cobalto – Indústria – Teses. 4. Eletrocatalise – Teses. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique. II. Tarley, César Ricardo. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 541.13

EDSON ARCHELA

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL SOBRE ELETRODOS DE
PLATINA MODIFICADOS COM HIDRÓXIDO DE COBALTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL), como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina

Profa. Dra. Elen Julciléia Sartori Braz
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho
Universidade de São Paulo

Londrina, 05 de abril de 2012

À Deus, aos meus pais e irmão pelo constante apoio e carinho durante todos os momentos de minha caminhada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, pela paciente e constante dedicação na orientação deste trabalho e, sobretudo, pela amizade conquistada.

Ao Professor Dr. César Ricardo Tarley, pela co-orientação e também pela dedicação e amizade demonstradas ao longo destes últimos anos.

Ao Técnico Osvaldo Capello, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina, pelo auxílio na obtenção das micrografias apresentadas neste trabalho.

À Bioenergia do Paraná (BIOPAR), pela amostra de glicerina loira gentilmente cedida ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

À Dra. Janaina Fernandes Gomes e ao Professor Dr. Germano Tremiliosi Filho, do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, pela orientação e auxílio na obtenção das medidas de FTIR *in situ*.

Aos alunos do Laboratório de Eletroquímica e Materiais (LEMA), pela cumplicidade e apoio.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa de estudos.

“Καὶ ἂν ἔχω προφητείαν καὶ εἶδω τὰ μυστήρια πάντα καὶ πᾶσαν τὴν γνῶσιν καὶ εἰν ἔχω πᾶσαν τὴν πίστιν ὥστε ὄρε μεθιστάναι, ἀγαπὴν δὲ μὴ ἔχω, οὐθεν εἰμι.”

ΠΡΟΣ ΚΟΡΙΝΘΙΟΥΣ Α΄ 13:2

ARCHELA, Edson. **Eletro-Oxidação de Glicerol sobre Eletrodos de Platina Modificados com Hidróxido de Cobalto**. 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

RESUMO

O aumento da produção de biodiesel teve como consequência a superprodução de glicerol que, ameaça a saúde ambiental devido ao baixo valor de mercado do produto e conseqüente desinteresse, gerando o receio de descarte indevido. O glicerol, descoberto em 1779, por Scheele, é utilizado industrialmente na produção de mais de 1500 produtos como artigos de higiene, cosméticos, alimentos, bebidas e na síntese de polímeros. Recentemente, o interesse pelo glicerol tem despertado atenção renovada devido a sua superprodução oriunda do aumento da produção de biodiesel. Este aumento gerou uma corrente de pesquisa focada em novas aplicações para o glicerol, com o intuito de aproveitar e valorizar este produto. Neste contexto, o comportamento eletroquímico do filme de hidróxido de cobalto, eletrocoprecipitado sobre eletrodo de disco de platina, foi estudado sob o ponto de vista eletrocatalítico e eletroanalítico. Após a otimização dos parâmetros de eletrodeposição do filme de hidróxido de cobalto, o qual mostrou melhor resposta para o filme eletrocoprecipitado por cronopotenciometria durante 5 minutos e leitura das amostras de glicerol utilizando como eletrólito suporte o KOH em concentração igual a $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. O eletrodo modificado foi submetido a testes de oxidação glicerol $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ em FTIR *in situ* para determinação dos produtos de oxidação, bem como à testes voltamétricos em diferentes velocidades de varredura para compreensão dos mecanismos de reação envolvidos na reação de oxidação do glicerol sobre o eletrodo modificado. O filme apresentou densidade de corrente igual a $0,68 \text{ mA.cm}^{-2}$ e, densidade de potência de $0,5 \text{ mW.cm}^{-2}$. Além disto, a formação ácido glicérico e tartrônico apenas permite que o filme seja utilizado para obtenção de produtos de maior valor agregado, a partir da oxidação do glicerol. Do ponto de vista eletroanalítico, o filme otimizado foi submetido a testes de eletro-oxidação de baixas concentrações de glicerol para a construção de uma curva analítica; a qual apresentou, em condições ideais, coeficiente de linearidade igual a 0,9968 e sensibilidade de $1,37 \text{ mA.mol}^{-1}.\text{L}$ com limite de detecção igual a $82,77 \text{ umol.L}^{-1}$, compreendendo a faixa de 0 a $1,6 \text{ mmol.L}^{-1}$. A boa linearidade em tão ampla faixa de concentração indica que este eletrodo possa ser utilizado na determinação do conteúdo de glicerol em amostras reais. Para isto, uma amostra de glicerina loira foi submetida à análise eletroquímica de quantificação de glicerol apresentado resultado muito próximo àquele obtido por cromatografia gasosa (1,03 % de erro).

Palavras-chave: Hidróxido de cobalto. Glicerol. Célula a combustível e glicerina loira.

ARCHELA, Edson. **Eleto-Oxidação de Glicerol sobre Eletrodos de Platina Modificados com Hidróxido de Cobalto**. 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

ABSTRACT

The increased production of biodiesel has resulted in the overproduction of glycerol that has generated fear of improper disposal, due to low market value of the product and consequent lack of interest. Glycerol, discovered in 1779 by Scheele, is used industrially in the production of over 1500 products such as toiletries, cosmetics, food, beverages and polymer synthesis. Recently, interest in the glycerol has aroused renewed attention due to its overproduction, as a byproduct of biodiesel production. In order to take advantage of the abundance of this product a stream of research focused on new applications for glycerol was created. In this context, the electrochemical behavior of the film cobalt hydroxide, electro co-precipitated on platinum electrode was studied as a new viewpoint as electrocatalyst and electroanalytical. After optimization of the electrodeposition of film cobalt hydroxide (which showed improved response to the film when electro co-precipitated by chronopotentiometry for 5 min and reading the samples using glycerol and KOH 0.3 mol.L⁻¹ as the support electrolyte). The modified electrode was tested for oxidation glycerol 0.15 mol L⁻¹ on FTIR and the tests at different speeds voltammetric scan for the understanding of reaction mechanisms involved and to determine the *in situ* oxidation products of glycerol on the modified electrode. The film showed a density of current equal to 0.68 mA.cm⁻², and a power density of 0.5 mW.cm⁻². Moreover, the formation of glyceric and tartronic acids allows the film to be used for obtaining products of higher value from the oxidation of glycerol. From the electroanalytical's point of view, the optimized film was tested for electro-oxidation of low concentrations of glycerol to construct a calibration curve, which showed under optimal conditions, linearity coefficient equal to 0.9968 and a sensitivity of 1.37 mA mol⁻¹.L with a detection limit equal to 82.77 umol.L⁻¹, comprising the range from 0 to 1.6 mmol.L⁻¹. A good linearity as wide concentration range indicates that this electrode can be used to determine the content of glycerol in real samples. For this, a sample of blonde glycerin was subjected to electrochemical measurement analysis for glycerol content. Results presented very close to that obtained by gas chromatography (1.03 % error).

Keywords: Cobalt hydroxide. Glycerol. Fuel cell and blonde glycerin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel em novembro de 2011	18
Figura 2 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	19
Figura 3 - Conformação mais estável do glicerol na fase líquida	21
Figura 4 - Principais setores industriais de utilização da glicerina	23
Figura 5 - Compostos derivados da oxidação do glicerol	27
Figura 6 - Diagrama esquemático de operação de uma célula a combustível de oxidação direta de metanol	31
Figura 7 - Intermediários presentes nas reações de eletro-oxidação do glicerol sobre eletrodos de Pt ou Au.....	33
Figura 8 - Reação global e mecanismo proposto de formação do gliceraldeído	37
Figura 9 - Reação global e mecanismo proposto de formação do ácido glicérico	38
Figura 10 - Reação global e mecanismo proposto de formação do ácido tartrônico	38
Figura 11 - Mecanismos alcalino.....	43
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos, com velocidade de varredura de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para a reação de redução de oxigênio com (a e a') eletrodo de carbono vítreo puro e (b e b') modificado com hidróxido de cobalto em soluções de KOH 0,1M saturadas com (a e b) O_2 e (a' e b') N_2	49
Figura 13 - Esquema do mecanismo de redução catalítica do O_2 com hidróxido de cobalto como catalizador, depositado sobre eletrodo de carbono vítreo, em meio alcalino. Q e Q^- representam o par redox dos grupos funcionais tipo quinona sobre a superfície do eletrodo de carbono	49
Figura 14 - Cronopotenciometria para eletrocoprecipitação do filme de $\text{Co}(\text{OH})_2$ sobre eletrodo de Pt, eletrólito - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e densidade de corrente: $-18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	49

Figura 15 - Microscopia de varredura de filme de hidróxido de cobalto, eletroco-precipitado por cronopotenciometria durante 5 minutos em lâmina de FTI	61
Figura 16 - Voltamograma cíclico do filme de Co(OH)_2 depositado sobre eletrodo de Pt. Apresentados o 1° e 10° ciclos do voltamograma realizado a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e entre -0,6 a 0,5 V	62
Figura 17 - Microscopia de varredura de filme de hidróxido de cobalto, eletroco-precipitado por cronopotenciometria durante 5 minutos em placa de platina policristalina	63
Figura 18 - Voltamograma cíclico dos eletrodos modificados com filme de hidróxido de cobalto, com diferentes tempos de eletroco-precipitação, em solução de $\text{KOH } 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e glicerol $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 10° ciclo, $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	64
Figura 19 - Curva analítica realizada utilizando eletrodo de Pt modificado com filme, eletroco-precipitado por 5 min, de hidróxido de cobalto em diferentes concentrações de KOH . Densidade de corrente de pico (j) obtida por voltametria de pulso diferencial sob as condições: $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, entre -0,6 a 0 V e amplitude de 25 mV	65
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura de filme de hidróxido de cobalto depositado sobre eletrodo de platina em solução de $\text{KOH } 0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	67
Figura 21 - Plotagem linear das densidades de corrente de pico nas diferentes velocidade de varredura de um filme de hidróxido de cobalto eletroco-precipitado sobre eletrodo de Pt em solução de KOH	68
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura de solução de glicerol, contendo $\text{KOH } (0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$, utilizando eletrodo de Pt modificado com filme de hidróxido de cobalto	69
Figura 23 - Plotagem linear das densidades de corrente de pico nas diferentes velocidade de varredura de um filme de hidróxido de cobalto eletroco-precipitado sobre eletrodo de Pt em solução de glicerol e $\text{KOH } 0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	70

Figura 24 - Voltamograma cíclico (linha) e cronoamperometria (pontos/linha) de solução de glicerol (0,15 mol.L ⁻¹) e KOH (0,3 mol.L ⁻¹) realizada com auxílio de eletrodo de platina modificado com filme de hidróxido de cobalto.....	71
Figura 25 - Cronoamperograma (pontos/linha) e Voltamograma Cíclico (linha) de solução de glicerol e KOH (0,15 e 0,3 mol.L ⁻¹ , respectivamente) utilizando eletrodo de Pt como eletrodo de trabalho	72
Figura 26 - Espectro de FTIR in situ de solução de glicerol 0,15 mol.L ⁻¹ e KOH 0,3 mol.L ⁻¹ sobre eletrodo de Pt modificado com filme de hidróxido de cobalto obtidos durante tempo 0 e 600 s de uma cronoamperometria realizada com potência de - 0,3 V vs, Ag/AgCl.....	73
Figura 27 - Comparação dos Espectros de FTIR in situ obtidos a partir da eletro- oxidação do glicerol em solução alcalina (0,15 mol.L ⁻¹ de glicerol e 0,3 mol.L ⁻¹ de KOH	5
Figura 28 - Comparação os espectros de infravermelho para oxidação do glicerol em eletrodos de platina pura (a) e modificados com hidróxido de potássio (b) em diferentes potenciais	76
Figura 29 - Mecanismo de formação do ácido glicérico através da eletro-oxidação do glicerol sobre eletrodo de platina modificado com filme de hidróxido de cobalto, em meio básico.....	77
Figura 30 - Teste de estabilidade do filme de hidróxido de cobalto eletrocoprecipitado sobre eletrodo de Pt. O eixo y representa a razão de j_n/j_0 , onde n é o número de ciclos e j a densidade de corrente observada	91
Figura 31 - Curva analítica do glicerol em KOH 0,3 mol.L ⁻¹ obtida por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de 20 mV.s ⁻¹ , abrangendo a faixa de potencial de -0,6 a 0 V e amplitude de 25 mV e utilizando eletrodo de Pt modificado com filme de hidróxido de cobalto.....	92
Figura 32 - Curva analítica do glicerol em KOH 0,3 mol.L ⁻¹ obtida por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de	

	20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, abrangendo a faixa de potencial de -0,6 a 0 V e amplitude de 25 mV e utilizando eletrodo de Pt.....	93
Figura 33	Teste de seletividade do eletrodo de platina modificado com hidróxido de cobalto em solução de KOH $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentrações diferentes de glicerol e etanol. Dados obtidos a partir do pico de eletro-oxidação dos álcoois obtidos por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, abrangendo a faixa de potencial de -0,6 a 0 V e amplitude de 25 mV	94
Figura 34	- Teste de seletividade do eletrodo de platina modificado com hidróxido de cobalto em solução de KOH $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentrações diferentes de glicerol e etanol. Dados obtidos a partir do pico de eletro-oxidação dos álcoois obtidos por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, abrangendo a faixa de potencial de -0,6 a 0 V e amplitude de 25 mV	95
Figura 35	- Curva de adição de padrão para amostra de glicerina loira, com eletrólito suporte de $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KOH. A curva foi plotada através dos valores de picos de eletro-oxidação do glicerol obtidos por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, abrangendo a faixa de potencial de -0,6 a 0 V e amplitude de 25 mV	96
Figura 36	- Respostas amperométricas para amostras de glicerol e glicerina loira, com eletrólito suporte de $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KOH. Os dados foram plotados através dos valores de picos de eletro-oxidação do glicerol obtidos por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, abrangendo a faixa de potencial de -0,6 a 0 V e amplitude de 25 mV.....	97
Figura 37	- Curva analítica do glicerol obtida por cromatografia gasosa. Coeficiente linear R igual a 0,9983	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Propriedades físico-químicas do glicerol	22
Tabela 2 -Lista de compostos que podem ser produzidos através da redução ou oxidação do glicerol e que são de interesse industrial	24
Tabela 3 -Parâmetros de rede do hidróxido de cobalto (II) e (III)	45
Tabela 4 -Picos de formação e suas respectivas espécies	73
Tabela 5 -Ramos da indústria que mais utilizam o glicerol.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEMs	Membranas de troca aniônica
AFC	Célula a combustível alcalina
al.	<i>alii</i> (masculino plural) ou <i>aliae</i> (feminino plural)
DAFC	<i>Direct alcohol fuel cells</i>
DMFCs	Células a combustível de oxidação direta de metanol
DOAFCs	Células a combustível de oxidação direta de álcoois
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
FTI	Politetrafitalato de etileno recoberto com óxido de índio
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
ITO	Óxido de índio e estanho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
P. A.	Para análise
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
PEMFC	Célula a combustível de membrana de troca protônica
RHE	Eletrodo reversível de hidrogênio
RMN	Ressonância magnética nuclear
SCE	Eletrodo saturado de calomelano
SOFC	Célula a combustível de óxidos sólidos

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampere (corrente elétrica)	C - Coulombs
cm²	Centímetros quadrados (área)	
cm³	Centímetros cúbicos (volume)	
F	Constante de Faraday (96500 C)	
g	Gramma (massa)	
h	Horas (tempo)	
j	Densidade de corrente	
J	Joules (energia, quantidade de calor, trabalho)	
K	Kelvin (temperatura)	
L	Litros (volume)	
m	metro (comprimento)	
min	minutos (tempo)	
mol	(6,02E23 unidades)	
N	Newton (força)	
n	Número de elétrons	
°C	Celsius (temperatura)	
Pa	Pascal (pressão)	
pH	Logaritmo negativo da concentração de hidrogênio	
s	Segundo (tempo)	
V	Volt (diferença de potencial elétrico)	
W	Watt (unidade de potência)	
AG	Variação da energia livre de Gibbs	
AU_o	Voltagem da célula no equilíbrio termodinâmico e na ausência de corrente elétrica	

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1 Eletrocatalise de oxidação do glicerol	35
2.2 Hidróxido de cobalto	44
3 OBJETIVOS	51
4 ESTUDO CATALÍTICO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL SOBRE ELETRODO DE PLATINA MODIFICADO COM HIDRÓXIDO DE COBALTO	52
4.1 Introdução	52
4.2 Materiais e Métodos	55
4.3 Resultados e Discussões	58
4.4 Conclusão	77
4.5 Referências	78
5 FILME DE HIDRÓXIDO DE COBALTO ELETROCOPRECIPITADO SOBRE ELETRODO DE PLATINA E SUA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO SENSOR DE GLICEROL	81
5.1 Introdução	81
5.2 Materiais e Métodos	85
5.3 Resultados e Discussões	87
5.4 Conclusão	98
5.5 Referências	99
6 CONCLUSÃO	102
REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento da população mundial tem gerado muitas reflexões a respeito da relação entre homem e meio ambiente. Durante anos a população humana se desenvolveu despreocupada da consequência de seu estilo de vida. Porém, ao notar a degradação do meio ambiente e suas implicações diretas na saúde e no bem estar da sociedade como, a escassez de água potável, baixa qualidade do ar e solo, novas políticas de relação homem/meio ambiente tiveram de ser abordadas.

A obtenção de energia ainda é uma das maiores preocupações entre os adeptos das tecnologias “verdes”, que visam o equilíbrio nas relações homem/natureza. Desde os primórdios da humanidade, com a descoberta do fogo, e de suas aplicações como a utilização em termoelétricas e motores à combustão o processo de obtenção de energia foi agressivo, gerando grande quantidade de poluição e baixo aproveitamento energético. Entre janeiro e setembro, de 2011, a produção de energia elétrica com base em combustíveis fósseis, dos países membros da *Organization for Economic Cooperation and Development*, compreendeu 62% da produção total de energia (Monthly Electricity Statistics, 2011).

Este tipo de exploração dos recursos naturais é prejudicial, pois, além de utilizar materiais finitos e não renováveis, acaba por transformar matéria estável, como o petróleo, em dióxido de carbono, principal agente causador do efeito estufa, e outros subprodutos da queima, muitas vezes cancerígenos, como hidrocarbonetos (MAIOLI; NASCIMENTO, 2005). Campbell et al. (1998) afirmam que tais combustíveis sendo indiscriminadamente utilizados podem ser esgotados no presente século.

No intuito de aperfeiçoar a eficiência da produção energética e diminuir a poluição inerente, novas tecnologias foram criadas como usinas hidroelétricas, nucleares e eólicas. Esta tendência pode ser evidenciada no aumento de 1 ponto percentual (de 3 para 4%) da produção de energias por fontes alternativas (à utilização dos combustíveis fósseis), comparando os períodos de janeiro a setembro de 2010 e 2011 (Monthly Electricity Statistics, 2011).

O Brasil, por possuir clima favorável e vasto território, tem incentivado o desenvolvimento e uso de biocombustíveis, que são atrativos por promoverem desenvolvimento econômico regional, desenvolvimento social e agrícola além de, produzirem menor quantidade de subprodutos em sua queima, quando comparados ao diesel.

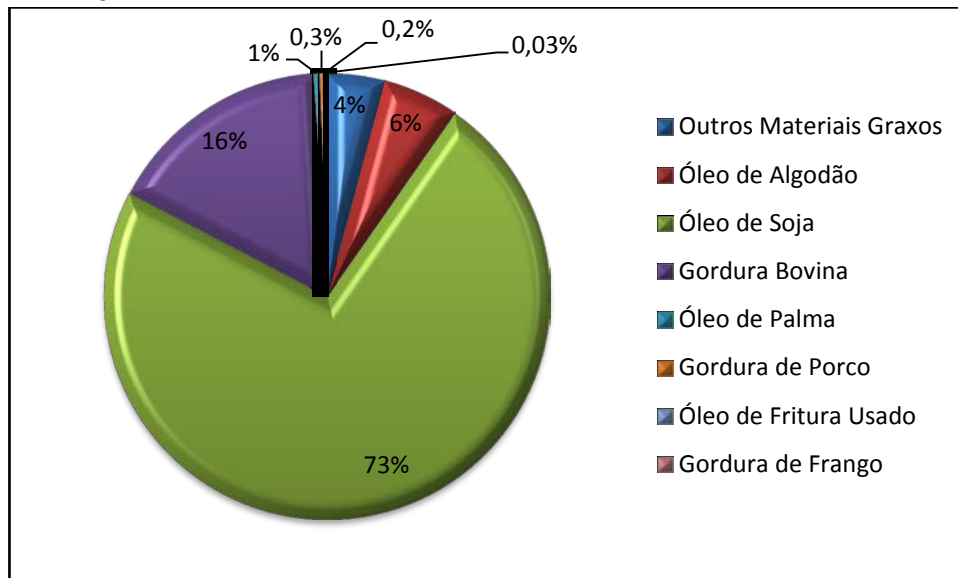
Biocombustíveis são combustíveis, gasosos ou líquidos, que são predominantemente obtidos de biomassa (DEMIRBAS, 2007). Por possuir alta concentração de oxigênio, comparado ao diesel de petróleo, este, em sua queima, gera menor concentração de material particulado, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e enxofre (DEMIRBAS, 2007). Assim, Basha et al. (2008) acreditam que o biodiesel é atualmente uma das alternativas mais promissoras para substituir o uso de combustíveis fósseis.

O Biodiesel pode ser definido como um éster monoalquil obtido a partir de óleos vegetais ou gordura animal. Para tal, o principal método utilizado na conversão de óleos (ou gorduras) em biodiesel é a reação de transesterificação que tem como principal função baixar a viscosidade do óleo para aquela próxima ao petrodiesel (DEMIRBAS, 2007). Embora a transesterificação seja a mais largamente utilizada, a diluição, microemulsificação e a pirólise são alternativas de tratamentos findados na diminuição da viscosidade do produto final (SEMEDO, 2011). Das fontes renováveis,

especialmente as vegetais, todas as fontes com alto teor de óleo podem vir a ser utilizadas na produção de biodiesel como soja, algodão, milho, girassol, babaçu, mamona, linhaça, canola, farelo de arroz, óleo de palma e pinhão manso (GONÇALVES, 2010).

A Figura 1 apresenta a distribuição dos diferentes tipos de matérias primas utilizadas na produção de biodiesel.

Figura 1 – Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel em novembro de 2011.

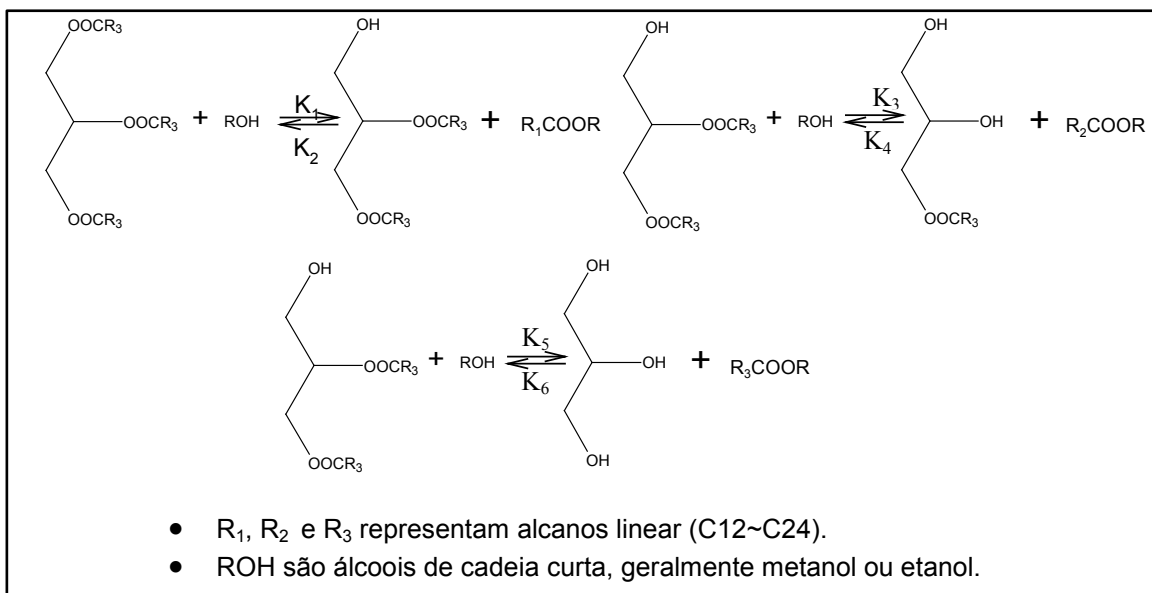


Fonte: Adaptado de Agência Nacional do Petróleo (2011).

A reação de transesterificação (Figura 2), também conhecida por alcoólise, que usa óleos vegetais ou gordura animal, com ou sem auxílio de catalisador, reagem quimicamente com álcoois de cadeia curta produzindo biodiesel (ésteres alquílicos de ácidos graxos) e glicerol (GERIS et al., 2007). Esta possui três processos básicos – na primeira etapa os triglicerídeos são transformados em diglicerídeos; então, em monoglicerídeos, na segunda etapa; e, finalizando, com a conversão dos monoglicerídeos em glicerol, terceira etapa. Em todas as etapas das reações observa-se a produção dos ésteres. Sendo necessários, uma relação de 3:1

entre álcool e óleo (ou gordura) (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). Com a reação finalizada obtém-se uma relação de 1:3 de glicerol/éster, assim, a cada 300 L de biodiesel formado temos 100 L de resíduo (glicerol) teóricos, que na prática fica em torno de 10% (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Como produto final obtém-se uma massa heterogênea contendo, em uma das fases, os ésteres e, na outra, o glicerol e impurezas. As fases são separadas por centrifugação ou decantação e então purificadas separadamente para a obtenção de biodiesel e glicerol.

Figura 2- Reação de transesterificação para produção de biodiesel.



Fonte: Modificado de Yu, Chun *et al.* (2012).

Por apresentar cadeia curta e alta polaridade o metanol é o álcool mais utilizado na reação de transesterificação, embora também sejam utilizados álcoois como o etanol, propanol e butanol (MA; CLEMENTS; HANNA, 1998). Os catalizadores utilizados neste tipo de reação podem ser biológicos, metálicos, ácidos ou alcalinos, sendo estes, os alcalinos, os mais aplicados por conferirem maior velocidade de reação bem como maior rendimento, seletividade e menor corrosão dos equipamentos (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O Brasil, um dos líderes na produção de etanol e que conta com clima e biodiversidade favoráveis para a produção do biodiesel, está cotado para ser um dos gigantes na produção de biodiesel nos próximos anos. Torres et al. (2006) afirmam que o país poderá suprir 60% da demanda global de biodiesel.

Em 2008, o diesel comercializado no Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel, com aumento previsto para 5% em 2013. Porém, já em 2009 o governo Lula decretou obrigatória a adição de 5% de biodiesel a partir de 2010 (RIBEIRO, 2009). Para cada 90 m³ de biodiesel produzidos cerca de 10 m³ de glicerol são formados. Projeções mostram que para 2013, com o aumento do uso do biodiesel, a produção de glicerol poderia chegar a 250 mil toneladas ano enquanto que seu consumo não passa de 30 mil toneladas/ano (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Assim, com o fortalecimento da política de combustíveis renováveis, adotada principalmente pelo Brasil, e, conseqüentemente, a superprodução de glicerol que ameaça por em “cheque” a política de energia “verde” adotada, surge a necessidade de estudar novos usos para o glicerol de forma a valorizar este subproduto e evitar seu descarte de forma indevida.

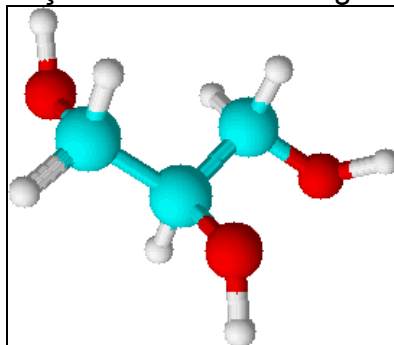
O 1,2,3-propanodiol, comumente conhecido como glicerol, cujo termo é derivado do grego *γλυκυς* que significa doce, é uma substância adocicada, acróica, inodora e um líquido bastante viscoso. Foi descoberto por Scheele, em 1779, quando este aquecia uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva (PAGLIARO; ROSSI, 2010). Charles-Adolphe Würtz, em 1855, foi quem primeiro descreveu corretamente a fórmula do glicerol (KENAR, 2007). Em 1858, Pasteur relatou sua formação como subproduto durante a fermentação alcoólica, cerca de 2,5 a 3,6% do conteúdo de etanol (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007). Este

ocorre na natureza, forma de triglicérides, em todos os óleos graxos de animais e vegetais.

O termo glicerol é utilizado para o 1,2,3-propanodiol puro, enquanto que para os produtos comercialmente purificados, que possuem água em sua composição, utiliza-se o termo glicerina. Dentre estes se destaca a glicerina loira, subproduto da produção de biodiesel, que é neutralizada e purificada através de um tratamento ácido para remoção de ácidos graxos. A glicerina loira contém cerca de 80% de glicerol, água, metanol e sais dissolvidos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Existem 126 conformações possíveis para o glicerol destas, a conformação menos energética, para o glicerol no estado gasoso, é cíclica e possui três ligações de hidrogênio internas que oferecem grande estabilidade energética. Na fase aquosa, a glicerina é estabilizada por uma combinação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, tal combinação de ligações de hidrogênio conferem a esta molécula ainda maior estabilidade (Figura 3). Estudos ainda indicam que na fase líquida 95% das moléculas permanecem conectadas (PAGLIARO; ROSSI, 2010).

Figura 3 – Conformação mais estável do glicerol na fase líquida.



A Tabela 1 traz algumas propriedades físico-químicas do glicerol onde destacam-se sua alta viscosidade, sabor adocicado, elevado ponto de ebulição e não toxicidade.

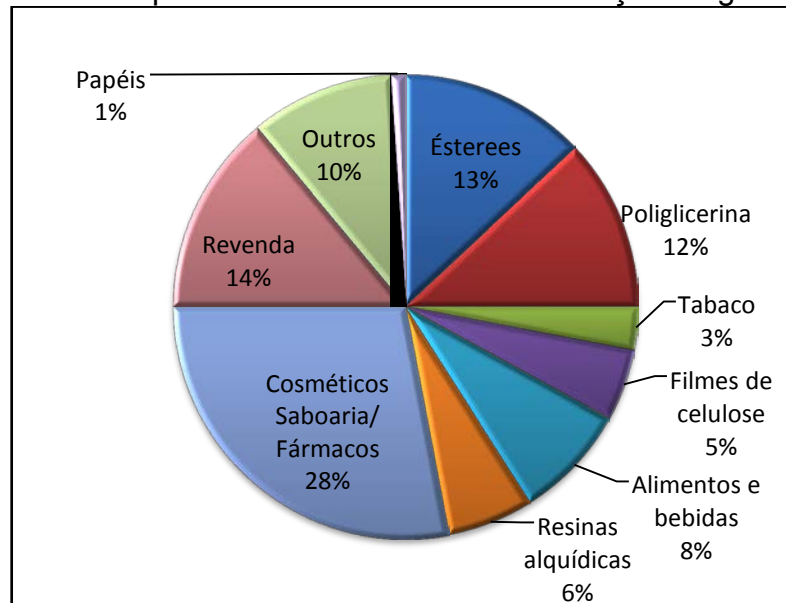
Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do glicerol.

Propriedade	Valor
Fórmula química	$C_3H_8O_3$
Massa molar	92,094 g.mol ⁻¹
Ponto de fusão	18,1 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Densidade 25 °C	1,2613 g.cm ⁻³
Tensão superficial 20 °C	64.00 N.m ⁻¹
Viscosidade 20°C	1,5 Pa.s
Tensão superficial 20°C	63,4 mN/M
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)
Calor de formação	667,8 KJ/mol

Fonte: Modificado de Arruda, Rodrigues e Felipe (2007) e Gonçalves (2010).

Por possuir características únicas, como propriedade humectantes, de solvente, conservante e ser altamente estável em condições normais de armazenamento, o glicerol é utilizado nos mais distintos setores industriais como na produção de artigos de higiene, cosméticos, resinas, tabaco, na indústria farmacêutica, têxtil, química e alimentícia (Figura 4) (JOHNSON; TACONI, 2007).

Figura 4 – Principais setores industriais de utilização da glicerina.



Fonte: Modificado de Mota, Silva e Gonçalves (2009).

O glicerol possui mais de 1500 usos conhecidos na indústria, porém, embora muito utilizado, por diversos ramos da indústria, o aumento da produção de biodiesel tem vencido a demanda em níveis avassaladores, suficientes para derrubar o preço de mercado deste produto e gerar o receio que esta desvalorização leve ao descarte irresponsável deste produto no meio ambiente (PAGLIARO; ROSSI, 2010; JOHNSON; TACONI, 2007; GONÇALVES, 2010).

Neste contexto, surge a necessidade de buscar novos meios pelos quais o glicerol venha a ser objeto de interesse. Para isto, o desenvolvimento de aplicações inovadoras de utilização do glicerol vem sendo estudadas, como sua utilização em ração animal (CERRATE et al., 2006; CASA et al., 2009) e o estudo realizado por Berenchtein et al. (2010) que acrescentou o glicerol na ração de suínos em fase de crescimento e terminação. Estes concluíram que o glicerol pode ser utilizado como ingrediente energético sem influenciar o desempenho, as características de carcaça e qualidade da carne.

Estudos recentes mostram que a adição de até 15% de glicerol, em substituição ao milho, na dieta de vacas leiteiras não afeta a produção ou composição do leite (DONKIN, 2008).

Sabe-se que a oxidação ou redução do glicerol podem gerar uma série de produtos (Tabela 2), alguns de alto valor agregado, e que o desenvolvimento destas reações podem vir a estimular o uso do glicerol (JOHNSON; TACONI, 2007).

Tabela 2 – Lista de compostos que podem ser produzidos através da redução ou oxidação do glicerol e que são de interesse industrial.

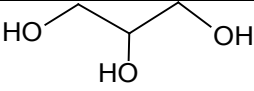
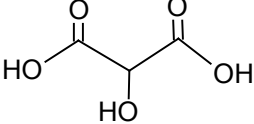
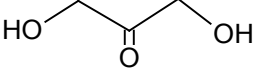
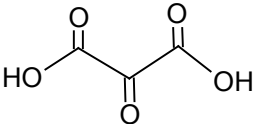
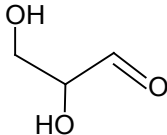
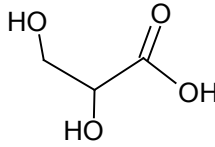
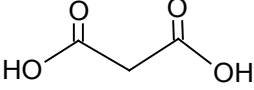
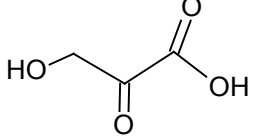
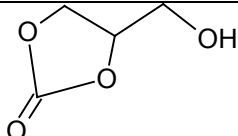
Nome	Fórmula Química	Estrutura Química
Glicerol	$C_3H_8O_3$	
Ácido tartrônico	$C_3H_3O_5$	
Dihidroxiacetona	$C_3H_6O_3$	
Ácido cetomalônico	$C_3H_2O_3$	
Gliceraldeído	$C_3H_5O_3$	
Ácido glicérico	$C_3H_4O_4$	
Ácido malônico	$C_3H_4O_4$	
Ácido hidroxipiruvico	$C_3H_4O_4$	

Tabela 2 – Lista de compostos que podem ser produzidos através da redução ou oxidação do glicerol de interesse industrial. (cont.)

Nome	Fórmula Química	Estrutura Química
Ácido láctico	$C_3H_6O_3$	
Ácido pirúvico	$C_3H_4O_3$	
Propileno glicol	$C_3H_8O_2$	
Ácido propionico	$C_3H_6O_2$	
Glicidol	$C_3H_6O_2$	
Ácido acrílico	$C_3H_5O_2$	
Propanol	C_3H_8O	
Isopropanol	C_3H_8O	
Acetona	C_3H_6O	
Óxido de propileno	C_3H_6O	
Propinaldeído	C_3H_6O	
Álcool alil	C_3H_5O	
Acroleína	C_3H_4O	
**Epicloridrina	C_3H_5OCl	
**1,3-Propanodiol	$C_3H_8O_2$	
**1,2-Propanodiol	$C_3H_8O_2$	

Tabela 2 – Lista de compostos que podem ser produzidos através da redução ou oxidação do glicerol de interesse industrial. (cont.)

Nome	Fórmula Química	Estrutura Química
**Carbonato de glicerol	$C_4H_6O_4$	
**Poligliceróis	-	-
**Poliésteres	-	-
**Polihidroxicanoatos	-	-

Fonte: Modificado de Johnson e Taconi (2007).

** (KENAR, 2007)

Também, pode ser utilizado como aditivo no diesel de petróleo, na forma de acetais (produtos da reação do glicerol com aldeídos), diminuindo em até 20% a emissão de particulados (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Sua reação com isobuteno, na fase líquida, produz éteres que podem ser utilizados como aditivos no diesel e gasolina (KARINEN; DRAUSE, 2006).

O glicerol cru, derivado do biodiesel, mostrou ser um aditivo excelente para o concreto, pois aumenta sua resistência à compressão e moagem, além de baixar o tempo de endurecimento (PAGLIARO et al., 2007).

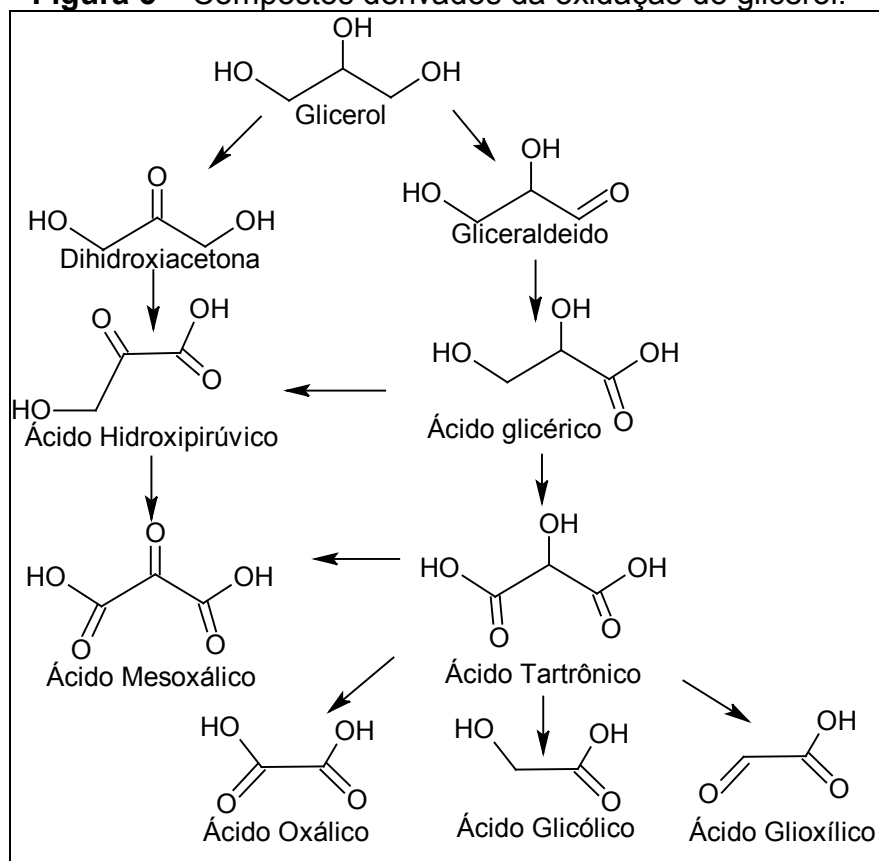
Pode ser fermentado a 1,3-propanodiol, um intermediário da síntese de polímeros muito utilizados em cosméticos, alimentos, lubrificante e medicamentos (GONÇALVES, 2010).

O glicerol é, também, utilizado como precursor de compostos oticamente ativos, materiais estes que podem ser aplicados na síntese de compostos orgânicos importantes e de alto valor agregado como o glicerofosfolípideo, beta-bloqueadores e prostaglandinas (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

Outra abordagem possível é a utilização do glicerol como combustível, em células a combustível, para a produção de energia elétrica por meio da eletro-

oxidação direta do glicerol. Embora muito estudado nos últimos anos, a utilização do glicerol em células a combustível ainda apresenta problemas como a baixa eficiência de oxidação do glicerol ao CO_2 e a passivação dos eletrodos utilizados. A Figura 5 mostra os possíveis produtos da oxidação do glicerol, além do CO_2 e água, que podem vir a passivar os eletrodos por adsorção. Com o intuito de cooperar para a compreensão e melhoria dos processos eletro-oxidativos do glicerol em células a combustível, este trabalho propõe a utilização de filme de hidróxido de cobalto electrocoprecipitado sobre eletrodo de platina como cocatalizador da reação de eletro-oxidação do glicerol.

Figura 5 – Compostos derivados da oxidação do glicerol.



Fonte: Modificado de Kenar (2007).

Idealizada por Christian Friedrich Schönbein, professor da Universidade de Basile no século XIX, a utilização de células a combustível na obtenção de energia

elétrica só se tornou mais concreta um século depois (CARRETE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001). A abundância de material fóssil a ser queimado e liberado na atmosfera conteve o desenvolvimento de tecnologias mais “limpas” até que, no final do século XX, o aumento da demanda energética e o aumento do preço dos combustíveis fósseis fizeram com que estas tecnologias fossem reconsideradas e seu desenvolvimento incentivado pelos governos.

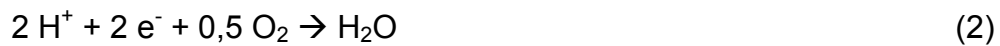
Células a combustível são células galvânicas onde a energia livre de uma reação é transformada em energia elétrica. Este tipo de produção energética pode ser bastante eficiente entre 50-80%. Quando comparadas com as termoelétricas que possuem eficiência próxima a 35% e liberam subprodutos no ar, o uso de células a combustível pode não só ser uma fonte de energia “limpa” como também ser economicamente favorável (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002).

Seu funcionamento tem como base uma reação eletroquímica de oxidação de um combustível no anodo, enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo. Este circuito possibilita o armazenamento da energia elétrica produzida em baterias ou sua utilização direta em dispositivos elétricos. Seu funcionamento leva em consideração a relação entre a energia livre de Gibbs e a voltagem da célula (1)

$$\Delta G = -nF\Delta U_0 \quad (1)$$

Onde, ΔG é a variação da energia livre de Gibbs; n é o número de elétrons envolvidos na reação; F a constante de Faraday; e ΔU_0 a voltagem da célula no equilíbrio termodinâmico e na ausência de corrente elétrica (CARRETE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001).

Enquanto que a reação no cátodo resume-se na redução do oxigênio (2) a reação no ânodo varia com o tipo de combustível utilizado, que pode ser o gás hidrogênio ou a oxidação de álcoois como metanol, etanol, e glicerol.



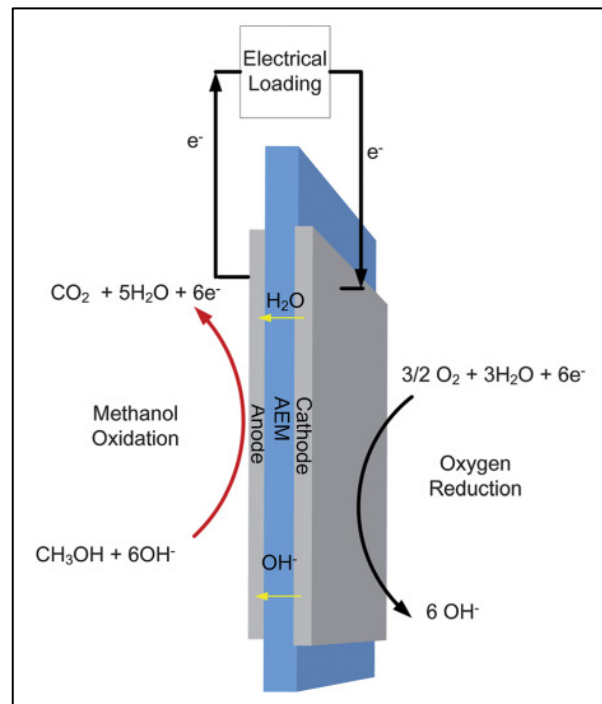
Existem diversas maneiras de dispor as reações de oxidação e redução dentro da célula a combustível. Os diferentes arranjos, que visam a produção de energia elétrica, são geralmente classificados em função do eletrólito e da temperatura utilizados (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002). São cinco os principais tipos de células a combustível, estas são subdivididas em outras classes conforme suas peculiaridades. Das cinco grandes classes, existem as células combustível de ácido fosfórico (PAFC), que operam em altas temperaturas (160 a 220°C) e utilizam o ácido fosfórico como eletrólito. As células a combustível alcalinas (AFC) usam o combustível misturado à um eletrólito fortemente básico, como o hidróxido de potássio ou o hidróxido de sódio e necessitam de baixas temperaturas de operação. Óxidos sólidos também podem ser utilizados como eletrólitos refratários por possuírem alta condutividade iônica em altas temperaturas (900°C), estas células são conhecidas como células de óxidos sólidos (SOFC). Já as células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) possuem eletrodos separados por uma membrana condutora de prótons e operam em temperaturas entre 60 e 80°C (GONÇALVES, 2010; VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002).

Dentre as classes citadas as células alcalinas (AFC) se destacam por necessitarem de baixa temperatura de operação, cinética favorável para a oxidação de álcoois de cadeia curta e possibilidade de utilização de diferentes matérias e

compósitos anódicos (VERMA; BASU, 2005; GONÇALVES, 2010). As AFCs tiveram um salto em seu desenvolvimento e estudo entre os anos de 1960 e 1980. Porém, perderam popularidade para outras tecnologias como as células a combustível de membrana de troca de prótons. Estudos recentes mostram que o uso das AFCs em aplicações de baixo consumo energético como veículos híbridos, celulares e outros eletrônicos pessoais mostraram ser economicamente mais viáveis que outras tecnologias. A busca por fontes de energia alternativa tem sugerido o uso de células combustível de oxidação direta de álcoois (DOAFCs) para automóveis e eletrônicos portáteis. Os álcoois de cadeia curta possuem vantagem sobre o hidrogênio puro, pois são mais fáceis de armazenar, transportar e manusear (ANTOLINI; GONZALEZ, 2010).

As DOAFCs, que oxidam o combustível diretamente no ânodo, em meio alcalino, tem ganhado renovada atenção devido à utilização das membranas de troca aniônica (AEMs) que reduzem a carbonatação do eletrodo de trabalho. Para tal, descobriu-se que metais menos nobres poderiam ser utilizados como catalisadores da oxidação dos álcoois diminuindo o valor agregado destes dispositivos (Figura 6) (YU et al., 2012).

Figura 6 – Diagrama esquemático de operação de uma célula a combustível de oxidação direta de metanol.



Fonte: Yu, Wang *et al.* (2012).

Das células a combustível de oxidação direta de álcool as que utilizam o metanol como combustível (DMFCs) são as mais desenvolvidas, com dispositivos já vendidos comercialmente com densidade de potência de alguns watts até 100 W. Porém, pouco se aproveita do desenvolvimento tecnológico das DMFCs nos álcoois de maior peso molecular como o etanol, etileno glicol e glicerol. Por causa da alta toxicidade do metanol e por ser subproduto da indústria petroleira, a utilização do etanol e glicerol em células a combustível tem mostrado ser uma fonte de energia mais econômica, social e ambientalmente correta. Para isso, existe um esforço notável com a finalidade de desenvolvimento de novas estruturas catalíticas capazes de promover a oxidação destes álcoois com altas velocidade cinética e estabilidade (BAMBAGIONI *et al.*, 2010).

A oxidação dos álcoois em células a combustível tem como principal foco a oxidação das hidroxilas presentes na molécula. O glicerol, por ser um triálcool com três hidroxilas ligadas a três carbonos adjacentes possui a maior densidade de energia teórica, quando comparado com o etanol e o metanol (GONÇALVEZ; PEREZ; ÂNGELO, 2009). Além disto, outros fatores que vem a favorecer o desenvolvimento de seu uso em células a combustível é sua alta densidade, não

toxicidade, não inflamabilidade, baixa volátilidade e facilidade de estocagem em condições normais de temperatura. Há inclusive a possibilidade de utilização da glicerina bruta, obtida no processo de produção do biodiesel, como combustível (RAGSDALE; ASHFIELD, 2008).

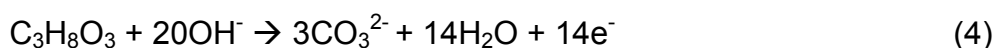
Ainda assim, a eficiência atingida para as células de oxidação de álcoois de cadeia mais longa e sua durabilidade deixa a desejar quando comparadas àquelas que utilizam o metanol como combustível. Estudos mais aprofundados do mecanismo reacional de oxidação do glicerol e dos produtos formados ainda são necessários de forma a otimizar a eficiência deste tipo de célula a combustível.

Em suma, a oxidação do glicerol numa célula a combustível ocorre sobre o ânodo da célula e possui um mecanismo complexo com formação e oxidação de diversos produtos até a produção final de CO₂. Os mecanismos pelos quais o glicerol e seus produtos interagem com o ânodo variam conforme o material utilizado na construção do eletrodo de trabalho e, ainda assim, não são completamente compreendidos. Sabe-se, por exemplo, que os eletrodos de platina são eletrocatalíticos independentemente do pH da solução eletrolítica utilizada, enquanto que os eletrodos de ouro apenas o são em soluções alcalinas. Ainda assim, não se compreende o porque destes metais se comportarem desta forma (ROQUET et al., 1994).

O rendimento máximo ocorreria na reação ideal onde o glicerol seria oxidado diretamente a dióxido de carbono e água, fato que não ocorre nem mesmo para o metanol cuja molécula possui apenas um carbono e a transferência de 6 elétrons indica a presença de múltiplas etapas (3).



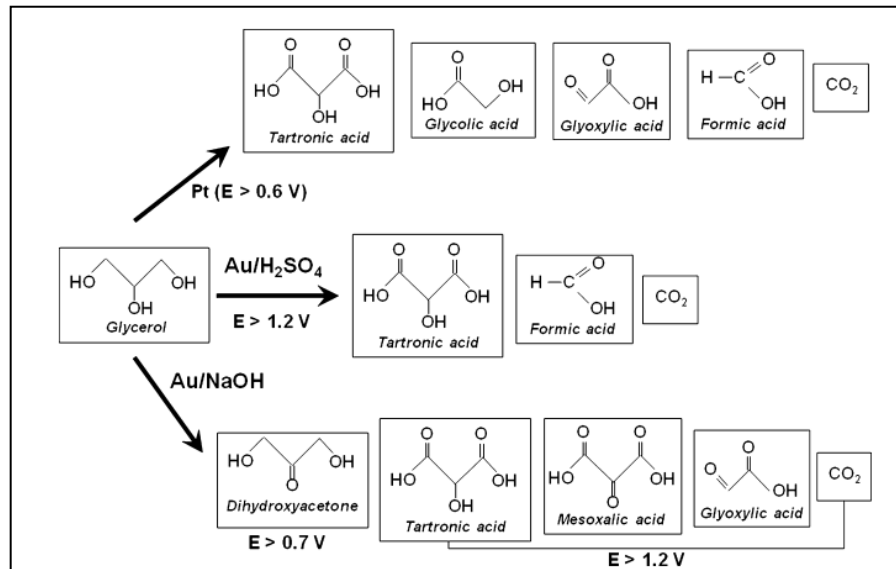
Porém, as reações que de fato ocorrem durante a oxidação do glicerol são complexas, geram um número maior de elétrons e requerem processos de adsorção de múltiplas moléculas, reações de superfície e desorção. Yu et al. (2012) sugere a reação global de dois produtos diferentes a partir da oxidação do glicerol em meio alcalino (4 e 5) (KIM et al., 2008).





Entretanto, o número de produtos possíveis durante a eletro-oxidação do glicerol é muito maior (Figura 7) e sua formação é afetada pelo pH da solução bem como do catalisador utilizado.

Figura 7 – Intermediários presentes nas reações de eletro-oxidação do glicerol sobre eletrodos de Pt ou Au.



Fonte: Gomes e Tremiliosi, 2011.

Outra vantagem na utilização do glicerol como combustível é que sua oxidação pode levar à formação de produtos como dihidroxiacetona, gliceraldeído, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido hidroxipirúvico, ácido mesoxálico, ácido oxálico e ácido tartrônico. Estes produtos, de alto valor, não se desenvolveram no mercado por necessitarem de rotas de síntese muito caras e que com o advento das células a combustível a glicerol podem vir a ser melhor explorados (BIANCHI et al., 2005).

Simões, Baranton e Coutanceau (2010) afirmam, em seu trabalho, que a oxidação das hidroxilas presente no glicerol sem a quebra das ligações C-C podem permitir que as células a combustível atinjam eficiências em torno de 80% de toda a energia disponível, além de gerar produtos de alto valor agregado. Em contrapartida, o etanol, que gera produtos de oxidação como acetaldeídos, ácido acético e acetatos, produtos baratos e de fácil produção, possui uma eficiência energética de 17 a 33% da energia disponível.

O próximo item apresenta uma revisão bibliográfica dividida em dois subitens, Eletrocatalise de Oxidação do Glicerol e Hidróxido de Cobalto onde são relatadas algumas das possíveis aplicações do hidróxido de cobalto. Os itens subsequentes serão apresentado em formato de artigo sendo o primeiro Estudo Catalítico da Eletro-Oxidação do Glicerol sobre Eletrodo de Platina Modificado com Hidróxido de Cobalto e o segundo Filme de Hidróxido de Cobalto Eletrocoprecipitado sobre Eletrodo de Platina e sua Possível Aplicação como Sensor de Glicerol. Por fim, o trabalho apresenta uma conclusão relacionando ambos os capítulos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Eletrocatalise de Oxidação do Glicerol

Muitos estudos têm sido realizados com células a combustível utilizando combustíveis renováveis como etanol, metanol, etilenoglicol e glicerol (LAMY et al., 2002). Recentemente, devido à política adotada pelo Brasil para produção de biodiesel, o glicerol, subproduto principal, chama a atenção. A superprodução de glicerol tem gerado o receio de descarte indevido no meio ambiente, o que pode manchar a imagem da chamada política “verde”, relacionada ao biodiesel (GONÇALVES, 2010; VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002).

Uma das possíveis aplicações para o glicerol é a produção de energia elétrica através de sua eletro-oxidação em células a combustível de oxidação direta de álcoois, conhecidas como DAFC (*direct alcohol fuel cells*). Aquele apresenta uma elevada densidade energética teórica, $6,260 \text{ kWh.L}^{-1}$, quando comparado ao etanol e o metanol que possuem densidades energéticas da ordem de $5,442 \text{ kWh.L}^{-1}$ e $4,047 \text{ kWh.L}^{-1}$, respectivamente (GONÇALVEZ; PEREZ; ÂNGELO, 2009). Também é denso e não volátil, condições interessantes para armazenamento de combustíveis.

Para que todo potencial energético do glicerol seja transformado em energia elétrica espera-se que suas moléculas sejam completamente oxidadas a dióxido de carbono. Porém, a eletro-oxidação do glicerol sobre eletrodos de platina geram vários subprodutos como os ácidos tartrônico, glicólico, glioxílico e fórmico, independentemente do pH utilizado (GOMES; TREMILIOSI FILHO, 2011). Outro problema enfrentado é a adsorção desses subprodutos, especialmente do monóxido de carbono que se adsorve irreversivelmente em muitos dos eletrodos utilizados, principalmente sobre o eletrodo de trabalho de platina, o que causa a passivação deste.

Assim, torna-se necessário o estudo de novos materiais capazes de aumentar a eficiência do processo de transformação de energia química em elétrica.

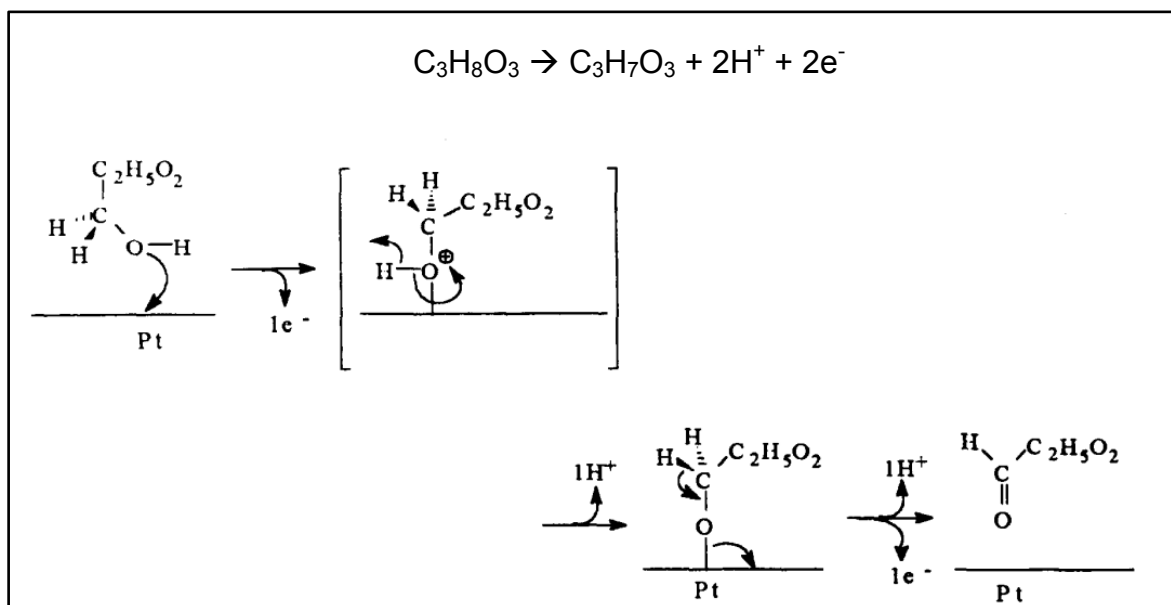
O estudo eletrocatalítico de oxidação do glicerol iniciou-se sobre eletrodos de Pt e Au. Já em 1984, Kahyaoglu, Beden e Lamy, estudaram a eletroxidação do glicerol ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) tanto em meio ácido, com adição de ácido sulfúrico, como em meio alcalino, com adição de hidróxido de sódio, constatando que para pHs baixos apenas o eletrodo de platina exercia influência sobre a oxidação de glicerol enquanto que em meio alcalino ambos os eletrodos (eletrodos de ouro e platina) catalisavam a reação de oxidação do glicerol produzindo densidade de correntes de 18 mA.cm^{-2} para o eletrodo de ouro e 2 mA.cm^{-2} para o eletrodo de platina, em meio alcalino.

Gonçalves, Triaca e Rabockai (1985) estudaram a eletro-oxidação do glicerol sobre eletrodos de platina platinizada, em meio ácido, por voltametria cíclica e cronoamperometria por meio das quais puderam concluir que em potenciais inferiores a $1,2 \text{ V}$ (vs, RHE) ocorrem reações complexas nas quais várias espécies se adsorvem ao eletrodo. Já em potenciais mais altos o glicerol reage com o oxigênio adsorvido, à superfície do eletrodo, cujo processo reacional é controlado pela difusão de massa.

O estudo da oxidação do glicerol sobre eletrodo monocristalino de ouro, com orientação de superfície (100), em meio alcalino, realizado através das técnicas de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e voltametria com eletrodo de disco rotatório mostrou que o processo de eletro-oxidação do glicerol envolve a interação entre as hidroxilas adsorvidas sobre o eletrodo e o glicerol (GONÇALVES, 2010; AVRAMOV-IVIC et al., 1991).

Com auxílio da cromatografia líquida Roquet e seu grupo (1994) puderam avaliar a influência do potencial e do pH sobre os produtos da eletro-oxidação do glicerol sobre eletrodo de platina durante eletrólises de longa duração. Onde concluíram que as oxidações em meio ácido levavam à formação de produtos como ácido fórmico, ácido oxálico e ácido glicólico; já para as reações realizadas em meio alcalino, poucos produtos oriundos da dissociação do glicerol (quebra das ligações carbono-carbono) foram detectados porém, o grau de conversão do glicerol em outros produtos aumentava. Com base nos produtos detectados e na avaliação dos dados voltamétricos obtidos o grupo sugeriu mecanismos para a formação dos principais produtos obtidos durante a oxidação do glicerol. Por ser privilegiada em meio ácido, a formação do gliceraldeído deve ocorrer sobre regiões onde não há hidroxilas adsorvidas à superfície do eletrodo (Figura 8).

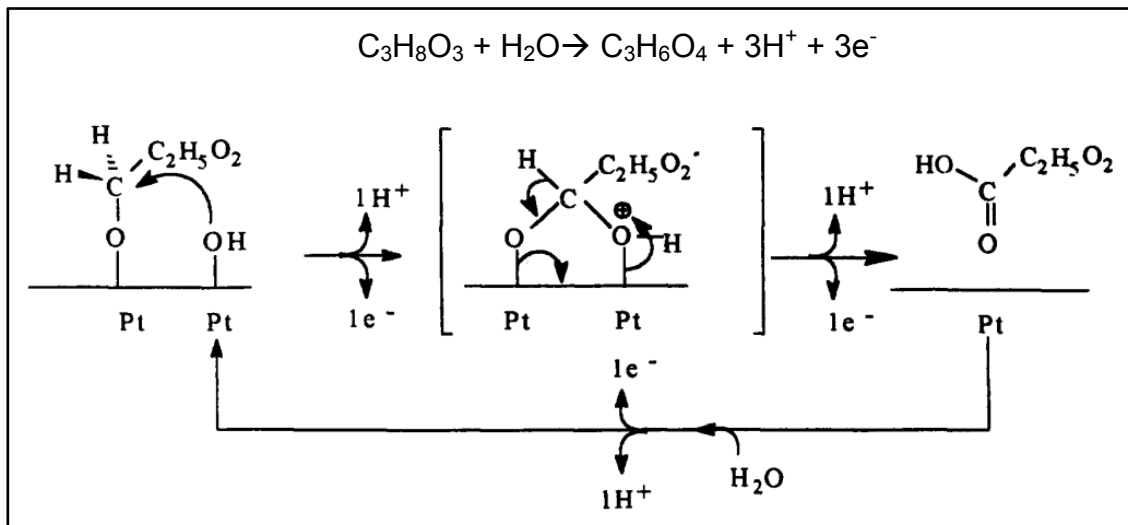
Figura 8 – Reação global e mecanismo proposto de formação do gliceraldeído.



Fonte: Roquet, Belgsir *et al.*(1994).

Quando o glicerol encontra sítios onde existem hidroxilas adsorvidas há a formação do ácido glicérico segundo o mecanismo proposto na Figura 9.

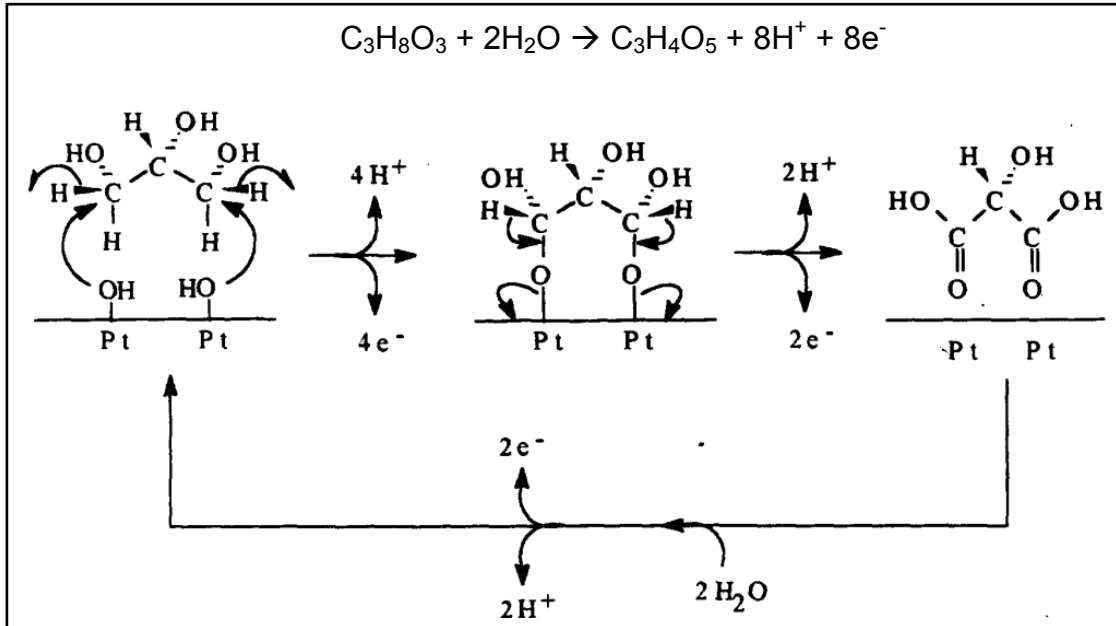
Figura 9 – Reação global e mecanismo proposto de formação do ácido glicérico.



Fonte: Roquet, Belgsir *et al.*(1994).

. O glicerol ainda pode interagir pelos carbonos 1 e 3 com as hidroxilas adsorvidas à superfície do eletrodo formando ácido tartrônico, segundo o mecanismo proposto na Figura 10.

Figura 10 – Reação global e mecanismo proposto de formação do ácido tartrônico.



Fonte: Roquet, Belgsir *et al.*(1994).

Embora não focados no aproveitamento energético da reação de oxidação do glicerol para geração de energia elétrica Garcia, Besson e Gallezot (1995) utilizaram partículas de Pd e Pt suportadas em carbono para a eletro-oxidação de glicerol com

o intuito de formar produtos de maior valor agregado e de difícil síntese industrial como o ácido glicérico, a dihidroxiacetona e o ácido pirúvico. Em seu trabalho, a seletividade atingida para a formação do ácido glicérico, em pH 11 e sobre eletrodo de Pd/C, ficou entre 70 e 100%. Já para o eletrodo de Pt/C esta seletividade ficou em torno de 55%, quando este eletrodo recebeu deposição de bismuto a reação passou a produzir dihidroxiacetona, com seletividade entre 50 e 70%.

Matsuoka *et al.* (2002) estudaram a eletro-oxidação de etilenoglicol, glicerol e xilitol sobre eletrodo de platina em soluções de ácido sulfúrico, hidróxido de potássio ou carbonato de potássio. Em meio básico, onde foram observadas as maiores densidades de corrente, o etilenoglicol foi a espécie mais reativa, seguida do glicerol.

Venancio, Napporn e Motheo (2002) testaram a influência da deposição de filme de polianilina, um polímero condutor, sobre eletrodos de ouro e de carbono vítreo. Sobre o filme depositado foi acrescentado diferentes concentrações de platina. O grupo concluiu que os eletrodos de ouro apresentavam maior atividade eletrocatalítica, considerando a mesma área, que os eletrodos de carbono vítreo. O motivo se dá à diferente morfologia do polímero formado sobre os diferentes eletrodos e, como consequência, ao diferente tamanho médio das partículas de platina depositadas sobre o polímero condutor.

Com intuito de diminuir a passivação do eletrodo de platina pelos intermediários produzidos durante a oxidação eletroquímica dos álcoois, mais especificamente o metanol, etanol, glicerol e etilenoglicol, Xu, Zeng *et al.* (2005) adicionaram CeO₂ sobre eletrodo de Pt/C, com melhor resposta para proporção de 1.3:1, respectivamente. Além de diminuir a passivação dos eletrodos, os pesquisadores notaram um aumento da atividade catalítica na oxidação do etanol,

glicerol e etilenoglicol. Todo experimento foi realizado em meio fortemente alcalino e com altas concentrações de álcool (1 mol.L^{-1} para ambos).

Em 2005, Matsuoka et al. (2005) utilizaram uma membrana trocadora de ânions, ânodo Pt-Ru/C e cátodo Pt/C em temperatura ambiente para a oxidação de etilenoglicol, metanol, glicerol e xilitol. Para o glicerol, obtiveram densidade de corrente igual a aproximadamente 6 mW.cm^{-2} .

O estudo da influência de nanocristais de óxidos de selênio, cobalto, manganês e níquel depositados sobre eletrodos de Pd/C na eletrocatalise de oxidação de álcoois como o metanol, etanol, glicerol e etilenoglicol foram estudados por Shen e Xu (2006) onde o resultado mais significativo foi a oxidação do etanol sobre eletrodo de Pd-NiO/C onde o potencial de pico foi 300 mV menos positivo que a oxidação deste álcool em eletrodo de Pt/C.

Grace e Pandian (2006) também utilizaram a polianilina, desta vez suportada sobre nanopartículas de Pt, Pt-Pd e nanopartículas de Pt-Pd dopadas com Ru fabricadas sobre eletrodos de óxido de índio e estanho (ITO). A adição de paládio e rutênio diminuíram o envenenamento do eletrodo, principalmente por monóxido de carbono e aumentaram a atividade eletrocatalítica frente a oxidação do glicerol.

Em 2008, Xu e seu grupo de pesquisa deram sequência ao trabalho anterior (XU et al., 2005) testando, desta vez, além do óxido de selênio, os óxidos NiO, Co_3O_4 e Mn_3O_4 . Notaram que tais óxidos favoreciam de forma diferente a eletro-oxidação de álcoois como o metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol. O óxido de cobalto, apesar de sua baixa estabilidade em meio básico, apresentou a melhor atividade catalítica para a oxidação do metanol, etilenoglicol e glicerol, enquanto que para o etanol o óxido de níquel foi o que apresentou melhor atividade. Por outro

lado, o óxido de manganês apresentou a melhor estabilidade frente a eletro-oxidação dos álcoois estudados.

Arechederra, Treu e Minter (2007) utilizaram o glicerol como combustível em uma célula à combustível enzimática onde, o ânodo era composto de álcool desidrogenase e aldeído desidrogenase. Tal célula mostrou densidades de potência da ordem de $1,21 \text{ mW.cm}^{-2}$ trabalhando com concentrações de combustível de 98,9%, concentração esta muito acima daquelas utilizadas em células de oxidação direta de álcoois, que costumam ser inferiores a 1 mol.L^{-1} . Em geral, as células a combustível usam concentrações de combustíveis menores visando facilitar a adsorção do analito sobre o eletrodo de trabalho.

No ano seguinte, 2008, Arechederra e Minter publicaram outro artigo utilizando o glicerol como combustível de células a combustível enzimáticas. Desta vez, porém, conseguiram que o glicerol fosse totalmente oxidado pelo ânodo que continha uma combinação de três enzimas – álcool desidrogenase, aldeído desidrogenase e oxalato oxidase, imobilizadas sobre membrana de Nafion modificada com tetrabutylammonio. Neste novo trabalho, os pesquisadores atingiram densidade de potência igual a $1,32 \text{ mW.cm}^{-2}$. Resultados de RMN mostraram que os principais produtos de oxidação do glicerol foram o carbonato e o glicerato.

Suportados sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), Pd e Pt-Ru foram utilizados na oxidação de metanol, etanol e glicerol onde este apresentou a melhor densidade de corrente ($53,7 \text{ mA.cm}^{-2}$ contra $19,4$ e $35,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ para o metanol e etanol, respectivamente) e produziu produtos como glicolato, glicerato, tartronato, oxalato e carbonato (BAMBAGIONI et al., 2009).

O estudo de diferentes composições de Pd, Pt, Au e misturas bimetálicas de PdAu e PdNi, suportados sobre carbono em meio alcalino, mostrou que os produtos

formados durante a eletro-oxidação do glicerol é dependente do catalisador utilizado (SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2010).

Das e Das (2010) estudaram a influência catalítica de um filme de hidróxido de cobalto depositado sobre eletrodo de platina para a oxidação do glicerol, etanodiol e 1,2-propanodiol mostrando que este tipo de filme age como cocatalisador. O que proporciona um aumento da densidade de corrente de células a combustível que utilizam álcoois em oxidação direta (DAFCs).

Jeffery e Camara (2010) utilizaram FTIR para estudar os subprodutos gerados na eletro-oxidação do glicerol em eletrodo de ouro policristalinos e meio alcalino com o intuito de entender os processos oxidativos, para futura otimização da conversão energética (energia química em elétrica), concluíram que a oxidação do glicerol em meio alcalino é resultado de um processo complexo com diferentes mecanismos e formação de vários produtos, tais como o dióxido de carbono, gliceraldeído, glicerato, carbonato, glicolato e íons hidroxipiruvatos; observaram, também, que o monóxido de carbono não é detectado na superfície do ouro (eletrodo de trabalho) e que o consumo de hidroxilas durante a eletro-oxidação do glicerol é suficiente para a formação de CO₂, através da reação do glicerol e seus intermediários com água.

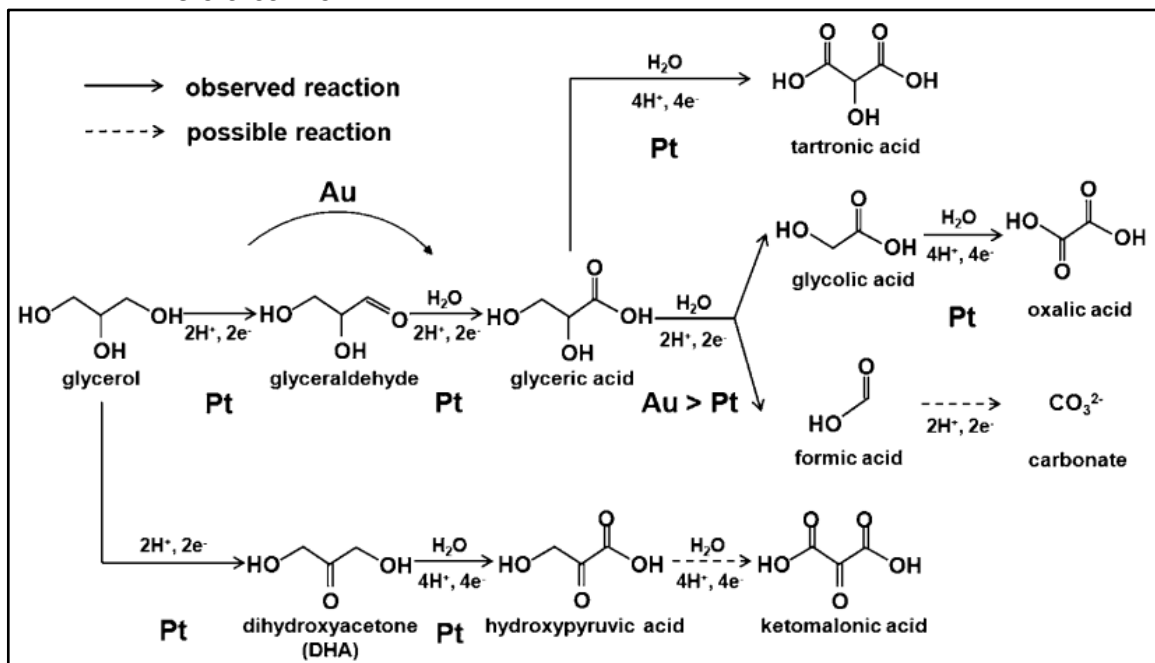
Outro trabalho semelhante estudou a eletro-oxidação do glicerol em eletrodos de ouro e platina, em meios alcalinos e ácidos, utilizando o FITR *in situ* concluindo que tanto o ouro como a platina são mais ativos quando a reação se dá em meio básico. A eletro-oxidação sobre Pt mostrou formar produtos como ácidos tartrônico, glicólico, glioxílico e fórmico (GOMES; TREMILIOSI FILHO, 2011).

Por outro lado, Kwon e Koper (2010) utilizaram o HPLC, em meio alcalino, como ferramenta de determinação dos produtos oxidativos e conseguiram relacionar

a corrente observada durante a voltametria com a concentração de várias das espécies formadas durante a oxidação do glicerol tanto em eletrodo de Pt como Au.

Em 2011, Kwon, Schouten e Koper estudaram o mecanismo de oxidação do glicerol sobre eletrodos policristalinos de ouro e platina em diferentes pHs. Em meio básico, o produto principal de oxidação do glicerol sobre eletrodo de platina foi o ácido glicérico, produzido via oxidação do gliceraldeído. Este também foi o principal produto de oxidação no eletrodo de ouro. Porém, em potências acima de 0,8 V, também é oxidado a ácido glicólico e ácido fórmico. O autor propõe mecanismos reacionais para todas as faixas de pH estudadas. A Figura 11 representa os possíveis mecanismos de oxidação do glicerol sobre eletrodos de ouro e platina, em meio alcalino, propostos no artigo.

Figura 11 – Mecanismos de oxidação do glicerol sobre eletrodos de Pt e Au em meio alcalino.



Fonte: Kwon, Schouten e Koper (2011)

Kim et al. (2011) reportaram que o eletrodo composto de nanopartículas altamente dispersas de PtRu depositadas sobre grafeno mostrou excelente atividade

e estabilidade, comparados aos convencionais eletrodos de Pt/C e PtRu/C, para a oxidação do glicerol derivado de biomassa.

Martins, Giz e Camara (2011) investigaram a eletro-oxidação do glicerol sobre eletrodo de platina policristalina em meio ácido. Através das técnicas de voltametria cíclica e FTIR *in situ* puderam detectar que o produto predominante dessa oxidação é o CO₂, embora sejam formados, também, ácidos carboxílicos.

Kim et al. (2011), em outro artigo, relatam o desenvolvimento de um eletrodo de PtRuSn/C altamente eficiente para a eletro-oxidação de etilenoglicol e glicerol onde observaram densidades de corrente 2,12 e 1,69 vezes maior do que aquelas observadas para o eletrodo de Pt/C.

2.2 Hidróxido de Cobalto

O hidróxido de cobalto foi isolado, como metal, por Brandt, em 1735, só foi reconhecido como elemento químico em 1780 depois de estudos realizados por Bergman. Seu uso, porém retrata a era egípcia, dois milênios antes de Cristo, onde era utilizado como agente corante, principalmente na produção de vidros coloridos produzidos, durante a dinastia Ming. O cobalto é um elemento que pertence à série de metais de transição, com número atômico 27 e aparência metálica, similar à prata (FONSECA, 1992).

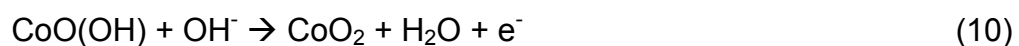
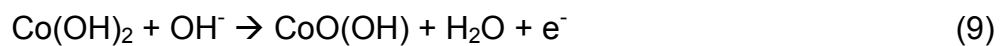
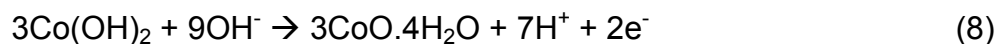
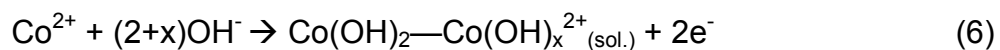
O cobalto, assim como o níquel, possui múltiplos estados de oxidação. Porém, os oxihidróxidos de cobalto são conhecidos por exibirem estado de oxidação 3+. Tanto o hidróxido de cobalto(II) Co(OH)₂ como o hidróxido de cobalto(III) CoO(OH) possuem estruturas cristalográficas hexagonais (Tabela 3) (FONSECA, 1992).

Tabela 3 – Parâmetros de rede do hidróxido de cobalto(II) e (III).

Nox para Co		a ₀	c ₀
Co(OH) ₂	2+	0,3179 nm	0,4649 nm
CoO(OH)	3+	0,2885 nm	1,3156 nm

Fonte: Fonseca, 1992.

Behl e Toni, 1971, estudaram os compostos de cobalto produzidos durante a eletro-oxidação destes em solução de hidróxido de potássio. Assim, as equações que regem os processos oxidativos estudados estão representadas abaixo (FONSECA, 1992).



Os oxihidróxidos, metais mistos e suas ligas são extensivamente usados em diferentes áreas como capacitores eletroquímicos, camadas protetoras à corrosão e sistemas de armazenamento magnético. Especificamente, os óxidos e oxihidróxidos de metais de transição como o Ni, Co, Fe e Cu têm sido mais estudados. Estes podem ser preparados de diversas maneiras como pirólise, processos de imersão e deposição eletroquímica. Porém, a deposição eletroquímica oferece melhor controle sobre alguns parâmetros de síntese dos óxidos e oxihidróxidos como o controle da morfologia, através do uso de diferentes eletrólitos na solução de origem, potencial aplicado durante a deposição, densidade de corrente e pH (FAN et al., 2007).

O primeiro trabalho, encontrado na pesquisa catalográfica, que estudou as propriedades eletroquímicas do hidróxido de cobalto em meio alcalino foi realizado por Benson, Briggs e Wynne-Jones (1964). Para tal, um filme de hidróxido de cobalto foi catodicamente eletrodepositado sobre eletrodo de Pt e Ni. O filme formado mostrou ser oxidado anodicamente gerando CoOOH(I) ou CoOOH(II) (9), ou oxidado químicamente em presença de hidróxido de potássio à CoHO_2 (BENSON; BRIGGS; WYNNE-JONES, 1964).

Özer, Chen e Büyüklimanli (1998) avaliaram o uso do hidróxido de cobalto, depositado pelo processo sol-gel, em vidros. Por ser uma substância eletrocromica, o hidróxido de cobalto pode ser utilizado a fim de controlar a quantidade de luz que passa através das chamadas *smart windows* (janelas inteligentes). O material obtido mostrou ser estável e reversível, até 500 ciclos de oxirredução. A forma oxidada do hidróxido de cobalto apresentou coloração esverdeada enquanto que a forma reduzida, marrom.

Casella e Guascito (1999) salientam que a presença de espécies CoO na superfície de eletrodos recobertos com hidróxido de cobalto representam a passivação das propriedades catalíticas relacionadas ao hidróxido de cobalto. Em seu trabalho, o composto de oxihidróxido de cobalto(III) disperso sobre eletrodo de ouro foi caracterizado por voltametria cíclica. Após a caracterização do filme, a capacidade electrocatalítica do filme foi avaliada frente a eletro-oxidação de compostos orgânicos, como glicose, frutose, sucrose, etanol e ácido tartárico. A maior sensibilidade do eletrodo foi aquela referente à oxidação da glicose.

A deposição de filme de oxihidróxido de cobalto sobre eletrodo de carbono em meio alcalino foi realizada tanto por voltametria cíclica como por diferentes

condições potencioestáticas. Este processo de deposição envolve a reação redox (11).



A atividade eletrocatalítica do filme formado foi avaliada por medidas cronoamperométricas referentes à eletro-oxidação de espécies como glicose, sucrose, metilamina, propilamina, histeína e sulfeto (CASELLA, 2002).

Jafarian *et al.* (2003) avaliaram o uso de eletrodos de carbono vítreo modificados com hidróxido de cobalto na oxidação eletrocatalítica do metanol com possível aplicação em células a combustível de oxidação direta de metanol. A deposição anódica foi realizada na presença de íons tartarato. Os pesquisadores notaram que, no estudo voltamétrico e na presença de metanol, o aumento do pico de oxidação do hidróxido de cobalto é acompanhado da diminuição do pico catódico correspondente, o que sugere que a oxidação do metanol é catalisada pela transferência de elétrons através da camada de hidróxido de cobalto.

A eletrodeposição do hidróxido de cobalto sobre eletrodo de carbono vítreo, desta vez, foi realizada por voltametria cíclica em solução de KCl e íons Co(II). O eletrodo preparado foi utilizado na determinação analítica de hidroquinona, através de sua eletro-oxidação. A recuperação de hidroquinona abrangeu 94,7 a 102,9% e a curva analítica apresentou linearidade na faixa de concentração de $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ a $0,125 \text{ mmol.L}^{-1}$ com limite de detecção de $0,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (FAN *et al.*, 2007).

Houshmand *et al.* (2008) utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de hidróxido de cobalto para quantificar aspirina (ácido acetilsalicílico) e acetaminofeno (paracetamol). A curva analítica obtida por meio da técnica

cronoamperométrica mostrou limites de detecção iguais a 1,66 e 1,83 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ para a aspirina e o paracetamol, respectivamente.

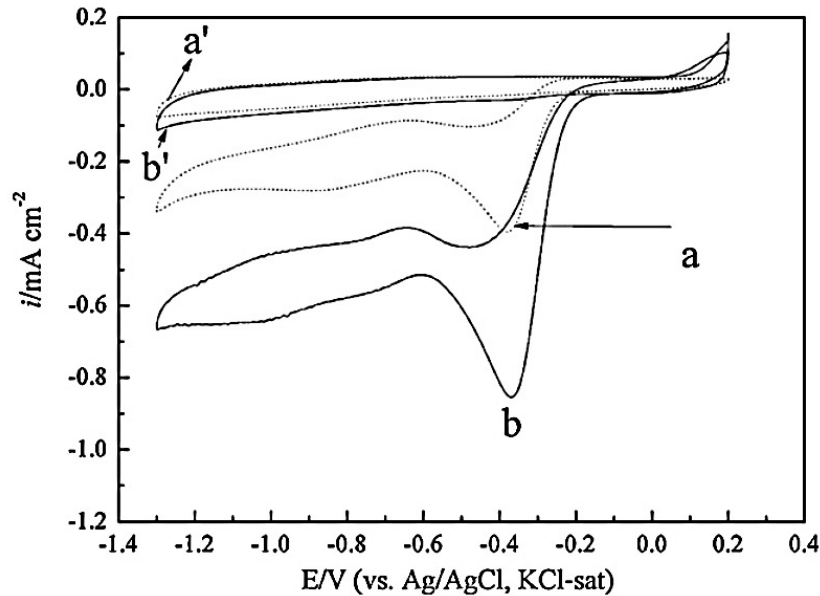
A eletro-oxidação da uréia utilizando filmes de hidróxido de níquel/cobalto mostrou maior sensibilidade do que para filmes formados apenas de hidróxido de níquel, que pode ser explicada pelo desarranjo estrutural causado pela inserção de átomos de Co. A determinação de uréia apresentou comportamento linear na faixa de 0,1 a 20 mmol.L^{-1} (VIDOTTI et al., 2008).

Karim-Nezhad et al. (2009) estudou o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de hidróxido de cobalto. Os pesquisadores puderam calcular, através da equação de Laviron, os valores dos coeficientes de transferência de elétron, anódicos e catódicos, e a constante da razão de transferência de carga para as espécies redox imobilizadas (0,71, 0,33 e 0,21 s^{-1} , respectivamente). O eletrodo preparado apresentou atividade catalítica em potenciais próximos a 530 mV (vs. SCE).

Qin et al. (2009) utilizaram eletrodo de carbono e hidróxido de cobalto modificados com polipirrol como eletrodo catalítico de uma célula a combustível de oxidação direta de borohidreto. Os pesquisadores relatam densidade de potência obtida no valor de 83 mW.cm^{-2} em 0,6 V (vs. $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$).

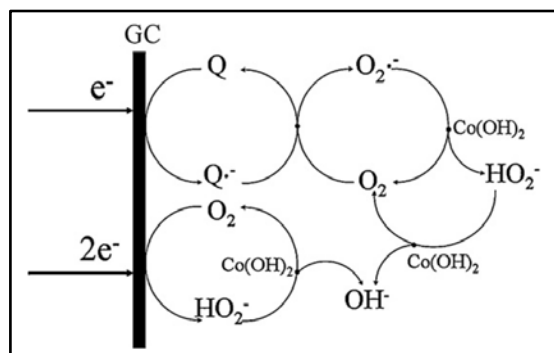
Wang, Zhang e Liu (2010) mostraram que o filme de hidróxido de cobalto eletrodepositado galvanostaticamente sobre eletrodo de carbono vítreo apresenta alta atividade catalítica para a redução de oxigênio. As Figuras 12 e 13 mostram a resposta do filme de hidróxido de cobalto frente ao oxigênio e o mecanismo proposto pelos autores. Os autores sugerem que tal eletrodo possa ser usado em baterias metal-ar e em células a combustível.

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos, com velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} para a reação de redução de oxigênio com (a e a') eletrodo de carbono vítreo puro e (b e b') modificado com hidróxido de cobalto em soluções de KOH 0,1M saturadas com (a e b) O_2 e (a' e b') N_2



Fonte: Wang, Zhang e Liu (2010).

Figura 13 – Esquema do mecanismo de redução catalítica do O_2 com hidróxido de cobalto como catalizador, depositado sobre eletrodo de carbono vítreo, em meio alcalino. Q e Q^- representam o par redox dos grupos sobre a funcionais tipo quinona sosuperfície do eletrodo de carbono.



Fonte: Wang, Zhang e Liu (2010).

Wu et al. (2012) sintetizaram o composto hidróxido de cobalto-grafeno e avaliaram sua capacidade frente a redução do oxigênio em meio alcalino. O acréscimo de grafeno não só aumentou o pico de corrente como deslocou o potencial de redução para potenciais mais positivos. Tal trabalho pode ser

considerado um passo à frente em relação ao trabalho prévio de Wang, Zhang e Liu (2010).

O presente trabalho estuda a influência e comportamento de filme de hidróxido de cobalto eletroco-precipitado sobre eletrodo de platina na oxidação do glicerol em meio alcalino com intuito de colaborar com o desenvolvimento de cocatalisadores eficientes para a eletro-oxidação do glicerol em células a combustível. Por outro lado, e considerando o crescimento da produção e uso de glicerol, o presente trabalho ressalta o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de glicerol.

A parte experimental está dividida em artigos. O primeiro artigo, utiliza alta concentração de glicerol no intuito de avaliar as propriedades catalíticas do filme de hidróxido de cobalto e sua possível utilização em células a combustível de oxidação direta de glicerol. O segundo, estuda a resposta amperométrica para a eletro-oxidação de diferentes concentrações de glicerol obtidas por voltametria de pulso diferencial (VPD) e, avalia a possibilidade do uso do filme de hidróxido de cobalto eletroco-precipitado sobre eletrodo de platina como sensor de glicerol.

3 OBJETIVOS

- Utilizar o cobalto de forma a modificar o eletrodo de platina, formando um filme de hidróxido de cobalto eletrocoprecipitado;
- Otimizar a produção do filme em ordem a obter melhores resultados frente à oxidação do glicerol;
- Testar possíveis aplicações frente às capacidades do filme de hidróxido de cobalto para a oxidação do glicerol;
- Determinar os subprodutos da reação de oxidação do glicerol;
- Propor o mecanismo de oxidação do glicerol sobre o eletrodo modificado produzido no presente trabalho.

4 ESTUDO CATALÍTICO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL SOBRE ELETRO DE PLATINA MODIFICADO COM HIDRÓXICO DE COBALTO

Resumo

O aumento da produção de biodiesel teve como consequência a superprodução de glicerol que, ameaça a saúde ambiental devido ao baixo valor de mercado do produto e consequente desinteresse, que gera o receio do descarte indevido do glicerol produzido na síntese do biodiesel. Novas tecnologias estão sendo criadas no intuito de valorizar o glicerol e tirar proveito da grande quantidade de glicerol produzido atualmente. Com isto em foco, o comportamento eletroquímico do filme de hidróxido de cobalto, eletrocoprecipitado sobre eletrodo de disco de Pt, foi estudado sobre o ponto de vista eletrocatalítico. Após a otimização dos parâmetros de eletrodeposição do filme de hidróxido de cobalto, que mostrou melhor resposta para o filme eletrocoprecipitado por cronopotenciometria durante 5 minutos e leitura das amostras de glicerol utilizando como eletrólito suporte o KOH em concentração igual a $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, o eletrodo modificado foi submetido a testes de oxidação de glicerol $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ em FTIR *in situ* foi empregado para determinação dos produtos de oxidação, bem como à testes voltamétricos em diferentes velocidades de varredura para compreensão dos mecanismos de reação envolvidos na reação de oxidação do glicerol sobre o eletrodo modificado. O filme apresentou densidade de corrente igual a $0,68 \text{ mA.cm}^{-2}$ e, densidade de potência de $0,5 \text{ mW.cm}^{-2}$. Além disto, a formação ácido glicérico e tartrônico apenas permite que o filme seja utilizado para obtenção de produtos de maior valor agregado, a partir da oxidação do glicerol.

Palavras-chave: Hidróxido de cobalto, glicerol e célula a combustível

4.1 Introdução

O crescimento da demanda energética, resultante do crescimento da população e tecnologia, tem gerado sérias reflexões a respeito da relação homem e meio ambiente. Entre Janeiro e Setembro de 2011 a produção de energia elétrica obtida através da queima de combustíveis fósseis compreendeu 62% da produção total de energia (Monthly Electricity Statistics, 2011). Porém, o fato da principal fonte de energia elétrica estar fundamentada sobre uma matéria prima finita e a análise

dos prejuízos ao meio ambiente causado pela queima deste material, tem levado a comunidade científica à buscar alternativas que possam garantir uma maior produção energética, à preços mais acessíveis e com menos dano ao meio ambiente.

Espera-se, que no próximo século 80% da produção de energia elétrica seja proveniente de fontes renováveis como aquelas provenientes da biomassa, hidroelétrica, geotérmica, solar, eólica e marinha. Isto devido a crescente preocupação referente às mudanças climáticas e a liberação de gases causadores do efeito “estufa” (PANWAR; KAUSHIK; KOTHARI, 2011).

Dentre fontes de energia alternativa a biomassa tem chamado a atenção por oferecer a possibilidade de desenvolvimento econômico regional, social e desenvolvimento agrícola. Isto porque planta-se a matéria prima, levando desenvolvimento econômico às áreas rurais e favorecendo as populações menos privilegiadas. E, o maior interesse pelos produtos da terra leva ao desenvolvimento de maneiras de cultivo mais produtivas.

Além disto, a queima de biomassa e liberação de gases de efeito estufa, é compensada pelo plantio e crescimento dos produtos que absorvem os gases liberados.

O Brasil, por possuir clima propício e vasto território, tem apostado no uso de biomassa para a produção de energia. Mais especificamente, o etanol e o biodiesel têm sido muito utilizados, pois, em sua queima, liberam menor quantidade de material particulado, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e enxofre (DEMIRBAS, 2007). O país, que é o segundo maior produtor de etanol, está cotado para ser um dos gigantes na produção de biodiesel nos próximos anos. Torres et al.(2006) afirmam que 60% da demanda global de biodiesel poderá ser suprida pelo país.

O biodiesel, um éster monoalquil obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, produz como subproduto principal o glicerol (cerca de 10% do produto) (MOTA; SILVA; GONÇALVEZ, 2009).

Projeções mostram que em 2013 o aumento da produção de biodiesel pode gerar a produção de 220 mil toneladas de glicerol em excesso. Tal cenário ameaça a política de energia “verde” proposta pelo Brasil, já que a desvalorização do glicerol gera o receio do descarte indevido deste subproduto (MOTA; SILVA; GONÇALVEZ, 2009).

Este, atualmente é utilizado por muitos setores da indústria como na indústria papelreira, de cosméticos, de fármacos, alimentícia, na produção de resinas alquídicas, ésteres e polímeros e na indústria de tabaco (JOHNSON; TACONI, 2007). Ao todo, o glicerol possui mais de 1500 usos conhecidos na indústria, porém incapazes de suprir todo glicerol atualmente produzido, em virtude do aumento de produção de biodiesel (PAGLIARO; ROSSI, 2010).

Visando aumentar o consumo de glicerol pesquisas como a utilização de glicerol em ração animal tem sido realizadas (CERRATE et al., 2006; DONKIN, 2008; CASA et al., 2009; BERENCHTEIN, et al., 2010). Além disto, o glicerol pode ser utilizado como matéria prima para a obtenção de químicos de maior valor agregado como o ácido tartrônico, ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico, ácido cetomalônico e outros derivados do glicerol (JOHNSON; TACONI, 2007).

O glicerol também tem sido utilizado, na forma pura ou derivada, como aditivo no diesel de petróleo, gasolina e concreto (KARINEN; DRAUSE, 2006; MOTA, SILVA; GONÇALVES, 2009; PAGLIARO et al., 2007).

O 1,3-propanodiol, derivado do glicerol, é um importante intermediário na síntese de muitos polímeros utilizados em cosméticos, alimentos, lubrificantes e medicamentos (GONÇALVEZ, 2010).

Pode ser, também, utilizado como precursor de compostos oticamente ativos, produzindo compostos orgânicos de alto valor agregado como o glicerofosfolípideo, beta-bloqueadores e prostaglandinas (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

Por possuir alta viscosidade, elevado ponto de ebulição, alta densidade de energia e não ser tóxico o glicerol tem sido estudado para ser utilizado como combustível em células a combustível.

Idealizada por Christian Friedrich Schönbein, professor da Universidade de Basle no século XIX a utilização de células combustível na obtenção de energia elétrica só se tornou mais concreta um século depois. Isto se deu devido a abundância de material fóssil de fácil extração nos séculos XIX e XX e que neste século começa a ficar escasso e caro, o que leva à busca de fontes de energia alternativas (CARRETE; FRIEDRICH; STIMMING, 2001).

Muitos são os estudos da eletro-oxidação do glicerol, principalmente sobre Pt e Au, mas também em Pd, CeO₂ e dopados com Ru, Co, Ni e Mn. Estudos estes envolvendo as mais variadas técnicas eletroquímicas, cromatográficas e espectrofotométricas. Porém, ainda pouco se conhece dos mecanismos da eletro

oxidação do glicerol. Sabe-se, porém, que este depende do pH da solução, bem como do eletrodo de trabalho utilizado, levando à diferentes produtos (KAHYAOGLU; BEDEN; LAMY, 1984; GONÇALVEZ; TRIACA; RABOCKAI, 1985; ROQUET et al., 1994; GARCIA; BESSON; GALLEZOT, 1995; MATSUOKA et al., 2005; SHEN; XU, 2006; XU et al., 2008; BAMBAGIONI et al., 2009; SIMÕES; BARANTON; COUTANCEAU, 2010; KWON; SCHOUTEN; KOPER, 2011; KIM et al., 2011).

Este trabalho tem como objetivo o estudo da eletro-oxidação do glicerol sobre eletrodo de platina modificado com filme electrocoprecipitado de hidróxido de cobalto.

4.2 Materiais e Métodos

Os metais de transição são extensivamente utilizados como capacitores eletroquímicos, em camadas protetoras à corrosão e em sistemas de armazenamento magnético. Especificamente o Ni, Co, Fe e Cu são os mais estudados devido à abundância e propriedades desses metais (FAN et al., 2007). O filme de Co(OH)_2 foi escolhido por apresentar boas propriedades catalíticas frente a eletro-oxidação de poliálcoois, como os açúcares (CASELLA; GUASCITO, 1999; CASELLA, 2002; JAFARIAN et al., 2003; KARIM-NEZHAD et al., 2009). O filme foi preparado através da electrocoprecipitação do hidróxido de cobalto sobre eletrodo de Pt por cronopotenciometria de corrente constante, utilizando um potenciostato/galvanostato (Autolab-128N). A cronopotenciometria de corrente constante consiste na aplicação de uma corrente fixa, que produz a redução do íon nitrato. O potencial medido corresponde ao par nitrato/nitrito, produzido pela corrente, mais o valor da influência do íon Co e concentração de nitrato estudados por Brownson e Lévy-clément (2008). O resultado é uma curva que relaciona a variação do potencial com o passar do tempo. Para tanto, foi aplicada a densidade de corrente igual a $-0,18 \text{ mA.cm}^{-2}$ por 300 s num eletrodo de platina imerso em uma solução de $\text{Co(NO}_3)_2$ 25 mmol.L^{-1} .

A célula eletrolítica utilizada em todos os experimentos foi de um único compartimento, contendo três eletrodos. O eletrodo de trabalho utilizado foi um disco de platina com diâmetro de 1,5 mm e um contra eletrodo composto por um fio de Pt, apresentando uma área superficial muito maior que o eletrodo de trabalho. Neste trabalho todos os potenciais estão referenciados ao eletrodo de referência Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol.L}^{-1}$), utilizado nos experimentos.

O filme foi caracterizado eletroquimicamente por: voltametria cíclica de varredura, em diferentes faixas de potencial e velocidades de varredura; por voltametria de pulso diferencial, abrangendo a faixa de potencial entre -0,6 e 0 V com velocidade de varredura igual a 20 mV/s e amplitude de 25 mV; e, cronoamperometria, em solução de KOH 0,3 mol/L, exceto para a etapa de otimização onde foram utilizadas diferentes concentrações de KOH, e em diferentes concentrações de glicerol.

A voltametria cíclica é uma técnica reversível onde uma variação controlada do potencial avalia a resposta amperométrica dos eletrólitos contidos na solução. A corrente observada é decorrente de reações de oxidação, ou redução, das espécies eletroativas da solução, e do surgimento da corrente capacitiva devida à carga da dupla camada. Esta técnica permite a avaliação dos mecanismos reacionais das espécies eletroativas bem como para a identificação de espécies presentes em solução e para a análise semiquantitativa de velocidades de reações (BRETT; BRETT, 1996; BARD; FAULKNER, 2001).

Voltametria de pulso diferencial consiste numa varredura linear de potencial onde, o aumento do potencial é feito entre pulsos e a medida da corrente é a diferença entre a corrente observada antes e depois da aplicação do pulso de potencial (BRETT; BRETT, 1996).

A cronoamperometria consiste na observação da variação da corrente, medida ao longo do tempo, gerada devido a presença de um potencial fixo. No início, a medida da corrente é alta, que se deve ao fato do carregamento da dupla camada elétrica do eletrodo, findado tal processo resta a corrente faradaica, que será responsável pelas mudanças de concentração de eletrólitos na superfície do eletrodo (BAGOTSKY, 2006).

Ainda, dos filmes foram caracterizados a morfologia através de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tal, o filme de hidróxido de cobalto foi eletrocoprecipitado sobre lâmina de politetraftalato de etileno recoberta com óxido de índio, dopado com prata e ouro, aqui denominado FTI (Delta Technologies $R \leq 100 \Omega$) e sobre placa de platina policristalina, seguindo as mesmas etapas da eletrocoprecipitação do filme sobre o eletrodo de platina.

A microscopia eletrônica de varredura consiste, basicamente, de um canhão de elétrons que projeta um feixe de elétrons sobre a amostra. O feixe, antes de atingir a amostra, passa por um sistema de lentes condensadoras cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado numa determinada região da amostra. Ao atingir a amostra o feixe de elétrons interage de formas diferentes com a amostra. Parte do feixe sofre mudança na velocidade, parte na direção e parte em ambos. As interações elásticas são aquelas onde o elétron muda sua trajetória sem alterar a velocidade, outras interações são chamadas de inelásticas, pois trocam energia com a amostra. Após serem redirecionados os elétrons são atraídos para o detector que percebe as diferentes velocidades dos elétrons recebidos e computa a imagem final (MALISKA, 199-).

O uso do FTIR *in situ* permitiu melhor elucidação dos mecanismos de eletro-oxidação do glicerol. Para tal foram realizados estudos sobre eletrodo de platina,

com e sem a modificação com filme de hidróxido de cobalto. No estudo, foram utilizados um eletrodo de trabalho de platina policristalina, um contra-eletrodo, também de platina e eletrodo de referência reversível de hidrogênio (ERH), imerso em solução de KOH 0,3 mol.L⁻¹, os eletrodos foram imersos em solução de glicerol 1 mmol.L⁻¹ e KOH 0,3 mol.L⁻¹, contida em uma célula eletrolítica com janela óptica de CaF₂. As medidas espectrofotométricas foram realizadas durante a eletro-oxidação do glicerol por reflectância externa e em configuração de camada fina. Cada espectro de FTIR foi obtido em um potencial fixo abrangendo a faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, registrando a razão de refletância (R/R₀) entre a refletância observada para um potencial aplicado (R) e a refletância no potencial de referência (R₀), obtida em 0,05 V (vs. ERH).

O espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR) utiliza a separação de um feixe infravermelho em dois que passam um por uma distância fixa e, outro por uma distância variável, gerando uma série de interferências construtivas e destrutivas. A variação da intensidade de radiação recebida no detector, causada por tais interferências, é chamada de interferograma. Assim, a radiação que passa pela amostra contém todos os comprimentos de onda e são detectados simultaneamente pelo detector (GONÇALVES, 2010).

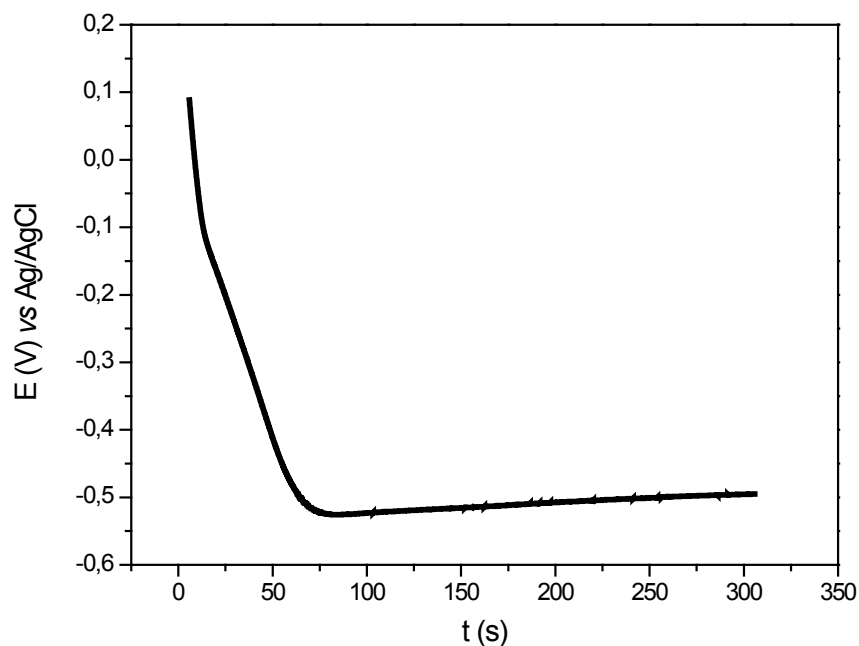
Os reagentes utilizados foram de grau P.A. (para análise) e utilizados sem tratamento, conforme recebidos.

4.3 Resultados e Discussões

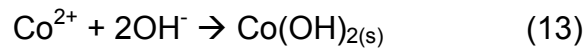
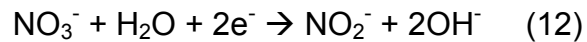
O filme de hidróxido de cobalto foi eletrocoprecipitado, por diferentes períodos de tempo, sobre eletrodo de platina no intuito de utilizá-lo como cocatalisador para a eletro-oxidação do glicerol.

A Figura 14 mostra o perfil da deposição por cronopotenciometria. Observa-se que o potencial varia atingindo valores mais negativos quanto maior o tempo de deposição do filme de hidróxido de cobalto até um valor constante em torno de -0,50 V. Na faixa constante do potencial é onde ocorre a eletrocoprecipitação do hidróxido de cobalto, faixa esta que começa em torno de 70 s e se estende até o final da cronopotenciometria (300 s).

Figura 14 – Cronopotenciometria para eletrocoprecipitação do filme de Co(OH)_2 sobre eletrodo de Pt, eletrólito – $\text{Co(NO}_3)_2$ 25 mmol.L^{-1} e densidade de corrente: -18 mA.cm^{-2} .



Durante o processo de eletrocoprecipitação ocorre, em potenciais negativos, a redução do nitrato que leva à formação de nitrito e hidroxilas na região próxima à superfície do eletrodo (12) (CURILAZO; SILVA; DALL'ANTONIA, 2007). Este aumento de pH proporciona a reação de precipitação dos íons Co^{2+} em $\text{Co(OH)}_{2(s)}$ ($k_{ps} = 5,92 \times 10^{-15}$), como pode ser melhor ilustrado pelas equações 12 e 13 (JAYASHREE; KAMATH, 2001; BROWNSON; LÉVY-CLÉMENT, 2008).

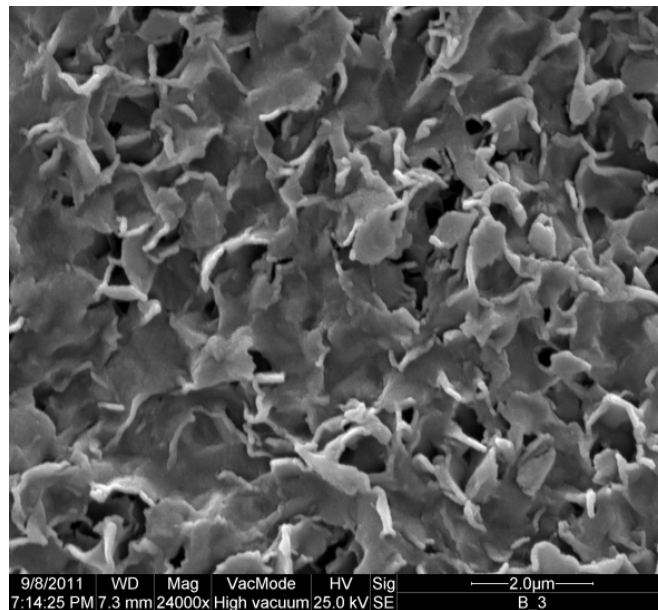


Brownson e Lévy-clément (2008) notaram que a redução do nitrato ocorre em potencias mais baixos, e com densidade eletrônica maior, quando em presença de íons cobalto. O que pode explicar o valor de -0,5 V observado durante o processo de formação do filme.

A micrografia eletrônica de varredura, realizada após a eletrocoprecipitação do hidróxido de cobalto sobre lâmina de FTI (Figura 15) foi realizada com o intuito de observar a morfologia superficial do filme formado. A eletrocoprecipitação foi realizada por cronopotenciometria durante 5 minutos, seguindo as mesmas etapas da eletrocoprecipitação do filme sobre o eletrodo de platina.

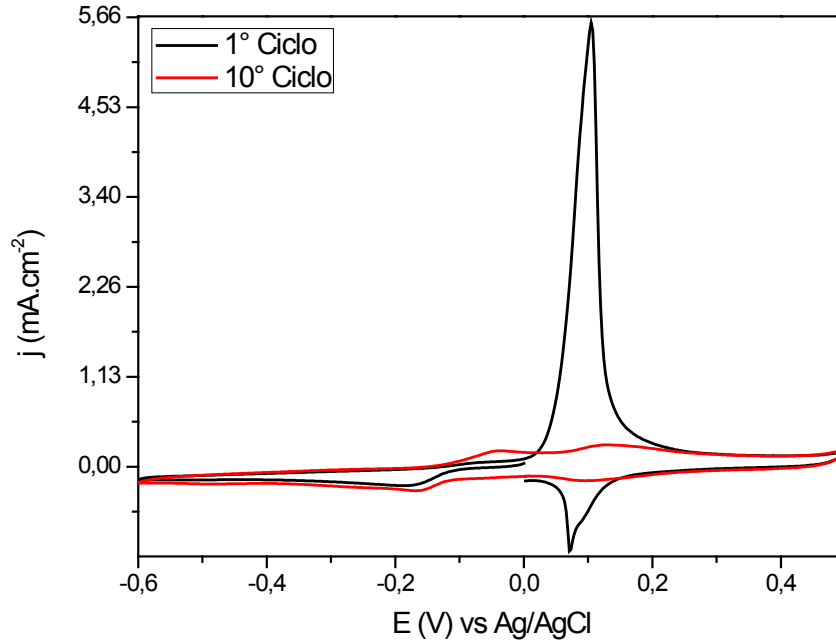
É possível observar estrutura laminares desordenadas, espalhadas de maneira uniforme pelo filme, de tamanho nanométrico. A estrutura, em menor concentração e organização, é condizente com aquela apresenta por Brownson e Lévy-clément (2008).

Figura 15 – Microscopia de varredura de filme de hidróxido de cobalto, eletrocoqueprecipitado por cronopotenciometria durante 5 minutos em lâmina de FTI.

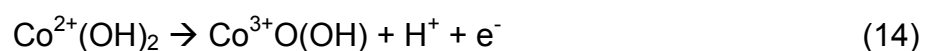


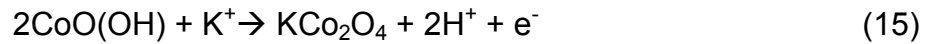
Após a eletrocoqueprecipitação, o eletrodo modificado com o filme foi retirado da solução de nitrato de cobalto, lavado com água ultrapura e imerso em solução contendo KOH ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) para estabilização do filme. A estabilização foi atingida pela realização de 10 ciclos voltamétricos, a 20 mV.s^{-1} e ciclando entre os potenciais de $-0,6$ a $0,5 \text{ V}$ (Figura 16).

Figura 16 – Voltamograma cíclico do filme de Co(OH)_2 depositado sobre eletrodo de Pt. Apresentados o 1º e 10º ciclos do voltamograma realizado a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e entre -0,6 a 0,5 V.



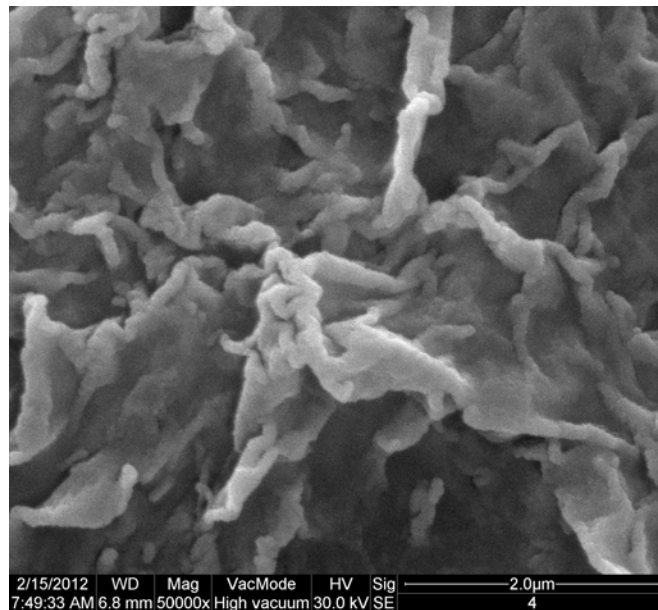
Observa-se, no voltamograma, que no primeiro ciclo existe um intenso pico em torno de 0,1 V, que se deve à reorganização e compactação do filme recém formado (Figura 17). Nos ciclos subsequentes a intensidade dos picos diminui até estabilizar no formato representado pelo 10º ciclo da Figura 16. Esta estabilização, da resposta amperométrica, indica a uniformidade e estabilidade do filme formado, conforme observa Fan et al. (2007). O formato da resposta amperométrica versus potencial representado pelo 10º ciclo do voltamograma de estabilização do filme (Figura 16) condiz com aquele apresentado por Gerken e seu grupo (2011) em condições próximas de pH da utilizada no presente trabalho. Onde, os picos de oxidação (-0,04 e 0,13 V) representam a oxidação do Co(OH)_2 à CoO(OH) (14) e do CoO(OH) à KCo_2O_4 (15), respectivamente.





A mudança morfológica do eletrodo de platina modificado com filme de hidróxido de cobalto após o processo de estabilização foi realizada através de micrografia eletrônica de varredura realizada sobre uma placa de platina modificada por eletrocoprecipitação de hidróxido de cobalto por 5 minutos (Figura 17), seguindo as mesmas etapas da eletrocoprecipitação do filme sobre o eletrodo de platina.

Figura 17 – Microscopia de varredura de filme de hidróxido de cobalto, eletrocoprecipitado por cronopotenciometria durante 5 minutos em placa de platina policristalina.



Observa-se que após a estabilização do filme este se tornou mais compacto porém, ainda com estruturas nanométricas tridimensionais. A estrutura parece, também, estar mais desorganizada, que aquela antes da estabilização (Figura 15), fato que pode ser explicado pelas sucessivas ciclagens de oxidação e redução realizadas durante a voltametria cíclica (Figura 16).

Para obter a melhor resposta amperométrica e sensibilidade à eletro-oxidação do glicerol, o eletrodo foi submetido a dois processos de otimização: obtenção da melhor resposta amperométrica, em presença de glicerol, para diferentes tempos de eletrocoprecipitação do filme de hidróxido de cobalto (Figura 18); e testes com diferentes concentrações de KOH, como eletrólito suporte (Figura 19).

Figura 18 – Voltamograma cíclico dos eletrodos modificados com filme de hidróxido de cobalto, com diferentes tempos de eletrocoprecipitação, em solução de KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e glicerol 2 mmol.L^{-1} . 10° ciclo, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.

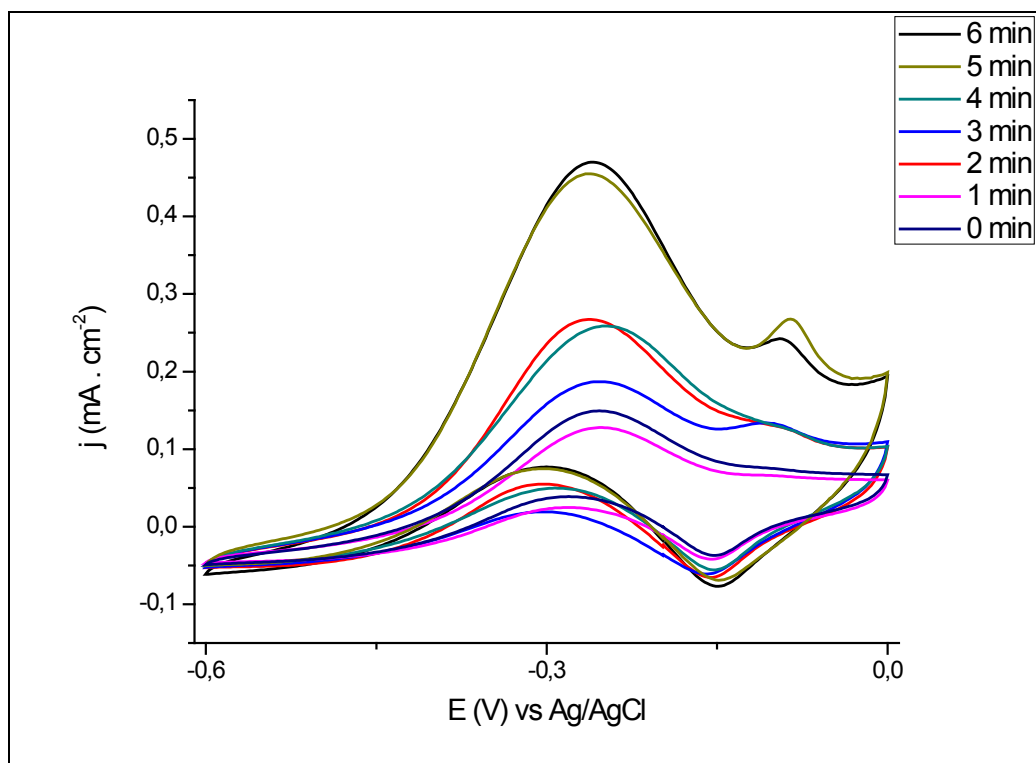
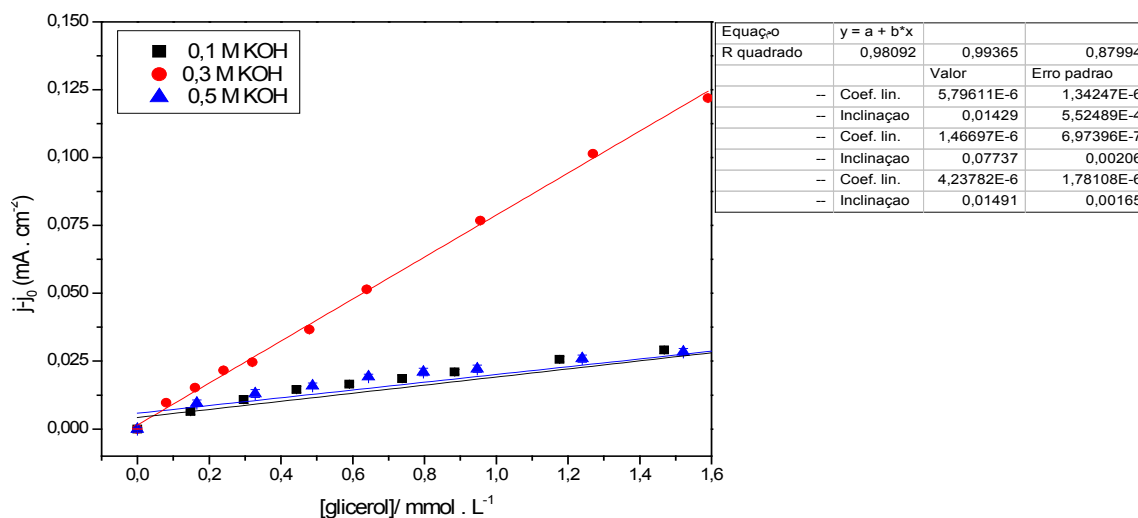


Figura 19 – Curva analítica realizada utilizando eletrodo de Pt modificado com filme, eletrocoprecipitado por 5 min, de hidróxido de cobalto em diferentes concentrações de KOH. Densidade de corrente de pico (j_p) obtida por voltametria de pulso diferencial sob as condições: $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, entre $-0,6$ a 0 V e amplitude de 25 mV .



Uma vez que os maiores valores para densidade de corrente foram obtidos para os filmes cujo tempo de deposição foi igual a 5 min e concentração de eletrólito suporte igual a $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em KOH, estas condições foram escolhidas para estudos posteriores da eletro-oxidação do glicerol em superfícies do eletrodo de platina modificado com filme de hidróxido de cobalto.

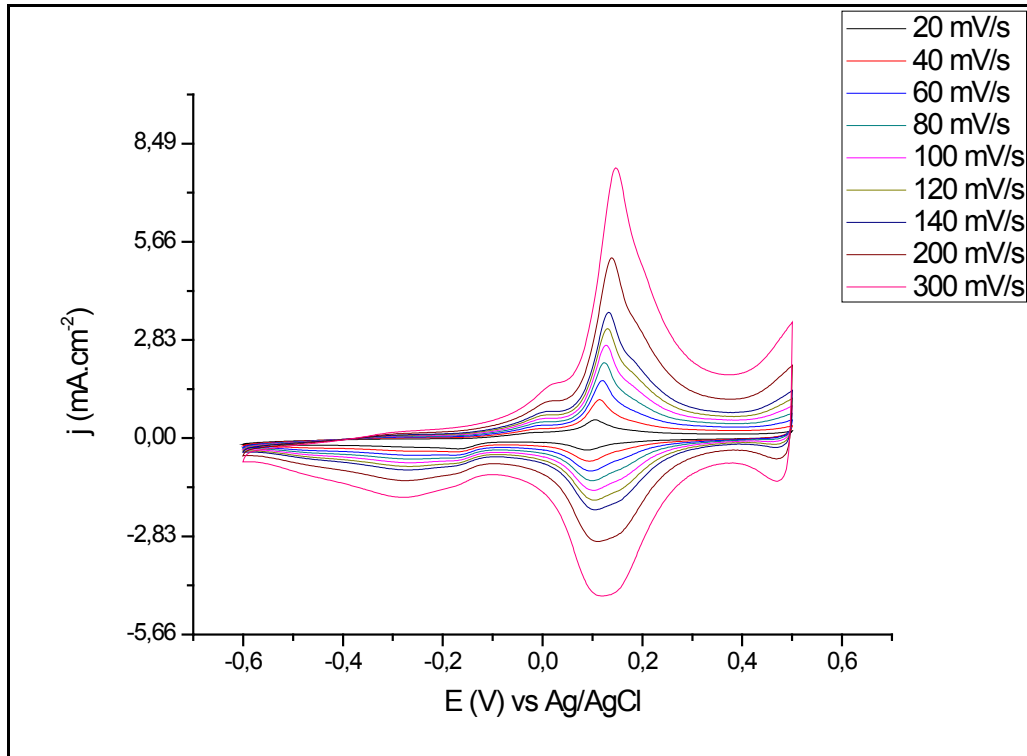
Observa-se, também, no voltamograma cíclico (Figura 18) o par redox de oxidação em $-0,08 \text{ V}$ e redução em $-0,15 \text{ V}$ referentes ao par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Tal processo mostrou ser importante no processo de eletro-oxidação do glicerol, provavelmente devido à reestruturação do complexo e desorção de possíveis moléculas adsorvidas ao complexo de cobalto.

A baixa resposta amperométrica, verificada na Figura 19, para a solução contendo KOH $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pode ser explicada pela maior ionização das moléculas do glicerol que, são mais fortemente repelidas pela nuvem eletrônica do complexo de cobalto, cujos ligantes são hidroxilas. A repulsão sofrida pelas moléculas ionizadas

do glicerol dificulta a adsorção do glicerol sobre o eletrodo de platina, modificado com filme de hidróxido de cobalto.

A Figura 20 apresenta voltamogramas cíclicos do filme de hidróxido de cobalto em solução de KOH $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ realizados com diferentes velocidades de varredura, realizados após a estabilização do filme eletroco-precipitado de hidróxido de cobalto. Observa-se que os potenciais de pico, tanto anódico quanto catódico, não variam e, ainda, o aumento da velocidade de varredura provoca um aumento da intensidade de densidade de corrente (Figuras 20 e 21). Uma vez que, o aumento da densidade de corrente em função da velocidade de varredura apresenta-se como linear, pode-se sugerir que o processo eletroquímico de oxirredução do par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ do filme de hidróxido de cobalto não é controlado por difusão, mas pela transferência de elétrons na superfície do filme conforme constatação de Fan *et al.* (2007).

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura de filme de hidróxido de cobalto depositado sobre eletrodo de platina em solução de KOH 0,3 mol.L⁻¹.



De acordo com a equação de Laviron (FAN et al., 2007)

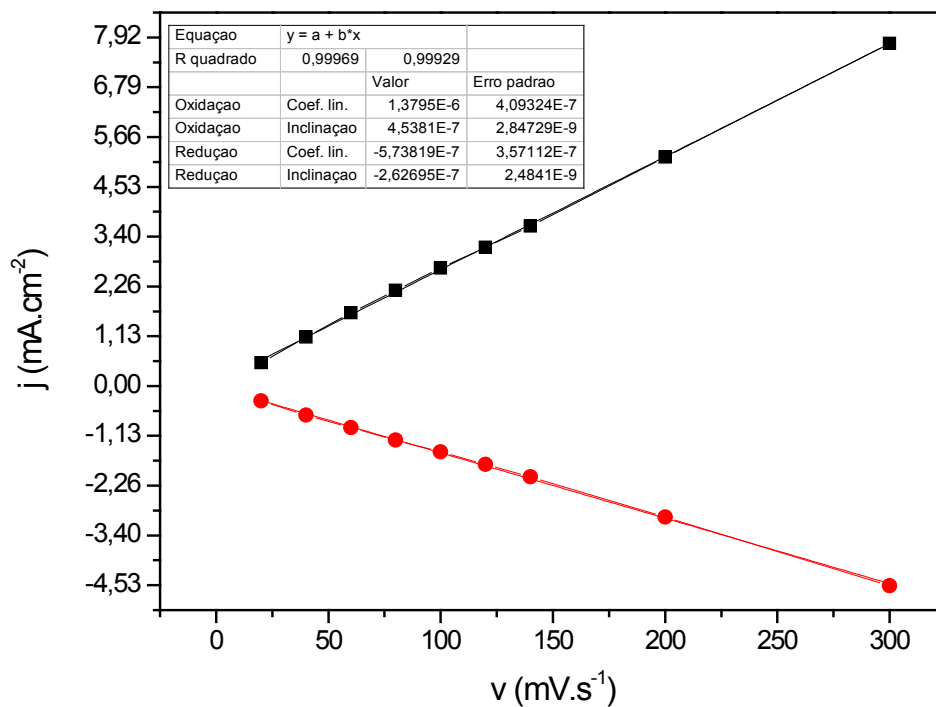
$$I_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A v}{4RT} = \frac{nFQv}{4RT}, \quad (16)$$

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (17)$$

Onde Γ é a cobertura média da superfície do filme de hidróxido de cobalto eletrocoprecipitado sobre o eletrodo de Pt; I_p é a corrente de pico, n o número de elétrons transferidos; F a constante de Faraday; A a área do eletrodo de Pt, Q a quantidade de carga; v é a velocidade de varredura; R a constante do gás; e T a temperatura. É possível calcular que a cobertura do filme de hidróxido de cobalto sobre o eletrodo de Pt é igual a $4,55 \cdot 10^{-8}$ mol.cm⁻². Das e Das (2010) relataram valores parecidos de cobertura de hidróxido de cobalto em seus testes utilizando a técnica de imersão de eletrodo de platina em solução de 0,1 mol/L CoCl₂ e NaOH e secagem do eletrodo por ar quente. O procedimento de deposição foi repetido 5, 10

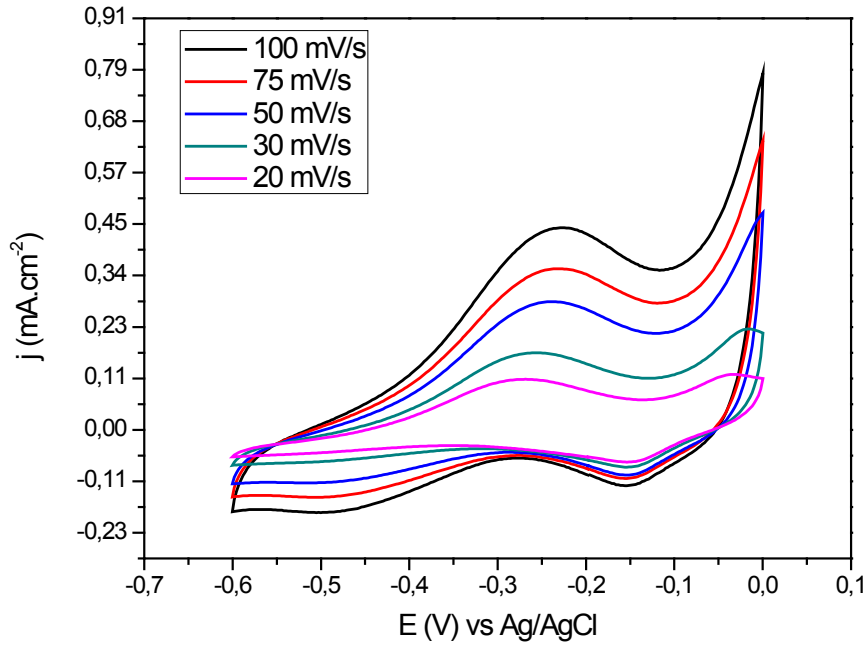
e 15 vezes resultando em valores de cobertura iguais a $5,4 \cdot 10^{-8}$, $1,2 \cdot 10^{-7}$ e $1,8 \cdot 10^{-7}$ mol.cm⁻², respectivamente. Depositando eletroquimicamente hidróxido de cobalto sobre eletrodo de carbono vítreo, Fan et al. (2007) obtiveram valor de cobertura igual a $4,51 \cdot 10^{-8}$ mol.cm⁻².

Figura 21 – Densidades de corrente de pico nas diferentes velocidade de varredura de um filme de hidróxido de cobalto electrocoprecipitado sobre eletrodo de Pt em solução de KOH.



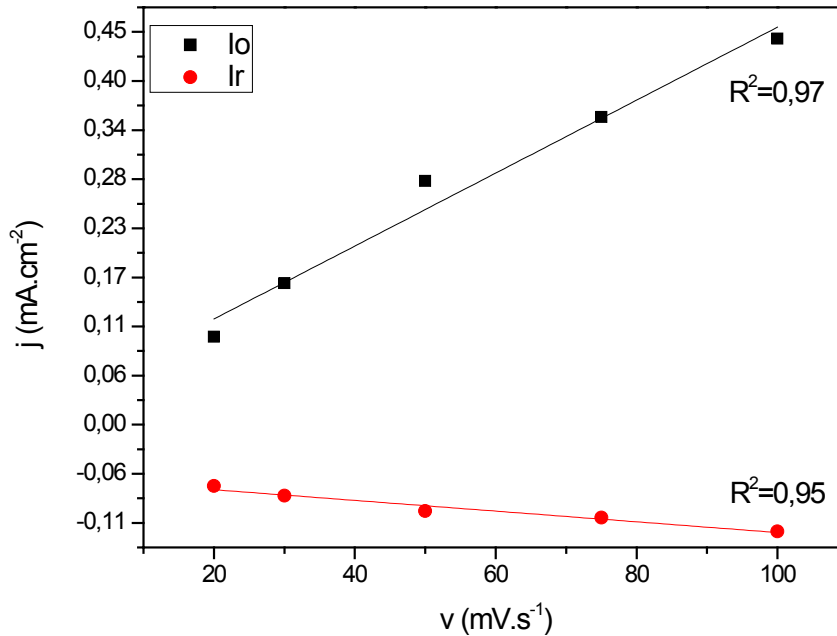
As Figuras 22 e 23 mostram a resposta do eletrodo modificado com hidróxido de cobalto frente à oxidação do glicerol, realizada por voltametria cíclica com velocidades de varreduras diferentes. Para isto, foram realizados voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varreduras, em presença de glicerol 1,6 mmol.L⁻¹ e KOH 0,3 mol.L⁻¹ (Figura 22).

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura de solução de glicerol, contendo KOH ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$), utilizando eletrodo de Pt modificado com filme de hidróxido de cobalto.



Por oxidar em regiões distintas dos potenciais de oxidação do filme de hidróxido de cobalto pode-se inferir que a eletro-oxidação do glicerol é catalisada pelo filme de hidróxido de cobalto, porém sem oxidar ou reduzir o filme de hidróxido de cobalto.

Figura 23 – Densidades de corrente de pico nas diferentes velocidade de varredura de um filme de hidróxido de cobalto eletroco precipitado sobre eletrodo de Pt em solução de glicerol e KOH 0,3 mol.L⁻¹.



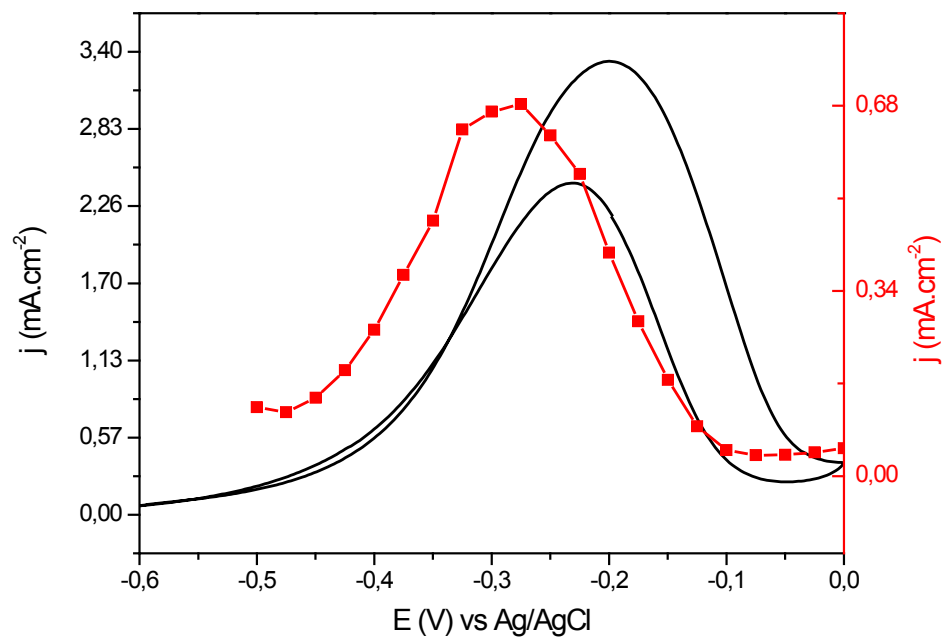
A constante de velocidade observada para a catálise, no equilíbrio, foi calculada a partir dos dados cronoamperométricos em presença de glicerol e utilizando o eletrodo de Pt (Figuras 24 e 25) com e sem a modificação com a eletroco precipitação do filme de hidróxido de cobalto (19) (SILVA; ÂNGELO; DALL'ANTONIA, 2010)

$$\frac{I_{cat}}{I_l} = \pi^{\frac{1}{2}}(k_{obs}C_0t)^{1/2} \quad (19)$$

Onde, I_{cat} e I_l são as correntes dos eletrodos na presença e ausência do glicerol, t , o tempo do experimento, igual a 600 s, C_0 a concentração inicial do glicerol e k_{obs} a constante de velocidade observada para a catálise. Logo, o k_{obs} da

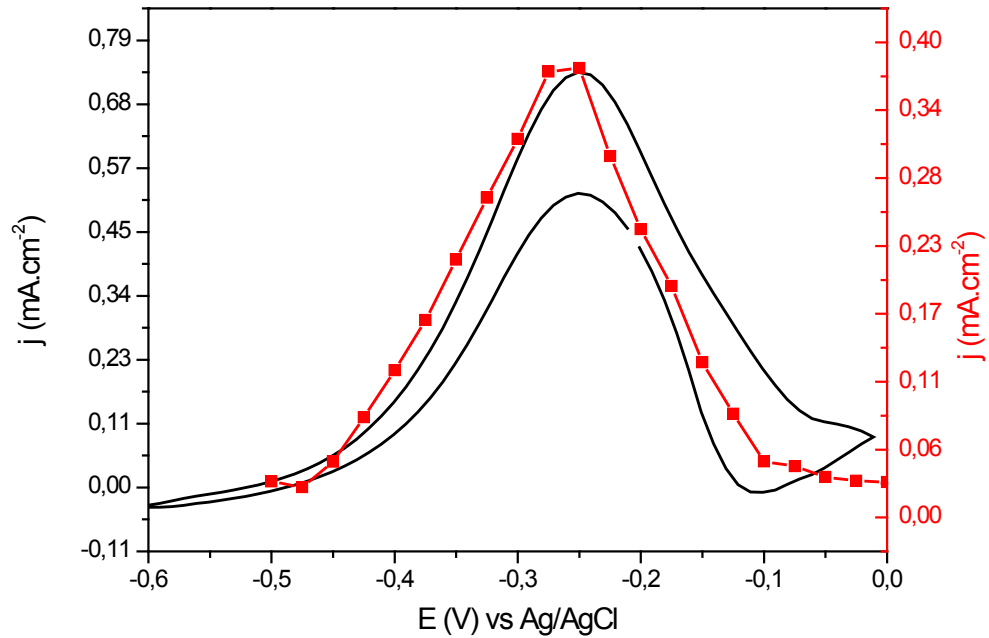
reação de catálise do glicerol é igual a $0,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ para o eletrodo modificado com filme de hidróxido de cobalto e $0,32 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ para o eletrodo de platina puro.

Figura 24 – Voltamograma cíclico (linha) e cronoamperometria (pontos/linha) de solução de glicerol ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) e KOH ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) realizada com auxílio de eletrodo de platina modificado com filme de hidróxido de cobalto.



O eletrodo de platina modificado com filme de hidróxido de cobalto mostra-se promissor para ser usado em células a combustível por apresentar quase 2 vezes maior densidade de corrente que o eletrodo de platina puro, nas mesmas condições e possuir potencial de oxidação pouco positivo (Figura 24 e 25).

Figura 25 – Cronoamperograma (pontos/linha) e voltamograma cíclico (linha) de solução de glicerol e KOH (0,15 e 0,3 mol.L⁻¹, respectivamente) utilizando eletrodo de Pt como eletrodo de trabalho.



Para avaliação dos produtos formados durante a eletro-oxidação do glicerol foram utilizados estudos por FTIR *in situ* em conjunto com o potenciostato (Figura 25). A Tabela 4 traz a relação das bandas observadas nos produtos da oxidação do glicerol.

Figura 26 – Espectro de FTIR *in situ* de solução de glicerol 0,15 mol.L⁻¹ e KOH 0,3 mol.L⁻¹ sobre eletrodo de Pt modificado com filme de hidróxido de cobalto obtidos durante tempo 0 e 600 s de uma cronoamperometria realizada com potencial de -0,3 V vs Ag/AgCl.

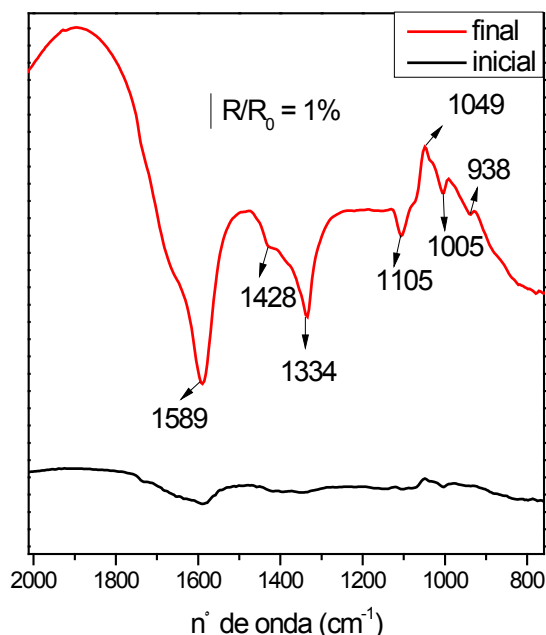


Tabela 4 – Picos de formação e suas respectivas espécies.

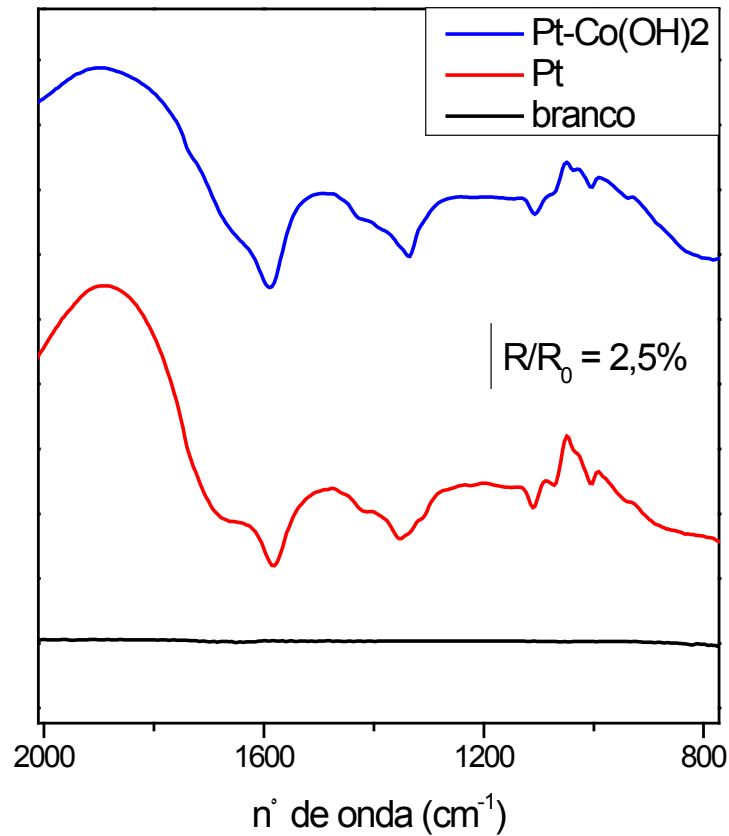
Frequência (cm ⁻¹)	Espécie	Tipo de deformação
1589	Carboxilato	Estiramento assimétrico --COO ⁻
1428	Carboxilato	Estiramento angular no plano C—O—H
1334	Pontes de hidrogênio de ácido carboxílico	Estiramento C—O--H
1105	Álcool secundário	C—O de álcool secundário
1005	aldeído	C-H
938	Carboxilato	Estiramento angular fora do plano C—O—H

A banda em 1049 cm^{-1} representa o consumo de álcool primário e, por isso, o consumo de glicerol. As bandas fortes de 1589 , 1334 e 938 cm^{-1} sugerem formação de íons carboxilatos, provavelmente devido ao alto pH da solução que favorece a ionização dos ácidos carboxílicos. Assim, sugere-se que os produtos formados durante a oxidação do glicerol em filme de hidróxido de cobalto em potencial de $-0,3\text{ V}$ seja o ácido tartrônico, ou o ácido glicérico ou uma mistura dos dois produtos. O fato de não haver as bandas características de ácido carboxílico em torno de 1700 cm^{-1} , referente à deformação da ligação $\text{C}=\text{O}$, se deve ao fato da ionização completa desses ácidos.

Quanto a diferença de mecanismo entre a eletro-oxidação do glicerol em eletrodo de Pt com e sem modificação do eletrodo por eletrodeposição de filme de hidróxido de cobalto podemos observar que não existe. Isto prova que o efeito catalisador do hidróxido de cobalto não altera os produtos formados pela oxidação do glicerol.

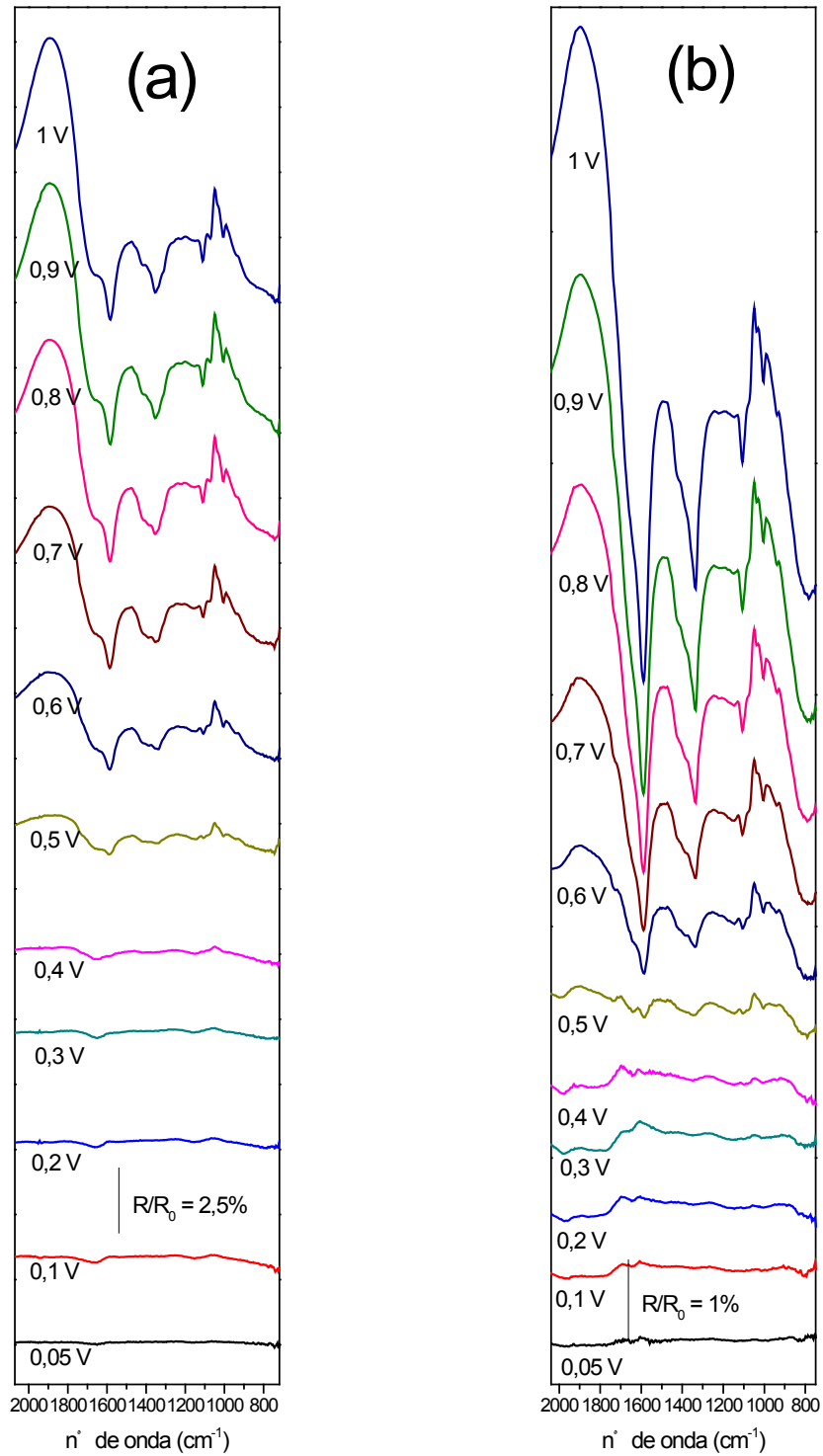
As Figuras 26 e 27 comparam os espectros obtidos utilizando o eletrodo de platina com, e sem, a modificação deste com filme de hidróxido de cobalto.

Figura 27 – Comparação dos Espectros de FTIR *in situ* obtidos a partir da eletro-oxidação do glicerol em solução alcalina ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerol e $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH).



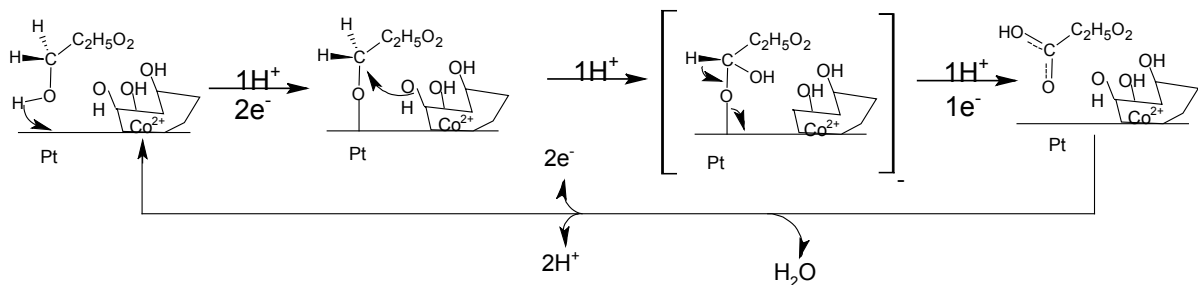
A Figura 27 mostra o espectro de eletro-oxidação do glicerol em eletrodos de platina pura (a) e modificados com hidróxido de cobalto (b) para diferentes potenciais. Onde, é possível observar que a oxidação do glicerol se inicia por volta de 0,5 V (vs. EPH).

Figura 28 – Comparação os espectros de infravermelho para oxidação do glicerol em eletrodos de platina pura (a) e modificados com hidróxido de potássio (b) em diferentes potenciais.



Com base nos resultados experimentais foi possível inferir um modelo para a eletro-oxidação do glicerol em eletrodos de platina modificados com filme de hidróxido de cobalto e, levando em consideração que o filme de hidróxido de cobalto não é reduzido, ou oxidado, neste processo. Assim, segundo a Figura 28, explica-se a formação do ácido glicérico e o ácido tartrônico.

Figura 29 – Mecanismo de formação do ácido glicérico através da eletro-oxidação do glicerol sobre eletrodo de platina modificado com filme de hidróxido de cobalto, em meio básico.



De maneira semelhante o ácido glicérico se adsorve sobre a superfície da platina e é oxidado a ácido tartrônico, seguindo o mesmo mecanismo.

4.4 Conclusão

O filme de hidróxido de cobalto mostrou ser um importante cocatalisador para a eletro-oxidação do glicerol. O mecanismo reacional apresentou constante de velocidade de $0,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, o que representa um aumento de 46% em relação à constante de velocidade para a platina pura. Além disto, a alta densidade eletrônica, $0,68 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, valor este próximo ao relatado por Gonçalves (2010), utilizando eletrodo de trabalho composto por PtSn, para a oxidação do glicerol em meio básico ($0,15 \text{ mol/L}$, glicerol e NaOH), que foi igual a $0,63 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, leva a crer que o filme pode vir a ser utilizado em células a combustível de oxidação direta de glicerol. A formação de somente dois produtos sugere que este processo pode ser utilizado

para obtenção de ácido tartrônico, que possui valor de mercado muito superior ao do glicerol. O eletrodo também apresentou densidades de energia e potência iguais a $2,94 \text{ mWh.cm}^{-2}$ e $0,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ para a oxidação de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerol em $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de potássio.

4.5 Referências

- BAGOTSKY, V. S. Electrochemical research techniques. In: BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of electrochemistry**. 2.ed. New Jersey: Jhon Wiley & Sons, 2006. p. 191-216.
- BAMBAGIONI, V. et al. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol=methanol, ethanol, glycerol). *Journal of Power Sources*, v. 190, p. 241-251, 2009
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicações em síntese estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.
- BERENCHTEIN, B. et al. Utilização de glicerol na dieta de suínos em crescimento e terminação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 39, p. 1491-1496, 2010.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Cinética e transporte em reações de eléctrodo. In: BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996. p. 115-140.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Técnicas de degrau e impulso. In: BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996. p. 219-245.
- BROWNSON, J. R. S.; LÉVY-CLÉMENT, C. Electrodeposition of alfa and beta-cobalt hydroxide thin films via dilute nitrate solution reduction. **Physica Status Solidi (b)**, v. 9, p. 1785-1791, 2008.
- CASA, G. D. et al. Use of pure glycerol in fattening heavy pigs. **Meat Science**, v. 81, p. 238-244, 2009.
- CASELLA, I. G. Electrodeposition of cobalt oxide films from carbonate solutions containing Co(II)-tartrate complexes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 520, p. 119-125, 2002.
- CASELLA, I. G.; GUASCITO, M. R. Electrochemical preparation of a composite gold-cobalt electrode and its electrocatalytic activity in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 1113-1120, 1999.
- CERRATE, S. et al. Evaluation of glycerine from biodiesel production as a feed ingredient for broilers. **International Journal of Poultry Science**, v. 5, p. 1001-1007, 2006.

- CURILAZO, R.; SILVA, M. R.; DALL'ANTONIA, L. H. Eletrodos modificados com hidróxido de níquel para determinação de uréia. **Semina**, v. 28, p. 93-98, 2007.
- DAS, D.; DAS, K. Cobalt hydroxide film on Pt as co-catalyst for oxidation of polyhydric alcohols in alkaline medium. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 719-722, 2010.
- DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, p. 4661-4670, 2007.
- DONKIN, S. S. Glycerol from Biodiesel Production: The New Corn for Dairy Cattle. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, p. 280-286, 2008.
- FAN, L. F. et al. Cobalt hydroxide film deposited on glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydroquinone. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3654-3659, 2007.
- GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, p. 165-176, 1995.
- GERKEN, J. B. et al. Electrochemical water oxidation with cobalt-based electrocatalysts from pH 0-14: The thermodynamic basis for catalyst structure, stability, and activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 14431-14442, 2011.
- GONÇALVES, R. S.; TRIACA, W. E.; RABOCKAI, T. The potentiodynamic electrooxidation of glycerol on platinized platinum electrodes. **Analytical Letters**, v. 18, p. 957-973, 1985.
- JAFARIAN, M. et al. A study of the electro-catalytic oxidation of metanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3423-3429, 2003.
- JAYASHREE, R. S.; KAMATH, P. V. Nickel hydroxide electrodeposition from nickel nitrate solutions: mechanistic studies. **Journal of Power Sources**, v. 93, p. 273-278, 2001.
- JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The glycerin glut: options for value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v. 26, p. 338-349, 2007.
- KAHYAOGLU, A.; BEDEN, B.; LAMY, C. Oxydation electrocatalytique du glycerol sur electrodes d'or et de platine en milieu aqueux. **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 1489-1492, 1984.
- KARIM-NEZHAD, G. et al. Kinetic study of electrocatalytic oxidation of carbohydrates on cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 141-151, 2009.
- KARINEN, R. S.; DRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glicerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 128-136, 2006.
- KIM, H. J. et al. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 366-375, 2011.

KWON, Y.; SCHOUTEN, K. J. P.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. **Chemcatchem**, v. 3, p. 1176-1185, 2011.

MALISKA, A. M. **Microscopia electronica de varredura**. Santa Catarina: ed autor. 199_. 98 p.

MATSUOKA, K. et al. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 27-31, 2005.

Monthly Electricity Statistics. **International Energy Agency**. [S.l.], 2011, 41 p.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.

PAGLIARO, M. et al. From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 4434-4440, 2007.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. Glycerol: Properties and Production. In: PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol**. 2^a. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2010. p. 1-25.

PANWAR, N. L.; KAUSHIK, S. C.; KOTHARI, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p. 1513-1524, 2011.

SHEN, P. K.; XU, C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. **Electrochemistry Communication**, v. 8, p. 184-188, 2006.

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, p. 354-362, 2010.

TORRES, E. A. et al. Biodiesel: o combustível para o novo século. **Bahia Análise & Dados**, v. 16, p. 89-95, 2006.

XU, C. et al. Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2610-2618, 2008.

XU, C. et al. Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1031-1035, 2005.

5 FILME DE HIDRÓXIDO DE COBALTO ELETROCOPRECIPITADO SOBRE ELETRODO DE PLATINA E SUA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO SENSOR DE GLICEROL

Resumo

O glicerol, descoberto em 1779, por Scheele, é utilizado industrialmente na produção de mais de 1500 produtos como, artigos de higiene, cosméticos, alimentos, bebidas e na síntese de polímeros. Recentemente, o interesse pelo glicerol tem despertado atenção renovada devido a sua superprodução oriunda do aumento da produção de biodiesel. Este aumento gerou uma corrente de pesquisa focada em novas aplicações para o glicerol, com o intuito de aproveitar e valorizar este produto. Diante desta realidade, é imprescindível o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de quantificar o glicerol. O presente trabalho estudou o comportamento eletroquímico do filme de hidróxido de cobalto, eletrocoprecipitado sobre eletrodo de disco de Pt, visando a utilização deste como sensor de glicerol. Após a otimização dos parâmetros de eletrodeposição do filme de hidróxido de cobalto, o eletrodo modificado foi submetido a testes de oxidação de baixas concentrações de glicerol para a construção de uma curva analítica, que apresentou, em condições ideais, coeficiente de linearidade igual a 0,9968 e sensibilidade de $1,37 \text{ mA}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$ com limite de detecção igual a $82,77 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, compreendendo a faixa de 0 a $1,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. A boa linearidade em tão ampla faixa de concentração indica que este eletrodo possa ser utilizado na determinação do conteúdo de glicerol em amostras reais. Para isto, uma amostra de glicerina loira foi submetida à análise eletroquímica de quantificação de glicerol e apresentou resultado muito próximo àquele obtido por cromatografia gasosa (3,26 % de erro).

Palavras-chave: Hidróxido de cobalto, glicerol e glicerina loira.

5.1 Introdução

O glicerol, ou 1,2,3-propanotriol, cujo termo é derivado do grego e significa doce, é uma substância inodora, acríca, atóxica e altamente viscosa. Foi observado pela primeira vez por Scheele, em 1779, quando este aquecia uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva (PAGLIARO; ROSSI, 2010). Mais tarde, em 1855, Würtz

apresenta a fórmula, correta, do glicerol pela primeira vez ($C_3H_5O_3$) (KENAR, 2007). Pasteur também relatou sua formação, em 1858, como subproduto durante a fermentação alcoólica, convertendo cerca de 2,5 a 3,6% do conteúdo de etanol em glicerol (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

Na natureza, o glicerol ocorre na forma de triglicerídeos, presentes em óleos graxos de animais e vegetais.

O glicerol possui um papel importante na indústria. Atualmente, o glicerol possui mais de 1500 usos conhecidos, principalmente por possuir propriedades umectantes, de solvente, de conservante e ser estável em condições normais de armazenamento, além de ser atóxico. A Tabela 5 relaciona os ramos industriais que mais utilizam o glicerol. Porém, com o aumento da produção de biodiesel, um combustível produzido de óleos vegetais ou gordura animal, o glicerol, seu principal subproduto, tem sido produzido em excesso. A maior oferta de glicerol fez com que seu valor de mercado caísse, gerando a preocupação de descarte indevido por parte das empresas produtoras de biodiesel (JOHNSON; TACONI, 2007; PAGLIARO; ROSSI, 2010; GONÇALVES, 2010).

Tabela 5 – Ramos da indústria que mais utilizam o glicerol

Ramo da Indústria	Uso do glicerol (%)
Cosméticos, saboaria e fármacos	28
Revenda	14
Produção de ésteres	13
Polimerização da glicerina	12
Alimentos e bebidas	8
Resinas alquídicas	6
Filmes de celulose	5
Tabaco	3
Papéis	1
Outros	10

Fonte: Modificado de Mota, Silva e Gonçalves (2009).

Visando absorver a quantidade excedente de glicerol disponível atualmente no mercado, projeções indicam um excesso de 220 mil toneladas de glicerol para o ano de 2013 (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009), novas aplicações deste produto

estão sendo estudadas. Dentre as aplicações recentemente estudadas estão, o uso do glicerol em ração animal (CERRATE et al., 2006; DONKIN, 2008; CASA, BOCHICCHIO et al., 2009; BERENCHTEIN et al., 2010), a oxidação, controlada, do glicerol pode gerar uma série de produtos de alto valor agregado (JOHNSON; TACONI, 2007), o uso de derivados do glicerol em diesel de petróleo mostrou diminuir em até 20% a emissão de particulados (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009) e sua reação com o isobuteno produz ésteres que podem ser utilizados como aditivos na gasolina (KARINEN; DRAUSE, 2006).

Além disto, o glicerol cru, derivado do biodiesel mostrou ser um excelente aditivo para o concreto, conferindo à este maior resistência à compressão e moagem, e menor tempo de endurecimento (PAGLIARO et al., 2007).

O glicerol pode ser utilizado como precursor de compostos oticamente ativos de elevado valor agregado como, glicerofosfolípídeo, beta-bloqueadores e prostaglandinas (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

Com o aumento da utilização do glicerol torna-se necessário o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de determinar a concentração do glicerol em diferentes amostras, preferencialmente de maneira simples, rápida e barata.

Em 2010, Luetkmeyer et al. desenvolveram um método bienzimático, utilizando a gliceroquinase e glicerol-3-fosfato oxidase e um eletrodo de oxigênio tipo Clark, para a determinação de glicerol, livre e total, em amostras de biodiesel. A oxidação do glicerol pelas enzimas consome oxigênio, que é amperometricamente detectado pelo eletrodo. O método apresentou bom coeficiente linear ($R=0,9990$) abrangendo a faixa de $6,25 \cdot 10^{-5}$ a $6,25 \cdot 10^{-4}$ % (m/v) e limites de detecção e quantificação iguais a $1 \cdot 10^{-5}$ e $3 \cdot 10^{-5}$ % (m/v), respectivamente.

A determinação do glicerol, total e livre, em amostras de biodiesel pode ser determinada volumetricamente. A determinação de glicerol total pode ser realizada

através da reação de esterificação de todos os triglicerídeos contidos na amostra, o glicerol resultante é titulado com periodato de sódio cujo produto da oxidação do glicerol é o ácido fórmico. O conteúdo de glicerol livre também pode ser realizado pela titulação mencionada acima, sem a reação de esterificação. O erro do método fica em torno de 10% (PISARELLO, 2010).

Goriushkina et al. (2010) estudaram a melhor forma de preparar um biossensor amperométrico para a determinação de glicerol. A enzima utilizada no trabalho, a glicerol oxidase, que foi imobilizada junto com a polimerização eletroquímica do poli(3,4-etilenodioxitiofeno), método tipo como mais eficaz para a utilização do biossensor. O biossensor produzido foi utilizado na determinação amperométrica da concentração de glicerol em amostras de vinho com limite de detecção de $0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$ e faixa linear entre $0,05$ e $25,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ e perda de 15% de atividade da enzima nos primeiros 15 dias de armazenamento.

Wu et al. (2011) utilizaram a técnica de cromatografia gasosa para determinar a concentração de glicerol presente em mosto de fermentação. O método apresenta bom coeficiente de linearidade ($R=0,9994$) com faixa linear abrangendo as concentrações de 1 a 100 g.L^{-1} e limite de detecção de $0,013 \text{ g.L}^{-1}$.

Maruta e Paixão (2012) utilizaram o sistema de análise por injeção de fluxo, com eletrodo de cobre como sensor amperométrico, para a determinação do glicerol livre presente em amostras de biodiesel. O glicerol foi extraído do biodiesel através da adição de 5 mL de água à 250 mg de biodiesel. Após agitação e centrifugação a parte aquosa, contendo o glicerol, foi inserida no sistema de análise por injeção de fluxo, obtendo faixa linearidade para as concentrações de 60 a 3200 mg.kg^{-1} com limite de detecção de 5 mg.kg^{-1} .

Outra forma de determinação eletroquímica, não enzimática, de glicerol pode ser através do uso de eletrodo de diamante dopado com boro. O processo de oxidação do glicerol sobre este eletrodo necessita da interação deste com a hidroxila adsorvida sobre a superfície do eletrodo. Por este método, observou-se sensibilidade de $0,226 \mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ com o glicerol em solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação. O estudo de recuperação indica que este método pode vir a ser utilizado na determinação de glicerol em amostras reais (POP et al., 2012).

Dias et al. (2012) desenvolveram um método de determinação de glicerol, livre e total, em amostras de biodiesel produzidos com óleo de mamona, por cromatografia gasosa, obtendo precisão de repetibilidade de 96% para as amostras contendo 0,025 (% m/m) de glicerol.

O presente trabalho avalia a utilização de um eletrodo de platina, modificado com filme de hidróxido de cobalto, na determinação de glicerol em condições ideais e em amostras reais de glicerina loira.

5.2 Materiais e Métodos

Os metais de transição, especificamente o Ni, Co, Fe e Cu, são os mais estudados e utilizados como capacitores eletroquímicos, em camadas protetoras contra corrosão e em sistemas de armazenamento magnético, por possuírem propriedades singulares e estarem presentes em maior abundância que os metais nobres (FAN et al., 2007).

O filme de Co(OH)_2 foi escolhido por apresentar boas propriedades catalíticas frente a eletro-oxidação de poliálcoois, como os açúcares (CASELLA; GUASCITO, 1999; CASELLA, 2002; JAFARIAN et al., 2003; KARIM-NEZHAD et al., 2009). Este, foi preparado através da eletrocoprecipitação do hidróxido de cobalto sobre eletrodo

de Pt por cronopotenciometria de corrente constante, utilizando um potenciostato/galvanostato (Autolab-128N). O resultado é uma curva que relaciona a variação do potencial com o tempo. Para tanto, foi aplicada a densidade de corrente igual a $-0,18 \text{ mA.cm}^{-2}$ por 300 s num eletrodo de platina imerso em uma solução de $\text{Co(NO}_3)_2$ 25 mmol.L^{-1} .

A célula eletrolítica utilizada em todos os experimentos foi de um único compartimento, contendo três eletrodos. O eletrodo de trabalho utilizado é composto por um disco de platina com diâmetro de 1,5 mm e um contra eletrodo composto por um fio de Pt, apresentando uma área superficial muito maior que o eletrodo de trabalho. Neste trabalho todos os potenciais estão referenciados ao eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol.L^{-1}), utilizado nos experimentos.

O filme foi caracterizado eletroquimicamente por: voltametria cíclica de varredura, em diferentes faixas de potencial e velocidades de varredura; por voltametria de pulso diferencial, abrangendo a faixa de potencial entre $-0,6$ e 0 V com velocidade de varredura igual a 20 mV/s e amplitude de 25 mV ; e, cronoamperometria, em solução de KOH $0,3 \text{ mol/L}$, exceto para a etapa de otimização onde foram utilizadas diferentes concentrações de KOH, e em diferentes concentrações de glicerol.

Para a construção das curvas analíticas o pico de corrente observado para a eletro-oxidação do glicerol em diferentes concentrações foi realizado através da técnica de voltametria de pulso diferencial, abrangendo a faixa de potencial entre $-0,6$ e 0 V com velocidade de varredura igual a 20 mV/s e amplitude de 25 mV ; e, cronoamperometria, em solução de KOH $0,3 \text{ mol/L}$.

Ainda, dos filmes foram caracterizados a morfologia através de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tal, o filme de hidróxido

de cobalto foi eletrocoqueprecipitado sobre lâmina de politetrafitalato de etileno recoberta com óxido de índio, dopado com prata e ouro, aqui denominado FTI (Delta Techonologies $R \leq 100 \Omega$) e sobre placa de platina policristalina, seguindo as mesmas etapas da eletrocoqueprecipitação do filme sobre o eletrodo de platina.

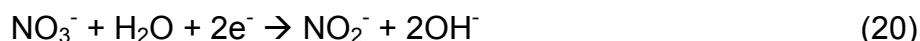
Os reagentes utilizados foram de grau P.A. (para análise) e utilizados sem tratamento, conforme recebidos. As amostras foram preparadas por diluição em água ultrapura.

5.3 Resultados e Discussões

A fim de utilizar o eletrodo de platina modificado com hidróxido de cobalto como cocatalisador para a oxidação do glicerol o eletrodo de platina foi submetido à eletrocoqueprecipitação do filme de hidróxido de cobalto por imersão em solução de nitrato de cobalto e aplicação de uma corrente elétrica.

O resultado cronopotenciométrico obtido desta eletrocoqueprecipitação realizada durante 600 s (Figura 14) mostra que o potencial varia; atingindo valores menos positivos quanto maior o tempo de deposição do filme de hidróxido de cobalto até um valor constante em torno de -0,50 V. É na faixa onde o potencial se encontra próximo da contancia que o processo de eletrocoqueprecipitação do hidróxido de cobalto se inicia, em 70 s, e se finda, em 300 s.

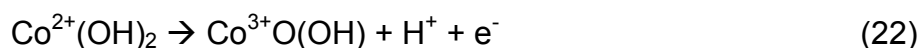
O processo de eletrocoqueprecipitação se dá pela redução do nitrato, que leva a formação de nitrito e hidroxilas na região próxima à superfície do eletrodo (CURILAZO; SILVA; DALL'ANTONIA, 2007). Este aumento de pH proporciona a reação de precipitação dos íons Co^{2+} em $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$ ($k_{ps} = 5,92\text{E}-15$), como pode ser melhor explanado pelas equações 20 e 21 (JAYASHREE; KAMATH, 2001; BROWNSON; LÉVY-CLÉMENT, 2008).

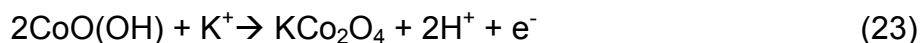


Brownson e Lévy-clément (2008) notaram que a redução do nitrato ocorre em potências mais baixos, e com densidade eletrônica maior, quando em presença de íons cobalto. O que pode explicar o valor de -0,5V observado durante o processo de formação do filme.

Após a eletrocoprecipitação o filme foi imerso em solução contendo KOH 0,3 mol.L⁻¹ para estabilização do filme, realizada por 10 ciclos voltamétricos, a 20 mV.s⁻¹ e ciclando entre os potenciais de -0,6 a 0,5V (Figura 16).

Observa-se, no voltamograma cíclico, que no primeiro ciclo existe um intenso pico em torno de 0,1 V, que se deve à reorganização e compactação do filme recém formado. Nos ciclos subsequentes a intensidade dos picos diminui até estabilizar no formato representado pelo 10º ciclo da Figura 16. Esta estabilização, da resposta amperométrica, indica a uniformidade e estabilidade do filme formado, conforme observa Fan et al. (2007). O formato da resposta amperométrica versus potencial representado pelo 10º ciclo do voltamograma de estabilização do filme condiz com aquele apresentado por Gerken e seu grupo (2011) em condições próximas de pH da utilizada no presente trabalho. Onde, os picos de oxidação (-0,04 e 0,13 V) representam a oxidação do Co(OH)₂ à CoO(OH) (22) e do CoO(OH) à KCo₂O₄ (23), respectivamente.





Para obter a melhor resposta amperométrica e sensibilidade à eletro-oxidação do glicerol, o eletrodo foi submetido a dois processos de otimização: obtenção da melhor resposta amperométrica, em presença de glicerol, para diferentes tempos de eletrocoprecipitação do filme de hidróxido de cobalto; e testes com diferentes concentrações de KOH, como eletrólito suporte.

Uma vez que os maiores valores para densidade de corrente foram obtidos para os filmes cujo tempo de deposição foi igual a 5 min e concentração de eletrólito suporte igual a $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ em KOH, estas condições foram escolhidas para estudos posteriores da eletro-oxidação do glicerol em superfícies do eletrodo de platina modificado com filme de hidróxido de cobalto.

Observa-se, também, no voltamograma cíclico em presença de glicerol (Figura 18) o par redox de oxidação em $-0,08 \text{ V}$ e redução em $-0,15 \text{ V}$ referentes ao par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Tal processo mostrou ser importante no processo de eletro-oxidação do glicerol, provavelmente devido à reestruturação do complexo e desorção de possíveis moléculas adsorvidas ao complexo de cobalto.

A baixa resposta amperométrica verificada para a solução contendo KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pode ser explicada pela maior ionização das moléculas do glicerol que, são mais fortemente repelidas pela nuvem eletrônica do complexo de cobalto, cujos ligantes são hidroxilas. A repulsão sofrida pelas moléculas ionizadas do glicerol dificulta a adsorção do glicerol sobre o eletrodo de platina, modificado com filme de hidróxido de cobalto.

Voltamogramas cíclicos do filme de hidróxido de cobalto em solução de KOH $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, realizados com diferentes velocidades de varredura e após a

estabilização do filme eletrocoqueprecipitado de hidróxido de cobalto, mostraram que os potenciais de pico, tanto anódico quanto catódico, não variam e, ainda, o aumento da velocidade de varredura provoca um aumento da intensidade de densidade de corrente. Uma vez que, o aumento da densidade de corrente em função da velocidade de varredura apresenta-se como linear, pode-se sugerir que o processo eletroquímico de oxirredução do par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ do filme de hidróxido de cobalto não é controlado por difusão, mas pela transferência de elétrons na superfície do filme conforme constatação de Fan et al. (2007).

De acordo com a equação de Laviron (FAN et al., 2007)

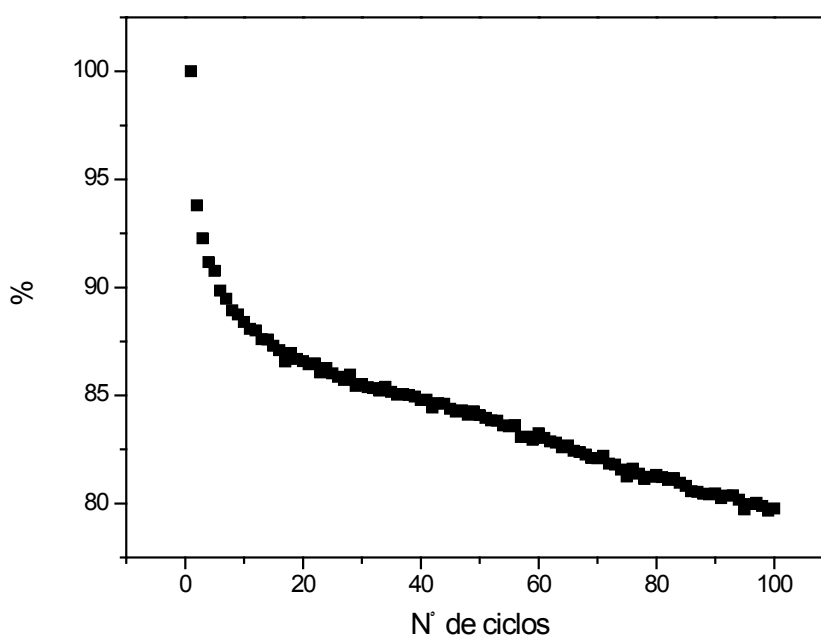
$$I_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A v}{4RT} = \frac{n F Q v}{4RT}, \quad (16)$$

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (17)$$

Onde Γ é a cobertura média da superfície do filme de hidróxido de cobalto eletrocoqueprecipitado sobre o eletrodo de Pt; I_p é a corrente de pico, n o número de elétrons transferidos; F a constante de Faraday; A a área do eletrodo de Pt, Q a quantidade de carga; v é a velocidade de varredura; R a constante do gás; e T a temperatura. É possível calcular que a cobertura do filme de hidróxido de cobalto sobre o eletrodo de Pt é igual a $4,55 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$. Das e Das (2010) relataram valores parecidos de cobertura de hidróxido de cobalto em seus testes utilizando a técnica de imersão de eletrodo de platina em solução de $0,1 \text{ mol/L CoCl}_2$ e NaOH e secagem do eletrodo por ar quente. O procedimento de deposição foi repetido 5, 10 e 15 vezes resultando em valores de cobertura iguais a $5,4 \cdot 10^{-8}$, $1,2 \cdot 10^{-7}$ e $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}$, respectivamente. Depositando eletroquimicamente hidróxido de cobalto sobre eletrodo de carbono vítreo, Fan et al. (2007) obtiveram valor de cobertura igual a $4,51 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$.

A estabilidade do eletrodo modificado foi investigada utilizando repetidos voltamogramas de pulso diferencial (Figura 30) em solução de glicerol (2 mmol.L^{-1}) e KOH $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Onde pode ser verificado que após 100 voltamogramas o filme ainda responde com 80% de sua capacidade inicial. De forma a contornar a queda de capacidade de resposta, para leituras por voltametria de pulso diferencial, sugere-se a utilização de um novo eletrodo para leituras com mais de 100 ciclos uma vez que o tempo de preparação de um novo filme é diminuto.

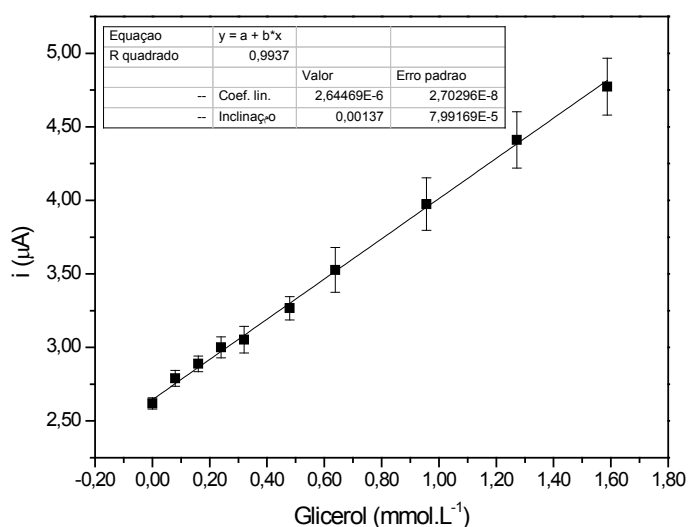
Figura 30 – Teste de estabilidade do filme de hidróxido de cobalto electrocoprecipitado sobre eletrodo de Pt. O eixo y representa a razão de j_n/j_0 , onde n é o número de ciclos e j a densidade de corrente observada.



A sensibilidade do eletrodo modificado ao glicerol foi testada com construção de uma curva analítica (Figura 31) onde se observa um comportamento linear ($R = 0,9968$), compreendendo a faixa de 0 a $1,6 \text{ mmol.L}^{-1}$, e sensibilidade de $1,37 \text{ mA} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ com limite de detecção igual a $82,77 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ para um nível de confiança de 95% (SKOOG et al., 2005). Para construção desta curva foi utilizada a técnica de

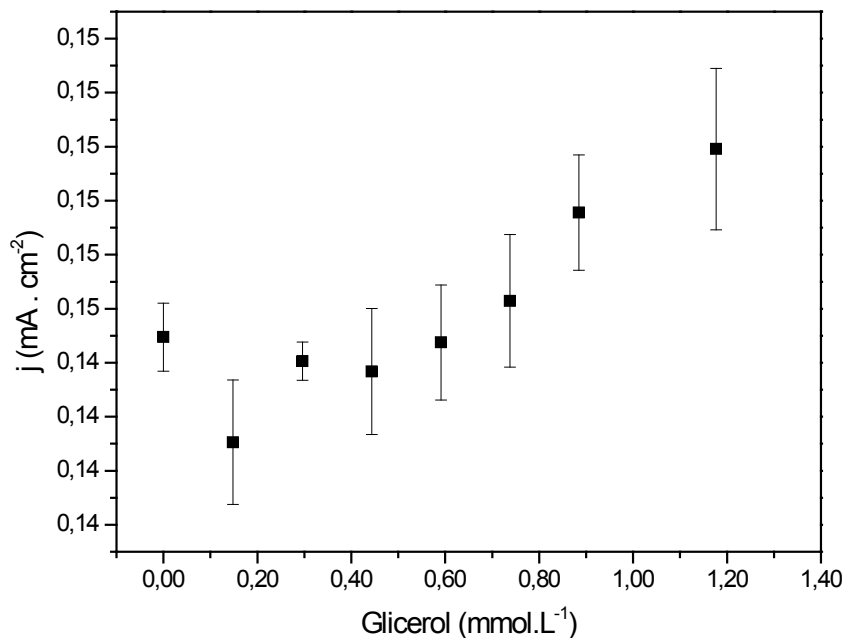
voltametria de pulso diferencial abrangendo a faixa de -0,6 a 0,0 V com velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e amplitude de 25 mV.

Figura 31 – Curva analítica do glicerol em KOH $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ obtida por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, abrangendo a faixa de potencial de -0,6 a 0 V e amplitude de 25 mV e utilizando eletrodo de Pt modificado com filme de hidróxido de cobalto.



Em contrapartida, a mesma curva amperométrica realizada com eletrodo de trabalho de platina (Figura 32), sem a eletrocoprecipitação do filme de cobalto, apresentou menor linearidade e maior desvio padrão, o que justifica o uso do cobalto para a análise de baixas concentrações de glicerol. Além disso, é possível perceber o ganho de resposta amperométrica quando o eletrodo de Pt está recoberto com o filme (Figuras 31 e 32).

Figura 32 – Curva analítica do glicerol em KOH 0,3 mol.L⁻¹ obtida por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹, abrangendo a faixa de potencial de -0,6 a 0 V e amplitude de 25 mV e utilizando eletrodo de Pt.



O teste de seletividade foi realizado com o glicerol, etanol e metanol em soluções contendo KOH 0,3 e 0,5 mol.L⁻¹ (Figuras 33). Observa-se que em KOH 0,5 mol.L⁻¹ os álcoois encontram maior dificuldade de se adsorverem à superfície do eletrodo devido ao maior número de álcoois na forma aniônica. Sendo que, neste caso, o sensor mostrou seletividade, respondendo somente para o glicerol. Em KOH 0,3 mol.L⁻¹, a adsorção das moléculas de álcool é facilitada e a resposta amperométrica para a eletro-oxidação dos álcoois é maior. Ainda, é possível notar que o glicerol é mais sensível que os outros álcoois.

Figura 33 – Teste de seletividade do eletrodo de platina modificado com hidróxido de cobalto em solução de KOH $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ e concentrações diferentes de glicerol e etanol. Dados obtidos a partir do pico de eletro-oxidação dos álcoois obtidos por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} , abrangendo a faixa de potencial de $-0,6$ a 0 V e amplitude de 25 mV

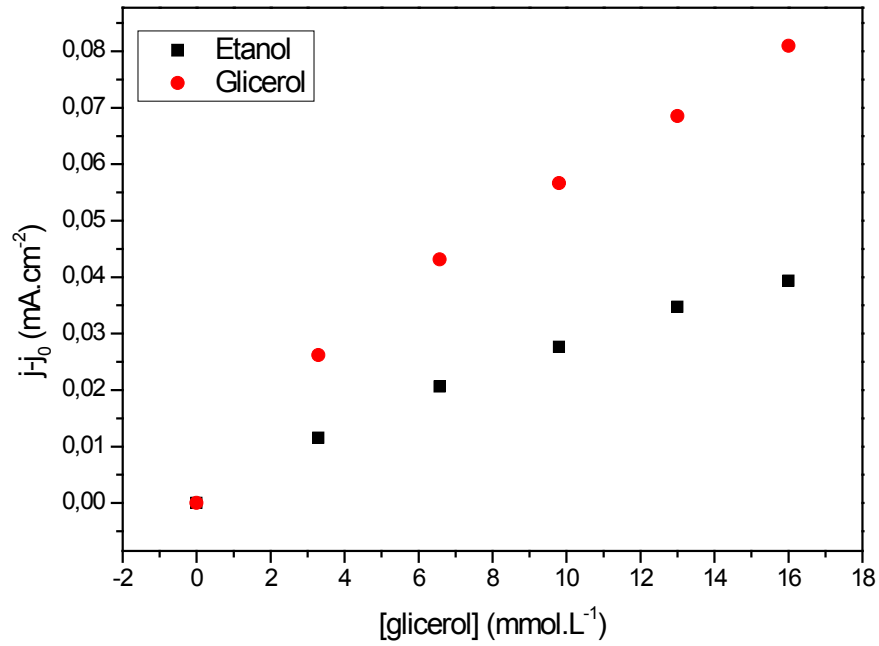
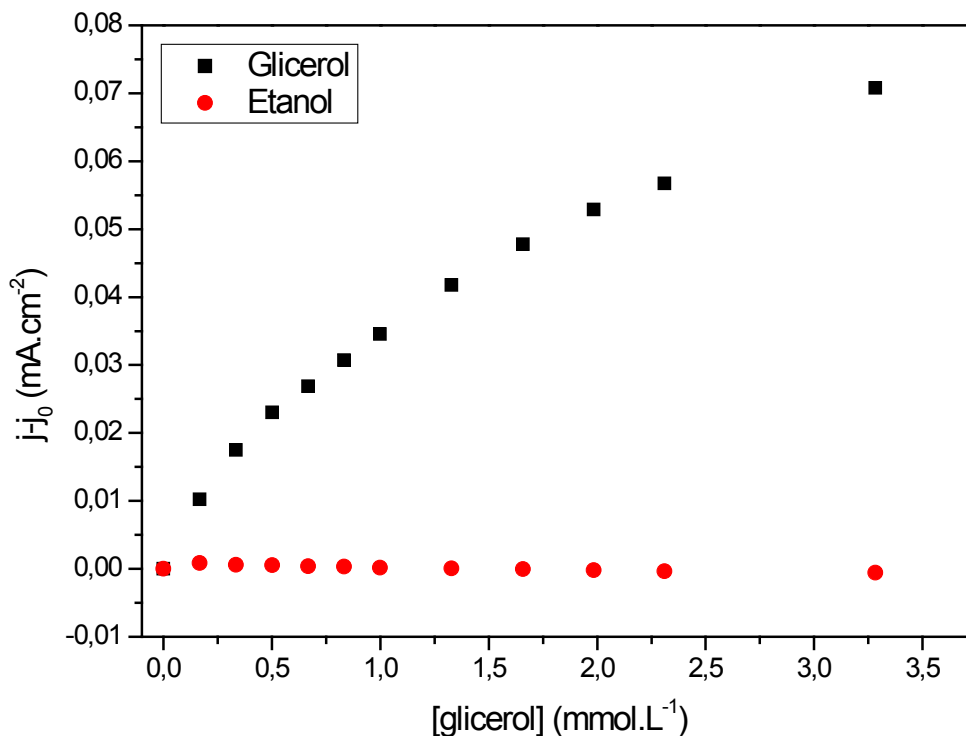


Figura 34 – Teste de seletividade do eletrodo de platina modificado com hidróxido de cobalto em solução de KOH 0,5 mol.L⁻¹ e concentrações diferentes de glicerol e etanol. Dados obtidos a partir do pico de eletro-oxidação dos álcoois obtidos por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹, abrangendo a faixa de potencial de -0,6 a 0 V e amplitude de 25 mV.



Por oxidar em regiões distintas dos potenciais de oxidação do filme de hidróxido de cobalto pode-se inferir que a eletro-oxidação do glicerol é catalisada pelo filme de hidróxido de cobalto, porém sem oxidar ou reduzir o filme de hidróxido de cobalto (Figura 22).

O filme de hidróxido de cobalto, eletrocoprecipitado sobre eletrodo de platina, também foi utilizado para determinar a concentração de uma amostra de glicerina loira, de biodiesel, fornecida gentilmente pelo BIOPAR (Figura 35). Como forma de validação, o conteúdo de glicerol, presente na amostra de glicerina loira, foi determinado por cromatografia gasosa.

A determinação da pureza da amostra de glicerina loira foi realizada através do uso da curva de adição padrão. Uma vez que, a comparação entre as respostas amperométricas observadas para a curva de adição padrão e curva padrão

comprovou a presença de efeito de matriz na amostra (Figura 36). A curva de adição padrão possui menor sensibilidade para o glicerol, provavelmente devido à adsorção de alguma espécie sobre a superfície do eletrodo. Através da curva obtida com adição de padrão foi possível observar que a amostra de glicerina loira analisada possui 89,38 % de pureza.

Figura 35 – Curva de adição de padrão para amostra de glicerina loira, com eletrólito suporte de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH. A curva foi plotada através dos valores de picos de eletro-oxidação do glicerol obtidos por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} , abrangendo a faixa de potencial de $-0,6$ a 0 V e amplitude de 25 mV .

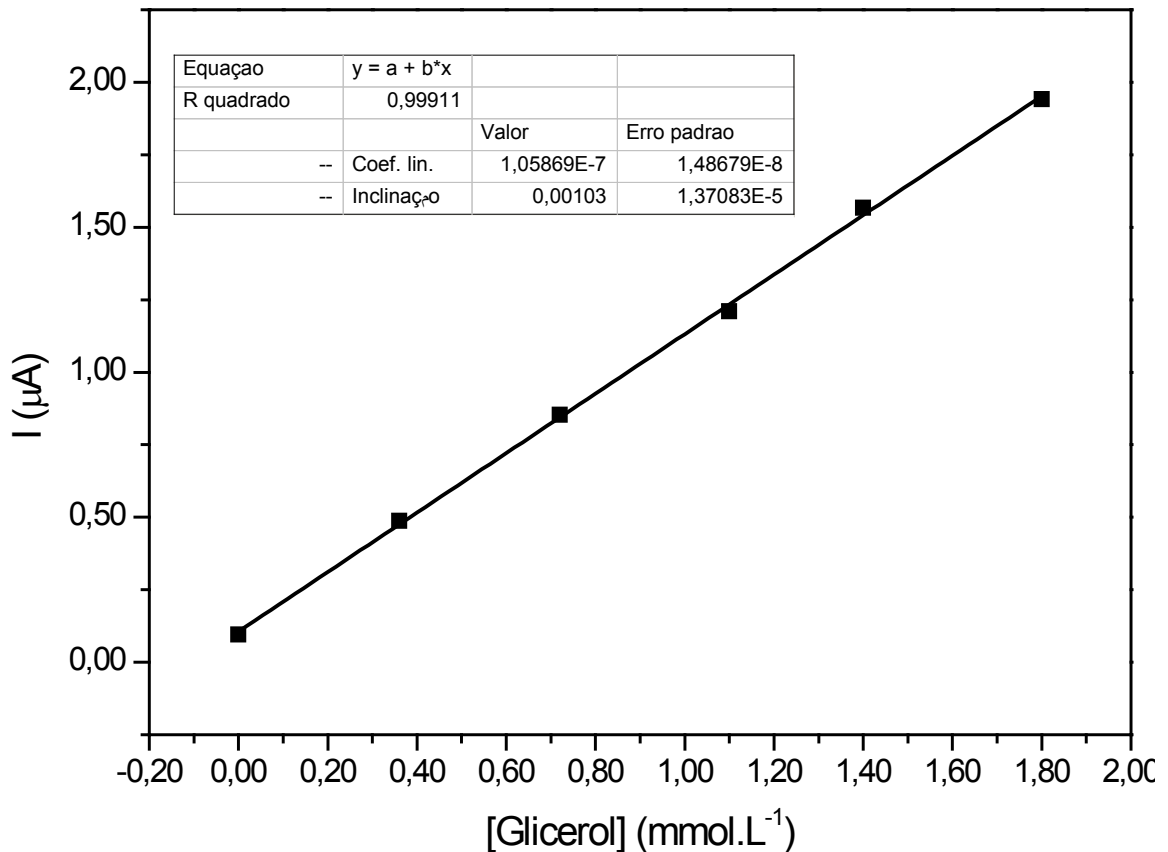
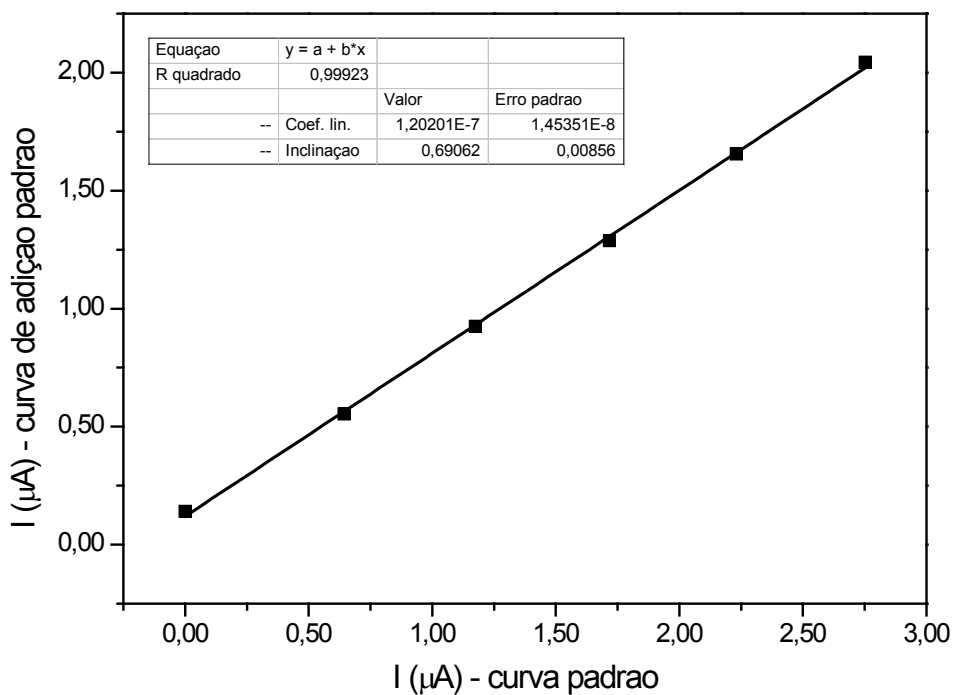
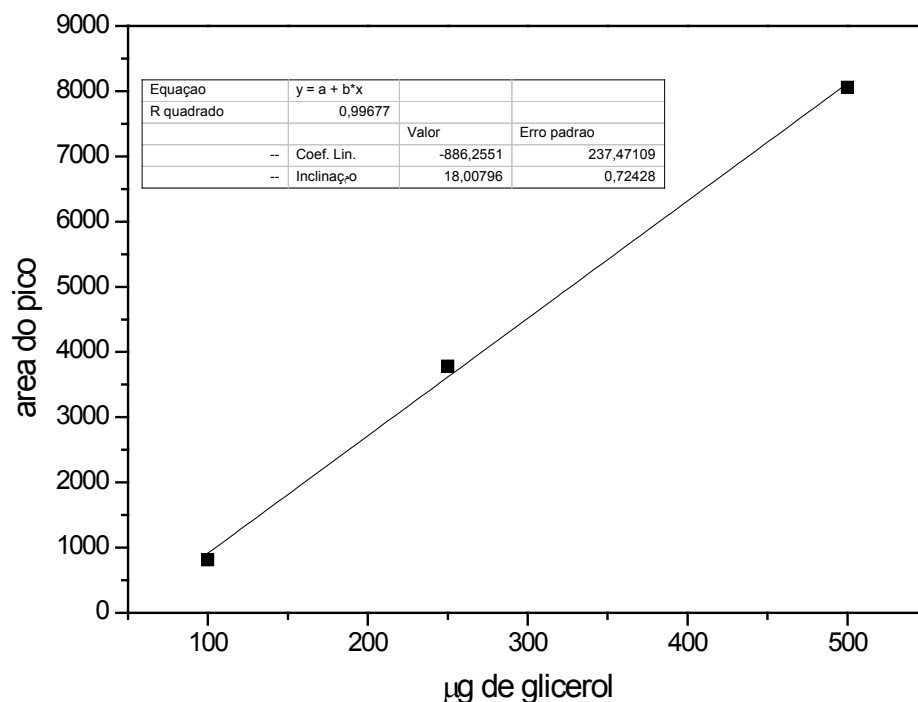


Figura 36 – Respostas amperométricas para amostras de glicerol e glicerina loira, com eletrólito suporte de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH. Os dados foram plotados através dos valores de picos de eletro-oxidação do glicerol obtidos por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} , abrangendo a faixa de potencial de $-0,6$ a 0 V e amplitude de 25 mV .



O cromatógrafo utilizado (Shimadzu-GC-17A) estava dotado de coluna de polidimetilsaloxano com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno; injetor do tipo *split/split less* em $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; com detector de ionização de chama (FID) também em $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A coluna cromatográfica utilizada foi aquecida inicialmente a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por 5 minutos, aumentando $20 \text{ }^{\circ}\text{C/}$ minuto, nos minutos seguintes, até atingir $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Os dados obtidos foram tratados pelo programa Class GC 10. A curva cromatográfica foi realizada com a diluição de alíquotas de glicerol em piridina, em diferentes concentrações (Figura 37). A amostra de glicerina loira foi inserida no cromatógrafo sem qualquer tratamento, exceto pela diluição em piridina, onde se constatou pureza de $87,12 \%$.

Figura 37 – Curva analítica do glicerol obtida por cromatografia gasosa. Coeficiente linear R igual a 0,9983.



Comparando-se os resultados obtidos por cromatografia gasosa e por voltametria de pulso diferencial encontramos um erro de 1,03 %.

5.4 Conclusão

O filme de hidróxido de cobalto mostrou ser um importante cocatalisador para a eletro-oxidação do glicerol. Em baixas concentrações e condições ideais, o filme apresentou boa linearidade (com coeficiente linear igual a 0,9968) para determinações de glicerol, em soluções de meio básico, podendo ser utilizado como método analítico para determinações de amostras reais. Afim de testar sua aplicabilidade o conteúdo de pureza de glicerina loira foi avaliado encontrando apenas 1,03 % de disparidade com os dados obtidos por cromatografia gasosa. Logo, este tipo de análise, mais simples e rápida que as técnicas cromatográficas, pode ser utilizado no controle de qualidade da glicerina loira produzida a partir do biodiesel.

5.5 Referências

- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. D. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Analytica**, p. 56-63, 2007.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicações em síntese estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.
- BERENCHTEIN, B. et al. Utilização de glicerol na dieta de suínos em crescimento e terminação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 39, p. 1491-1496, 2010.
- BROWNSON, J. R. S.; LÉVY-CLÉMENT, C. Electrodeposition of alfa and beta-cobalt hydroxide thin films via dilute nitrate solution reduction. **Physica Status Solidi (b)**, v. 9, p. 1785-1791, 2008.
- CASA, G. D. et al. Use of pure glycerol in fattening heavy pigs. **Meat Science**, v. 81, p. 238-244, 2009.
- CASELLA, I. G. Electrodeposition of cobalt oxide films from carbonate solutions containing Co(II)-tartrate complexes. **Journal of Electroanalytical chemistry**, v. 520, p. 119-125, 2002.
- CASELLA, I. G.; GUASCITO, M. R. Electrochemical preparation of a composite gold-cobalt electrode and its electrocatalytic activity in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 1113-1120, 1999.
- CERRATE, S. et al. Evaluation of glycerine from biodiesel production as a feed ingredient for broilers. **International Journal of Poultry Science**, v. 5, p. 1001-1007, 2006.
- CURILAZO, R.; SILVA, M. R.; DALL'ANTONIA, L. H. Eletrodos modificados com hidróxido de níquel para determinação de uréia. **Semina**, v. 28, p. 93-98, 2007.
- DAS, D.; DAS, K. Cobalt hydroxide film on Pt as co-catalyst for oxidation of polyhydric alcohols in alkaline medium. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 719-722, 2010.
- DIAS, A. N. et al. Optimization of a method for the simultaneous determination of glycerides, free and total glycerol in biodiesel ethyl esters from castor oil using faz chromatography. **Fuel**, v. 94, p. 178-183, 2012.
- DONKIN, S. S. Glycerol from Biodiesel Production: The New Corn for Dairy Cattle. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, p. 280-286, 2008.
- FAN, L. F. et al. Cobalt hydroxide film deposited on glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydroquinone. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3654-3659, 2007.
- GERKEN, J. B. et al. Electrochemical water oxidation with cobalt-based electrocatalysts from pH 0-14: The thermodynamic basis for catalyst structure, stability, and activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 14431-14442, 2011.

- GONÇALVES, B. R. L. **Estudo da eletrocatalise da reação de oxidação do glicerol sobre as fases intermetálicas ordenadas PtSn e AuSn**. 2010. 149f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru. 2010.
- GORIUSHKINA, T. B. et al. Amperometric biosensor based on glycerol oxidase for glycerol determination. **Sensors and Actuators B**, v. 144, p. 361-367, 2010.
- JAFARIAN, M. et al. A study of the electro-catalytic oxidation of metanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3423-3429, 2003.
- JAYASHREE, R. S.; KAMATH, P. V. Nickel hydroxide electrodeposition from nickel nitrate solutions: mechanistic studies. **Journal of Power Sources**, v. 93, p. 273-278, 2001.
- JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The glycerin glut: options for value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v. 26, p. 338-349, 2007.
- KARIM-NEZHAD, G. et al. Kinetic study of electrocatalytic oxidation of carbohydrates on cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 141-151, 2009.
- KENAR, J. A. Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon? **Lipid Technology**, v. 19, p. 249-254, 2007.
- LUETIKMEYER, T. et al. Analysis of free and total glycerol in biodiesel using an electrochemical assay based on a two-enzyme oxygen-electrode system. **Electroanalysis**, v. 22, p. 995-999, 2010.
- MARUTA, A. H.; PAIXÃO, T. R. L. C. Flow injection analysis of free glycerol in biodiesel using a copper electrode as an amperometric detector. **Fuel**, v. 91, p. 187-191, 2012.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.
- PAGLIARO, M. et al. From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 4434-4440, 2007.
- PAGLIARO, M.; ROSSI, M. Glycerol: Properties and Production. In: PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol**. 2^a. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2010. Cap. 1, p. 1-25.
- PISARELLO, M. L. et al. Volumetric method for free and total glycerin determination in biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, p. 8935-8941, 2010.
- POP, A. et al. Non-enzymatic electrochemical detection of glycerol on boron-doped diamond electrode. **Analyst**, v. 137, p. 641-647, 2012.
- SKOOG et al. Figuras de Mérito para Métodos Analíticos. In: _____ **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. [S.l.]: thomson, Cap. 8, 200 f. 2005

WU, J. et al. Determination of dihydroxyacetone and glycerol in fermentation process by GC after n-methylimidazole catalyzed acetylation. **Journal of Chromatographic Science**, v. 49, p. 375-378, 2011.

6 CONCLUSÕES

O filme de hidróxido de cobalto mostrou ser um importante cocatalisador para a eletro-oxidação do glicerol.

Em baixas concentrações e condições ideais, o filme apresentou boa linearidade (com coeficiente linear igual a 0,9968) para determinações de glicerol, em soluções de meio básico, podendo ser utilizado como método analítico para determinações de amostras reais. A fim de testar sua aplicabilidade o conteúdo de pureza de glicerina loira foi avaliado encontrando apenas 1,03 % de disparidade com os dados obtidos por cromatografia gasosa.

Em soluções contendo grandes quantidades de glicerol o filme mostrou seu potencial para ser utilizado em células a combustível de oxidação direta de glicerol, já que apresentou constante de velocidade de $0,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, o que representa um aumento de 46% em relação à constante de velocidade para a platina pura; alta densidade eletrônica, $0,68 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, valor este próximo ao relatado por Gonçalves (2010), utilizando eletrodo de trabalho composto por PtSn, para a oxidação do glicerol em meio básico ($0,15 \text{ mol/L}$, glicerol e NaOH), que foi igual a $0,63 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A formação de somente dois produtos sugere que este filme possa ser utilizado para obtenção de ácido tartrônico, que possui valor de mercado muito superior ao do glicerol. O eletrodo também apresentou densidades de energia e potência iguais a $2,94 \text{ mWh}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a oxidação de $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicerol em $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de potássio.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS SUPERINTENDÊNCIA DE REFINO E PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL - SRP. **Boletim Mensal de Biodiesel**. Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. [S.l.], p. 9. Dezembro de 2011.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3431-3450, 2010.
- ARECHEDERRA, R. L.; MINTEER, S. D. Complete oxidation of glycerol in an enzymatic biofuel cell. **Fuel Cells**, v. 9, p. 63-69, 2008.
- ARECHEDERRA, R. L.; TREU, B. L.; MINTEER, S. D. Development of glycerol/O₂ biofuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 173, p. 156-161, 2007.
- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. D. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Analytica**, p. 56-63, 2007.
- AVRAMOV-IVIC, M. L. et al. The electro-oxidation of glycerol on the gold(100)-oriented single-crystal surface and polycrystalline surface in 0.1 M NaOH. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 308, p. 309-317, 1991.
- BAMBAGIONI, V. et al. Direct alcohol fuel cells as chemical reactors for the sustainable production of energy and chemicals: Energy and chemicals from renewables by electrocatalysis. **Chemistry Today**, v. 28, p. 7-10, 2010.
- BAMBAGIONI, V. et al. Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol=methanol, ethanol, glycerol). **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 241-251, 2009.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicações em síntese estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.
- BENSON, P.; BRIGGS, G. W. D.; WYNNE-JONES, W. F. K. The cobalt hydroxide electrode-II: electrochemical behaviour. **Electrochimica Acta**, v. 9, p. 281-288, 1964.
- BERENCHTEIN, B. et al. Utilização de glicerol na dieta de suínos em crescimento e terminação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 39, p. 1491-1496, 2010.
- BIANCHI, C. L. et al. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetalic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis Today**, p. 203-212, 2005.
- BROWNSON, J. R. S.; LÉVY-CLÉMENT, C. Electrodeposition of alfa and beta-cobalt hydroxide thin films via dilute nitrate solution reduction. **Physica Status Solidi (b)**, v. 9, p. 1785-1791, 2008.
- CAMPBELL, L.; LAHERRÉRE, J. H. Preventing the next oil crunch - The end of cheap oil. **Scientific American**, v. 278, p. 78-83, 1998.

- CARRETE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, p. 5-39, 2001.
- CASA, G. D. et al. Use of pure glycerol in fattening heavy pigs. **Meat Science**, v. 81, p. 238-244, 2009.
- CASELLA, I. G. Electrodeposition of cobalt oxide films from carbonate solutions containing Co(II)-tartrate complexes. **Journal of Electroanalytical chemistry**, v. 520, p. 119-125, 2002.
- CASELLA, I. G.; GUASCITO, M. R. Electrochemical preparation of a composite gold-cobalt electrode and its electrocatalytic activity in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 1113-1120, 1999.
- CERRATE, S. et al. Evaluation of glycerine from biodiesel production as a feed ingredient for broilers. **International Journal of Poultry Science**, v. 5, p. 1001-1007, 2006.
- CURILAZO, R.; SILVA, M. R.; DALL'ANTONIA, L. H. Eletrodos modificados com hidróxido de níquel para determinação de uréia. **Semina**, v. 28, p. 93-98, 2007.
- DAS, D.; DAS, K. Cobalt hydroxide film on Pt as co-catalyst for oxidation of polyhydric alcohols in alkaline medium. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 719-722, 2010.
- DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, p. 4661-4670, 2007.
- DONKIN, S. S. Glycerol from Biodiesel Production: The New Corn for Dairy Cattle. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, p. 280-286, 2008.
- FAN, L. F. et al. Cobalt hydroxide film deposited on glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydroquinone. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3654-3659, 2007.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.
- FONSECA, C. M. N. P. **Eletrocromismo em filmes finos de oxi-hidróxido de cobalto**. 1992. 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1992.
- GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLETOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, p. 165-176, 1995.
- GERIS, R. et al. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química nova**, v. 30, p. 1369-1373, 2007.
- 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, p. 96-105, 2011.
- GONÇALVES, B. R. L. **Estudo da eletrocatalise da reação de oxidação do glicerol sobre as fases intermetálicas ordenadas PtSn e AuSn**. 2010. 149f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru. 2010.

GONÇALVEZ, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. **Glicerol: Uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. II** International workshop advances in cleaner production. São Paulo: [s.n.]. 2009. p. 1-6.

GONÇALVEZ, R. S.; TRIACA, W. E.; RABOCKAI, T. The potentiodynamic electrooxidation of glycerol on platinized platinum electrodes. **Analytical Letters**, v. 18, p. 957-973, 1985.

GRACE, A. N.; PANDIAN, K. Pt, Pt-Pd and Pt-Pd/Ru nanoparticles entrapped polyaniline electrodes - A potent electrocatalyst towards the oxidation of glycerol. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 1340-1348, 2006.

HOUSHMAND, M. et al. Electrocatalytic oxidation of aspirin and acetaminophen on a cobalt hydroxide nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 1117-1128, 2008.

JAFARIAN, M. et al. A study of the electro-catalytic oxidation of methanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v.48, p. 3423-3429, 2003.

JEFFERY, D.; CAMARA, G. A. The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 1129-1132, 2010.

JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The glycerin glut: options for value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v. 26, p. 338-349, 2007.

KAHYAOGLU, A.; BEDEN, B.; LAMY, C. Oxydation electrocatalytique du glycerol sur electrodes d'or et de platine en milieu aqueux. **Electrochimica Acta**, v. 29, p. 1489-1492, 1984.

KARIM-NEZHAD, G. et al. Kinetic study of electrocatalytic oxidation of carbohydrates on cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 141-151, 2009.

KARINEN, R. S.; DRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 128-136, 2006.

KENAR, J. A. Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon? **Lipid Technology**, v. 19, p. 249-254, 2007.

KIM, H. J. et al. Efficient electrooxidation of biomass-derived glycerol over a graphene-supported PtRu electrocatalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 890-893, 2011.

KIM, H. J. et al. Highly active and stable PtRuSn/C catalyst for electrooxidations of ethylene glycol and glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 366-375, 2011.

KIM, J. H. et al. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 89-102, 2008.

KWON, Y.; KOPER, M. T. M. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 5420-5424, 2010.

KWON, Y.; SCHOUTEN, K. J. P.; KOPER, M. T. M. Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. **Chemcatchem**, v. 3, p. 1176-1185, 2011.

LAMY, C. et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.

MA, F.; CLEMENTS, D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef Tallow. **Ind. Eng. Vhem. Res.**, 1998. 3768-3771.

MAIOLI, O. L. G.; NASCIMENTO, G. N. Composição da Atmosfera, Ciclos Globais e tempo de vida. **Ambientec - Laboratório de Emissões Atmosféricas, Análises Químicas e Ambientais**, Porto Alegre, Abril 2005.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 37, p. 1300-1311, 2007.

MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 4549-4553, 2011.

MATSUOKA, K. et al. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 27-31, 2005.

MATSUOKA, K. et al. Anodic oxidation of polyhydric alcohols on a Pt electrode in alkaline solution. **Fuel Cells**, v. 2, p. 35-40, 2002.

Monthly Electricity Statistics. **International Energy Agency**. [S.l.], p. 41, 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.

ÖZER, N.; CHEN, D.-G.; BÜYÜKLIMANLI, T. Electrochromic characterization of Co(OH)₂ thin film prepared by sol-gel process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 52, p. 223-230, 1998.

PAGLIARO, M. et al. From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 4434-4440, 2007.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. Glycerol: Properties and Production. In: PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol**. 2^a. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2010. Cap. 1, p. 1-25.

QIN, H. Y. et al. The use of polypyrrole modified carbon-supported cobalt hydroxide as cathode and anode catalysts for the direct borohidride fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 192, p. 385-390, 2009.

RAGSDALE, S. R.; ASHFIELD, C. B. Direct-Glycerin Fuel Cell for Mobile Applications. **ECS Transactions**, v. 16, p. 1847-1854, 2008.

RIBEIRO, J. Adição de 5% de biodiesel no diesel passa a ser obrigatória em 2010. **G1**, 2009. Disponível em: <http://g1.globo.com/Noticias/Economia_Negocios/0,MUL1352301-9356,00.html>. Acesso em: 3 fevereiro 2012.

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, p. 2387-2394, 1994.

SEMEDO, E. S. B. L. **Utilização de semente de *Jatropha curcas* L. provenientes de Cabo Verde para a produção de biodiesel**. 2011. 127f. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia/ Universidade Nova de Lisboa. 2011.

SHEN, P. K.; XU, C. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. **Electrochemistry Communication**, v. 8, p. 184-188, 2006.

SILVA, M. R.; ÂNGELO, A. C. D.; DALL'ANTONIA, L. H. Hidróxido de níquel suportado em carbono: Um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino. **Química Nova**, v. 33, p. 2027-2031, 2010.

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, p. 354-362, 2010.

TORRES, E. A. et al. Biodiesel: o combustível para o novo século. **Bahia Análise & Dados**, v. 16, p. 89-95, 2006.

VENANCIO, E. C.; NAPPORN, W. T.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of glycerol on platinum dispersed in polyaniline matrices. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1495-1501, 2002.

VERMA, A.; BASU, S. Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 282-285, 2005.

VIDOTTI, M. et al. Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4030-4034, 2008.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a Combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, p. 28-34, 2002.

WANG, Y.; ZHANG, D.; LIU, H. A study of the catalysis of cobalt hydroxide towards the oxygen reduction in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 3135-3139, 2010.

WU, J. et al. Catalytic activity of graphene-cobalt hydroxide composite for oxygen reduction reaction in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 198, p. 122-126, 2012.

XU, C. et al. Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2610-2618, 2008.

XU, C. et al. Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1031-1035, 2005.

YU, E. H. et al. Direct oxidation alkaline fuel cells: from materials to systems. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 5668-5680, 2012.

YU, L. X. et al. Reaction Mechanism and Impact Factors Analysis of Transesterification Biodiesel Production. **Advanced Materials research**, v. 343, p. 222-226, 2012.