

Estudo de instabilidades cinéticas da reação de oxidação eletroquímica de lignina em meio alcalino utilizando eletrodo de Ni esponja

Leticia Cristina Fernandes de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. [André Dourado](#)

Orientador: Hamilton Varela

Universidade de São Paulo

leticia.f2@usp.br

Objetivos

Investigar os efeitos de forma de eletrodos de Ni sobre a reação de oxidação eletroquímica de ligninas, considerando a presença de instabilidades cinéticas e a geração de produtos de alto valor agregado.

Métodos e Procedimentos

Foi utilizada uma célula eletroquímica encamisada padrão de 3 eletrodos, sendo os eletrodos de trabalho uma placa ou esponja de Ni, auxiliar um tarugo de grafite e o referência, uma bolha encapsulada de H_2 (RHE). Os programas de perturbação triangular do potencial foram controlados por um potenciostato/galvanostato com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

O eletrólito utilizado foi lignina kraft 10 g L^{-1} em KOH 1 mol L^{-1} . Todos os experimentos foram realizados após o borbulhamento de argônio por 30 minutos, para eliminar oxigênio do sistema. As temperaturas foram controladas com o auxílio de um banho termostático e variam entre 12 e 80°C .

Resultados

Realizou-se voltametrias cíclicas utilizando eletrodos de esponja e placa, variando a temperatura de 12°C a 80°C .

A figura 1 refere-se à voltametria cíclica de lignina utilizando eletrodo de, variando a temperatura.

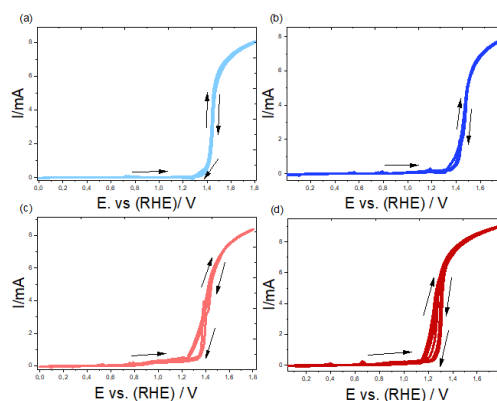


Figura 1: Voltametrias cíclicas utilizando eletrodo de Ni placa em lignina 10 g L^{-1} e KOH 1 mol L^{-1} , a 1 mV s^{-1} variando a temperatura nas temperaturas de 12°C (a), 30°C (b), 60°C (c) e 80°C (d).

Pelos perfis apresentados na Figura 1, nota-se sempre uma região com atividade eletroquímica a partir de $1,0 \text{ V}$, seguida de um aumento abrupto de corrente após $1,6 \text{ V}$. Essas duas regiões foram selecionadas para a

investigação dos produtos gerados pela despolimerização. A algumas temperaturas, observou-se a presença de *crossovers*, ou seja, janelas de potencial nas quais a corrente da varredura no sentido positivo é mais anódica que a da varredura no sentido negativo (Figura 1c). Esse comportamento pode indicar a presença de instabilidades cinéticas e justificam a aplicação de correntes constantes nesse intervalo (Figura 2), porém nenhuma foi detectada.

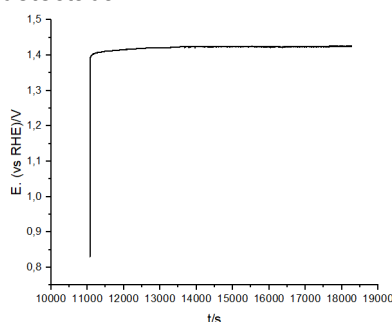


Figura 2: Tentativa de obter instabilidades cinéticas utilizando eletrodo de Ni placa a 30°C e fixando a corrente em 0,008 A.

Em seguida, os experimentos de perturbação triangular de potencial foram repetidos utilizando um eletrodo de Ni esponja (Figura 3).

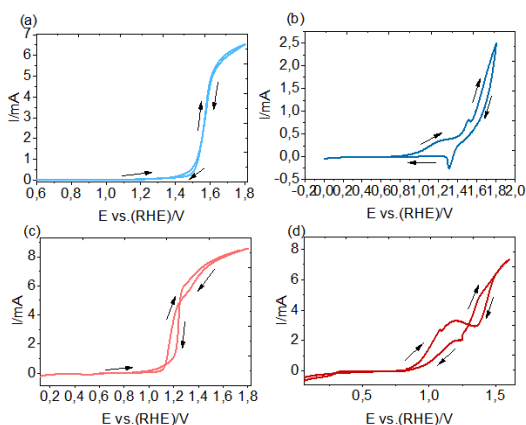


Figura 3: Voltametrias cíclicas utilizando eletrodo de Ni esponja em lignina 10 g L⁻¹ e KOH 1 mol L⁻¹, a 1 mV s⁻¹ variando a temperatura nas temperaturas de 12°C (a), 30 °C (b), 60 °C (c) e 80 °C (d).

Comparando as voltametrias cíclicas obtidas, nota-se que ao utilizar o eletrodo de Ni esponja

ocorrem *crossovers* mais evidentes que sobre o eletrodo de placa (Figura 1). Para a análise se produtos, utilizou-se os mesmos potenciais que sobre o eletrodo de placa, porém o potencial mais negativo, agora, condiz com a região de histerese causada pelos cruzamentos. Em seguida, aplicou-se uma corrente no intervalo de histerese para a verificação de instabilidades cinéticas (Figura 4).

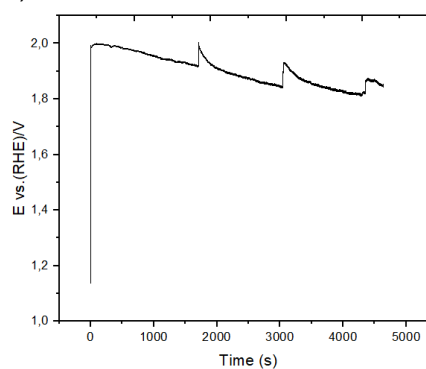


Figura 4: Instabilidades cinéticas utilizando eletrodo de Ni esponja a 60°C à corrente fixa de 0,008 A

Conclusões

Observa-se que ao submeter a solução de lignina com condições equivalentes, nota-se que ocorrem diferenças tanto nos perfis obtidos, quanto na presença de instabilidades cinéticas

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (2023-2102) e à FAPESP (Projeto Geração - FAPESP #2022/06405-1) e ao RCGI, vínculo da Shell via FAPESP (#2019/22183-6, #2020/15230-5), pelo apoio financeiro.

Referências

- (1) McNeill, V. F. Addressing the Global Air Pollution Crisis: Chemistry's Role. Trends in Chemistry 2019, 1 (1), 5–8. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.01.005>.