REFORMA ELETROCATALÍTICA DE LIGNINA EM MEIO ALCALINO: INVESTIGAÇÃO SOBRE ELETRODOS DE COBALTO

Lívia C. S. Epifanio (IC), Hamilton Varela (PQ)

André H. B. Dourado

Instituto de Química de São Carlos, USP

cicilinilivia@usp.br

Objetivos

Estudar a reforma eletrocatalítica da lignina sobre filmes eletro depositados de cobalto (Co), comparando as condições de preparo do eletrodo com a atividade e a seletividade do mesmo.

Métodos e Procedimentos

A eletrodeposição de Co foi realizada sobre um eletrodo de trabalho de placa de ouro, utilizando um auxiliar de grafite e um referência de Ag|AgCl, KCl(sat). A solução utilizada foi composta de Co(NO3).3H2O, 0,01 mol L-1. O eletrólito foi desaerado pelo borbulhamento de argônio.

O eletrodo obtido foi, em seguida, inserido em célula eletroquímica contendo 5 mL de lignina kraft, 10 g L-1 em KOH 2 mol L-1, também após borbulhamento de argônio. Para essa medida, o eletrodo de referência foi substituído por um eletrodo de bolha encapsulada de H2. Em seguida, o eletrodo teve seu potencial perturbado triangularmente em uma janela de potencial na ausência de processos faradaicos, para a determinação da área eletroquimicamente ativa pela técnica da capacitância da dupla-camada elétrica. Em seguida, o eletrodo foi polarizado em um potencial fixo, no qual permaneceu por 5400 s, para a oxidação da lignina. Em seguida, o eletrodo foi novamente pertubado por varreduras triangulares de potencial e o eletrólito retirado da célula eletroquímica para o isolamento dos produtos gerados.

O isolamento dos produtos ocorreu utilizando todo o eletrólito após o processo de oxidação. Foram adicionados 8 mL de H2SO4 6 mol L-1, para a acidificação do meio e a consequente precipitação da lignina não consumida no processo, e 8 mL de acetona (P.A.), para o isolamento de produtos solúveis em meio orgânico, como os compostos monoaromáticos. Após agitação e decantação coletou-se o sobrenadante, fase orgânica, que foi colocado em tubo de ensaio para evaporação do solvente e isolamento total dos produtos.

Para a identificação dos produtos, a amostra seca que resta no fundo de cada tubo de ensaio foi solubilizada com 1 mL de acetonitrila (P.A.). Em seguida, essas soluções foram testadas em Cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (FID) - Marca: Shimadzu - Modelo: GC 2010 – Plus.

Para a análise da morfologia dos eletrodos foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) - Marca: Leo - Modelo: 440.

Resultados

Para investigar a área eletroquimicamente ativa, foi empregada a técnica de voltametria cíclica a diferentes taxas de varredura dentro de uma janela de potencial na qual não foram observados processos faradaicos (Figura 1A), a partir da qual as correntes capacitivas foram analisadas em função das taxas de varredura (Figura 1B).

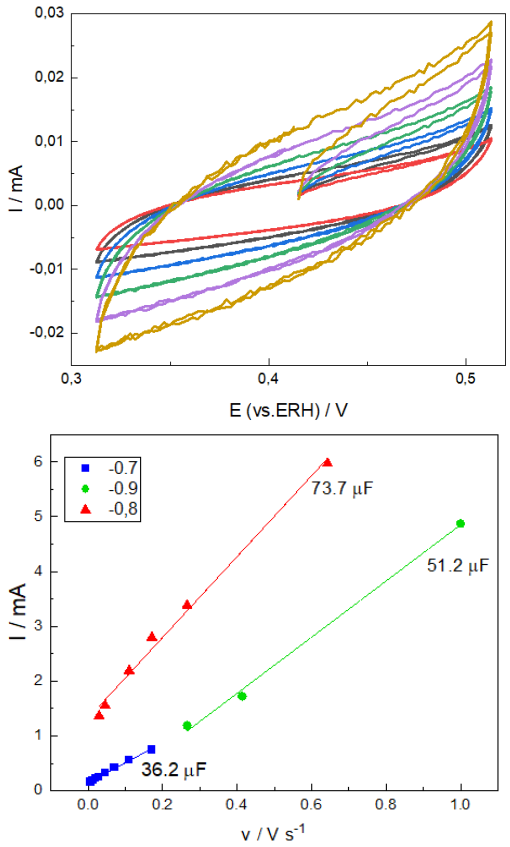

Figura 1: Figura 1A: Perfil Corrente-Tensão (I/E) para a oxidação da lignina (10 g L-1) em KOH 2 mol L-1 a diferentes taxas de varredura (vv) em um eletrodo de Co eletrodepositado. Figura1B: Linearização da corrente capacitiva para os potenciais aplicados de -0,7, -0,8 e -0,9 V.

Foi determinado que o potencial de -0,8 V gera a área de deposição ideal, pois está diretamente relacionado com a corrente, como pode ser observado na Figura 1B. Em seguida, a oxidação da lignina foi investigada variando a taxa de varredura para uma área de eletrodo otimizada. A variação foi realizada de 0,005 a 1 V/s (imagem 2A). Observa-se que, com o aumento da taxa de varredura, o pico de oxidação não é deslocado; apenas a corrente observada é intensificada. Para compreender o comportamento da corrente com a taxa de varredura, o modelo de Randles–Sevcik foi aplicado, e a linearização da corrente de pico em função da taxa de varredura é mostrada na Figura 2B. A linha representada na Figura 5 possui um valor de R^2 de 0,99, sugerindo que a reação é predominantemente controlada pelo transporte de massa.

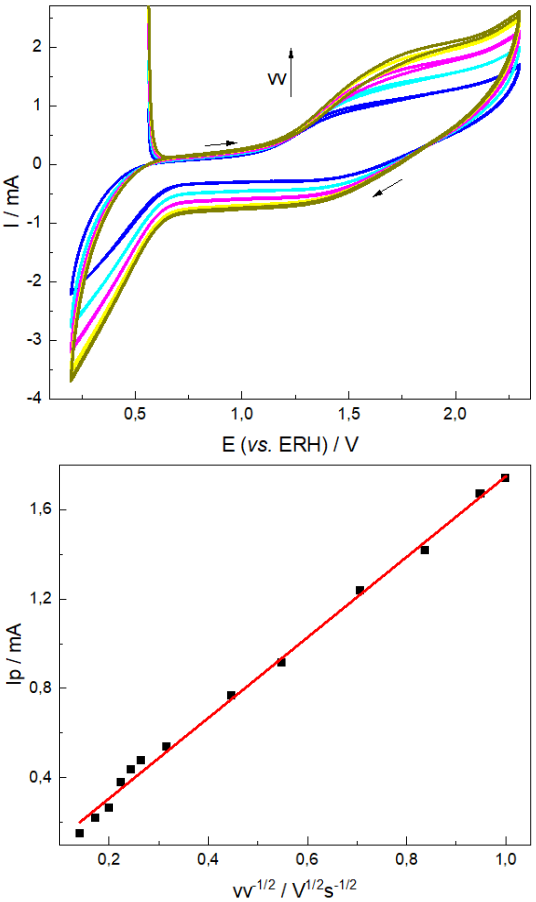

Figura 2: Figura 2A: Perfil Corrente-Tensão (I/E) para a oxidação da lignina (10 g L-1) em KOH 2,0 mol L-1 a diferentes taxas de varredura (vv) em um eletrodo de Co eletrodepositado. Figura 2B: Linearização de Ip/mA versus vv-½ / V1/2s-½ para a voltametria da solução de lignina no eletrodo de Co eletrodepositado.

O eletrodo de ouro modificado pela deposição de cobalto pode ser observado na Figura 3 por meio de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). O processo resulta em estruturas florais características. Entende-se que essa estrutura rugosa apoia a ideia de que os eletrodos preparados em carbono acabam sendo mais instáveis devido ao crescimento excessivo dessas estruturas.

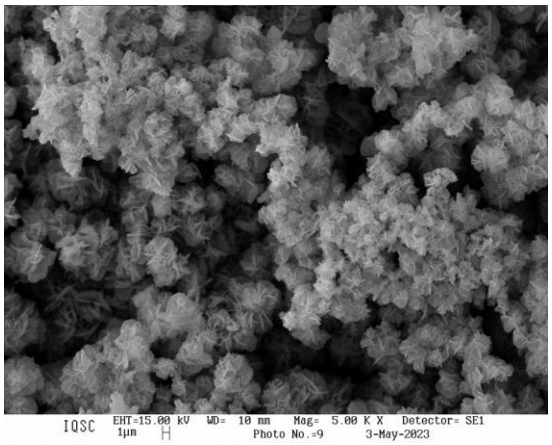

Figura 3: Imagens obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com uma ampliação de 5.000x do eletrodo de ouro com cobalto depositado a Ed = -0,8 V.

A Figura 4 mostra uma perturbação potencial triangular no eletrodo de cobalto em um eletrólito contendo lignina em uma escala de corrente linear. Destacam-se na figura os potenciais de 0,8, 1,0 e 1,6 V. Esses potenciais foram aplicados a um eletrodo recém-depositado, e após as perturbações potenciais para a determinação da área eletroquímica, a atividade catalítica foi verificada.

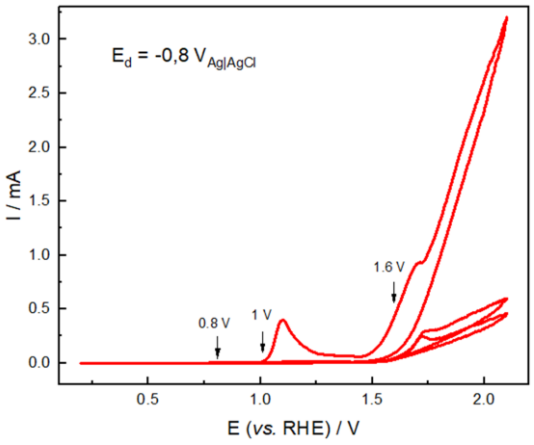

Figura 4: Perfil Corrente-Tensão (I/E) para a oxidação de lignina (10 g L-1) em 2,0 mol L-1 de KOH a um potencial de -0,8 V, destacando os potenciais de oxidação da lignina.

Tabela 1: Percentagem de redução da área de cobalto no eletrodo de ouro após a oxidação da lignina.

Eox	Redução de área (%)
0,8 V	50,91
1 V	66,78
1,6 V	97,64

Em seguida, a coleta dos produtos resultantes da oxidação da macromolécula foi realizada através da eficiência Faradáica. Para fazer isso, a quantidade de produtos monoaromáticos gerados foi quantificada por meio de análises de cromatografia gasosa. A conversão desse valor para carga foi feita multiplicando-o pela constante de Faraday e pelo número de elétrons envolvidos na reação, que é 2. Essa carga específica para cada produto gerado foi normalizada pela carga eletroquímica total obtida por meio da integração da corrente transitória, uma razão que foi finalmente convertida em porcentagem multiplicando por 100.

Tabela 2: Eficiência Faradáica dos produtos de oxidação da lignina a 0,8 V, 1 V e 1,6 V.

EF 0,8 V (%)	EF 1 V (%)	EF 1,6 V (%)	Produto
3,86966	19,51334	0,45166	**Vanilina**
1,18824	2,27858	0,36610	**Acetovanilina**
1,5588	2,44705	0,20040	**Acetoseringona**
2,40315	4,54503	0,21240	**Seringaldeido**

A partir da Tabela 2, é possível determinar que a vanilina é o principal produto do processo de oxidação da lignina. Além disso, a eficiência de sua geração aumenta de 0,8 V para 1 V, caracterizando a oxidação em Eox = 1 V como a mais eficaz para a geração de vanilina. Também é determinado que a funcionalidade predominante entre os produtos é aldeídos, e o monômero mais oxidado é o guaiacol. Essa seletividade em relação ao guaiacol como o

principal monômero foi inesperada, uma vez que as ligninas derivadas do eucalipto geralmente têm populações maiores de seringol. Essa determinação sugere que o cobalto exibe uma maior seletividade em relação à vanilina.

Conclusões

Portanto, é possível determinar que a reforma eletrocatalítica da lignina é limitada pelo transporte de massa. Observa-se que o eletrodo de cobalto possui uma área ótima, correspondente a Ed = 0,8 V Ag|AgCl. Ele também apresenta o potencial de pico mais negativo, tornando-o o eletrodo com a cinética mais favorável para a eletrooxidação da lignina. Também se determina que é possível controlar a morfologia do eletrodo por meio de sua rugosidade. Observa-se que o eletrodo de cobalto sofre degradação durante o processo de oxidação da lignina. Além disso, ele exibe seletividade em relação ao monômero guaiacol e à funcionalidade de aldeído, resultando na vanilina como principal produto.

Agradecimentos

(2022/09720-5) FAPESP (2019/22183-6 e 2020/15230-5), Shell Brasil e CNPq (306060/2017-5).

Referências

[1] Gouvea, ADFG. et al. Ciência Florestal, Santa Maria 2017,27 (3).

[2] Garedew, M. ChemSusChem 2020, 13 (17), 4214–4237.