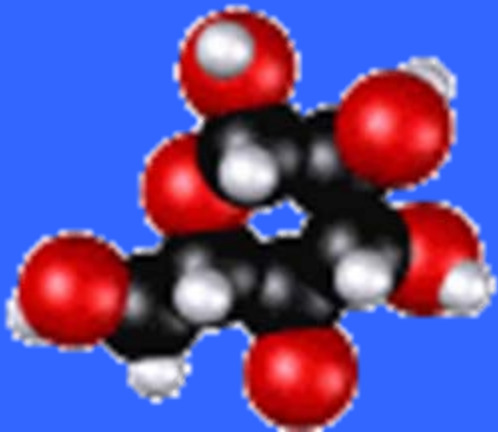
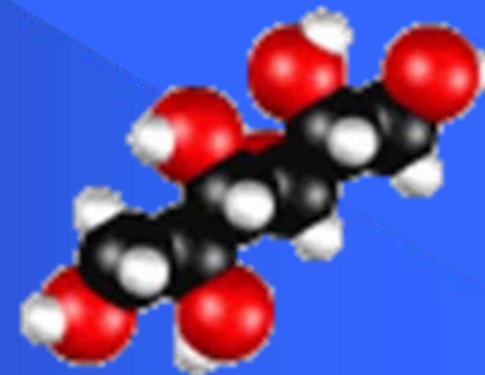


Mr Tomislav Lj. Trišović

KINETIKA ELEKTROHEMIJSKE REAKCIJE REDUKCIJE GLUKOZE



doktorska disertacija



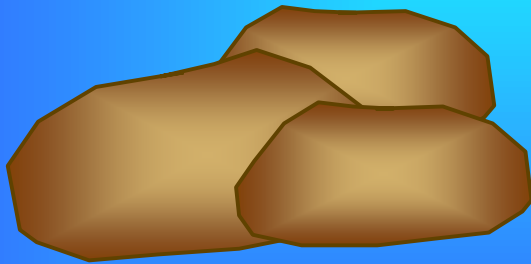
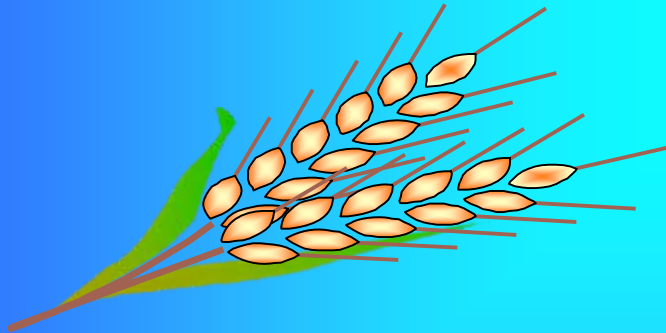
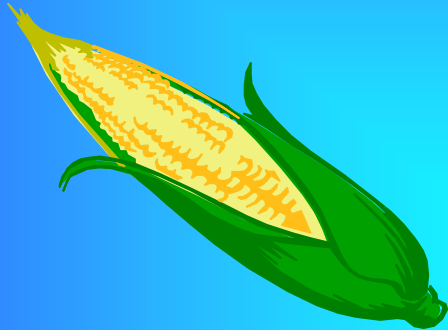
UVOD

●UGLJENI HIDRATI

- Oko 80% mase suve supstance biljaka i oko 2% kod životinja.
- Energetske rezerve (na primer kao skrob) ili su gradivne materije kao celuloza.
- Osnovna empirijska formula ugljenih hidrata je $C_nH_{2n}O_n$ ili $(C_n(H_2O)_n)$
- Prosti šećeri glukoza i fruktoza su osnovne gradivne jedinice mnogih ugljenih hdrata



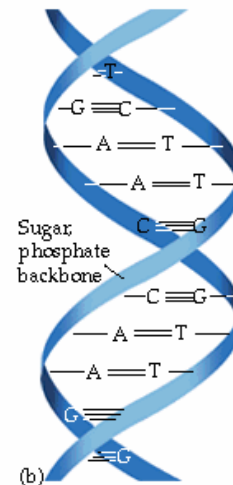
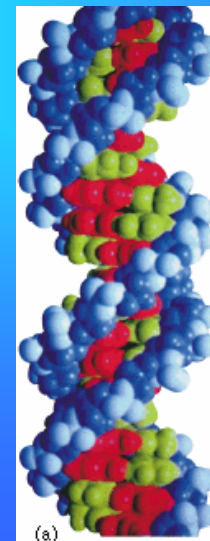
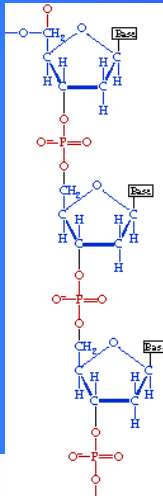
INDUSTRIJSKI SE UGLJENI HIDRATI SE DOBIJAJU IZ POLJOPRIVREDNIH SIROVINA



Primenjuju se:

-za ishranu zivotinja i čoveka

**-za dobijanje drugih materijala
od metanola sve do složenih
molekula kao što je DNK čiji je
skelet šećerno fosfatni**



Sugar
phosphate
backbone



Proces dobijanja Skrobna

- Pranje
- Mlevenje
- Filtracija
- Centrifugalno razdvajanje
- Prečišćavanje

Rastvoreni skrob

Proces dobijanja glukoze

- Hidroliza
- Kristalizacija

Glukoza

Proces dobijanja sorbitola

- **Hydrogenacija**
- Filtracija
- Prečišćavanje
- Vakuum uparavanje

Tečni SORBITOL

Duvanska industrija
Konditorska industrija
Farmaceutska i
Hemijska industrija
Auto industrija

Dodatak pastama za zube
Kolačima (kondicioner vode)

Vitamin C

PoliEtilenIzosorbidTetraftalat
Umeso PET

Termoplastika
& Vlakna



Hidrogenacija

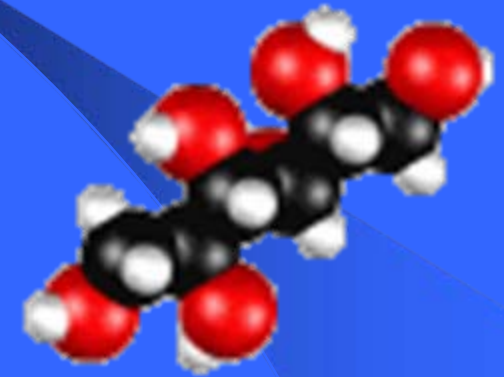
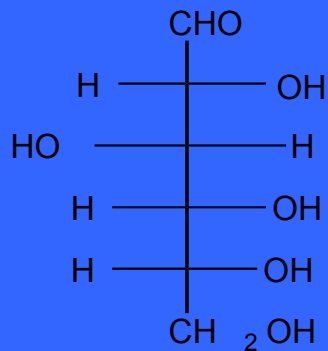
GLUKOZA

SORBITOL

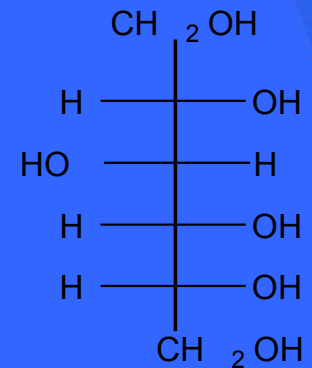
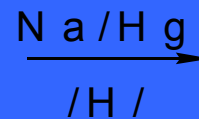
VODONIK



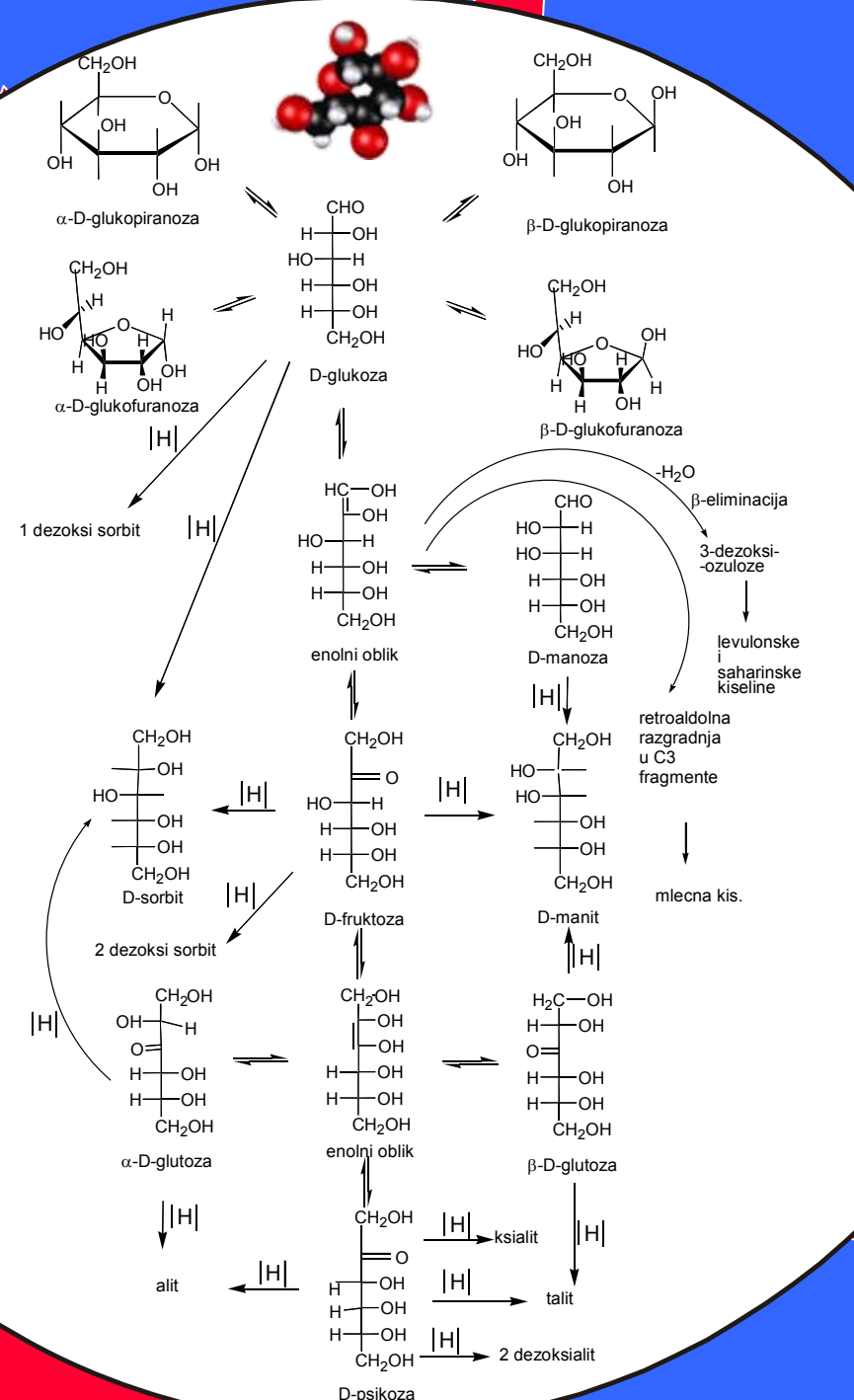
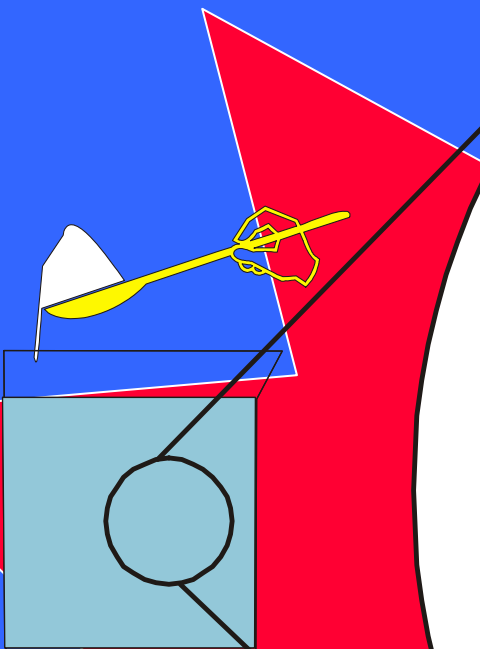
GLUKOZA



SORBITOL



REAKCIJE U SISTEMU GLUKOZA - VODA

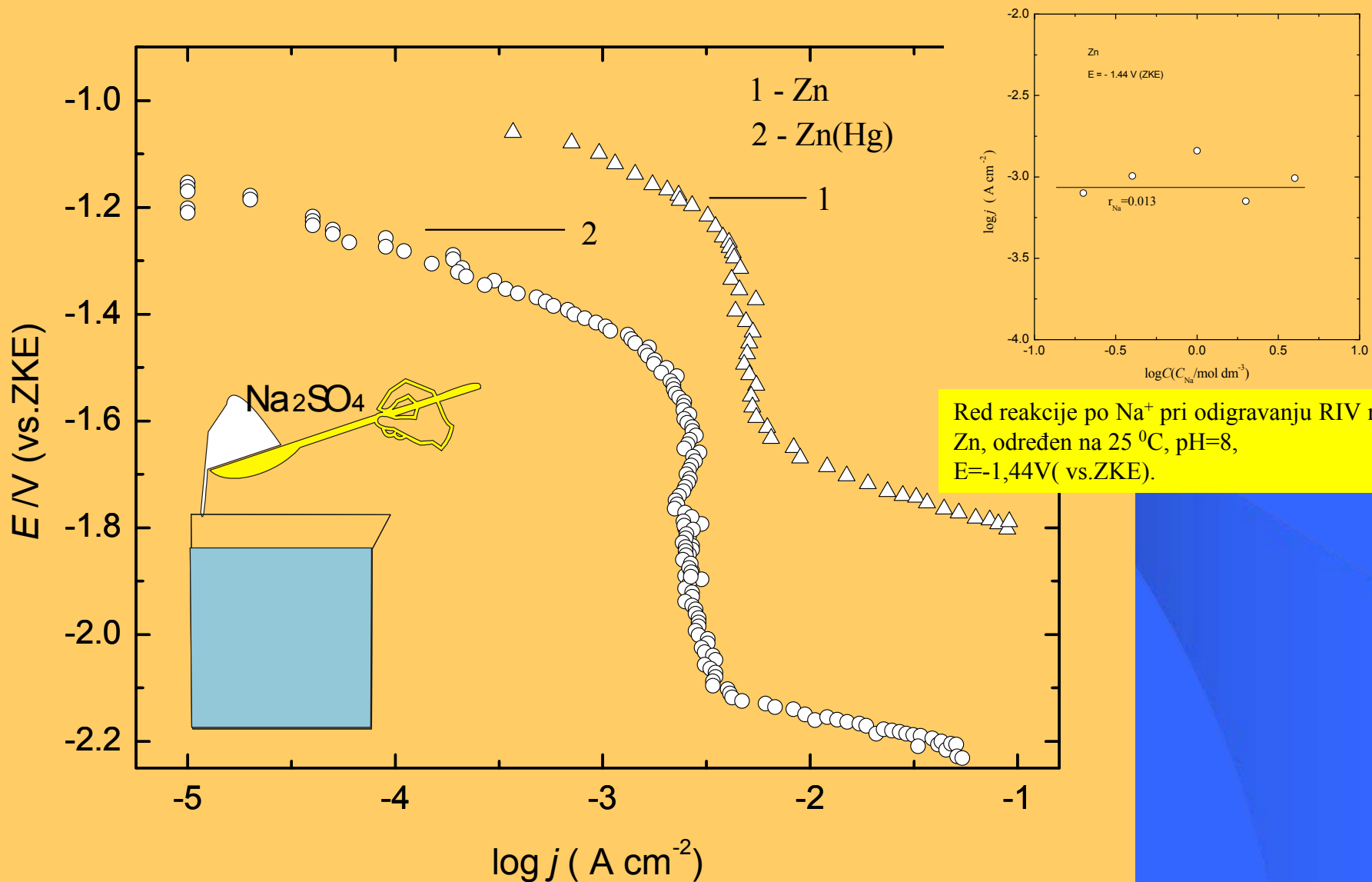


**REDUKCIONI PROIZVODI GLUKOZE I JEDINJENJA
NASTALIH REAKCIJAMA U SISTEMU
GLUKOZA - VODA**

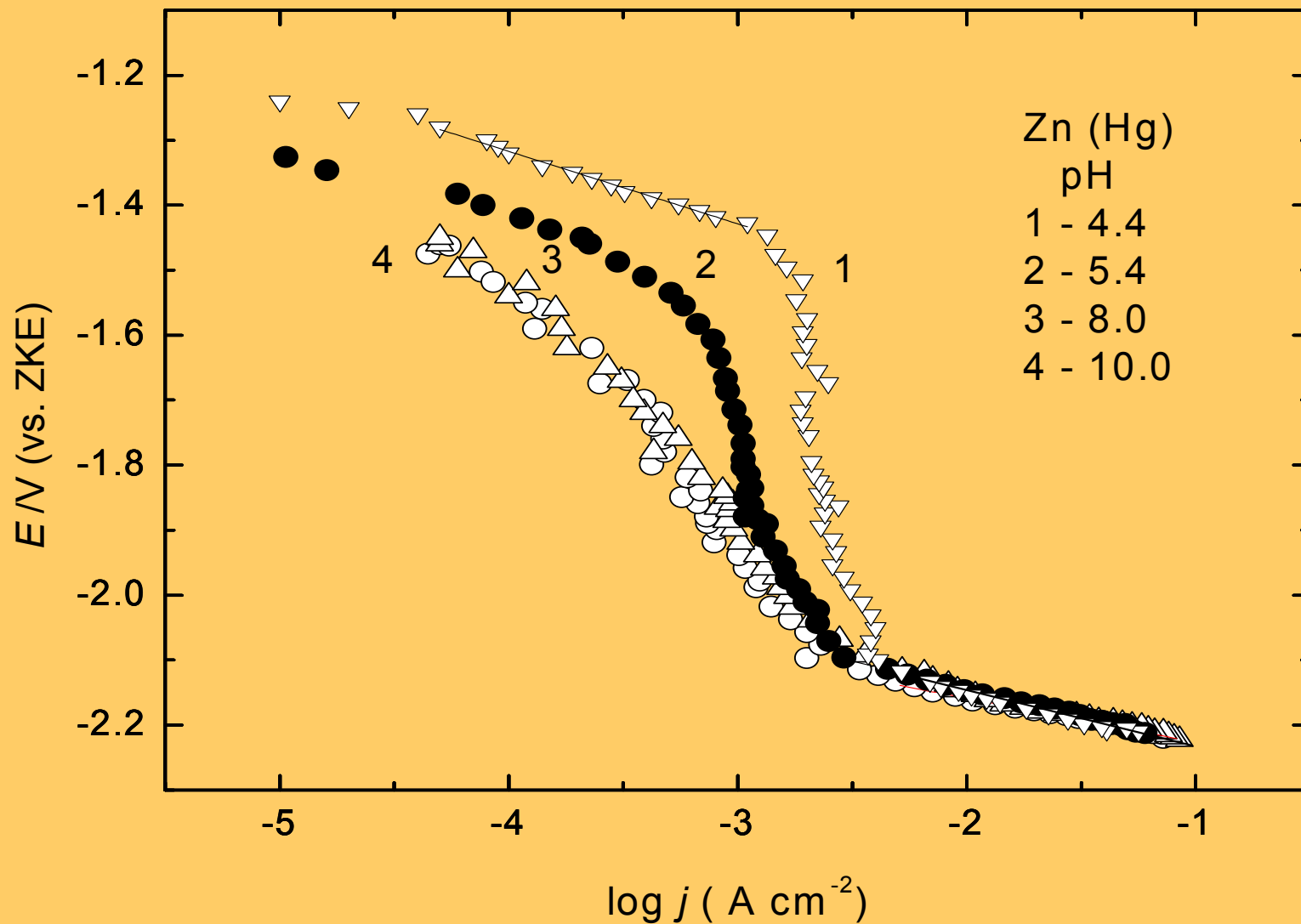
GLUKOZA	SORBITOL, 1 DEZOKSI SORBIT
FRUKTOZA	MANITOL, 2 DEZOKSI SORBIT
MANOZA	MANITOL
GLUTOZA	ALIT, SORBITOL
PSIKOZA	KSIALIT, TALIT, 2DEZOKSIALIT
GLUTOZA	TALIT

Elektrohemijska hidrogenacija se odigrava paralelno sa RIV

1. RIV na Zn i Zn(Hg)
2. RIV i REREG na Zn(Hg)

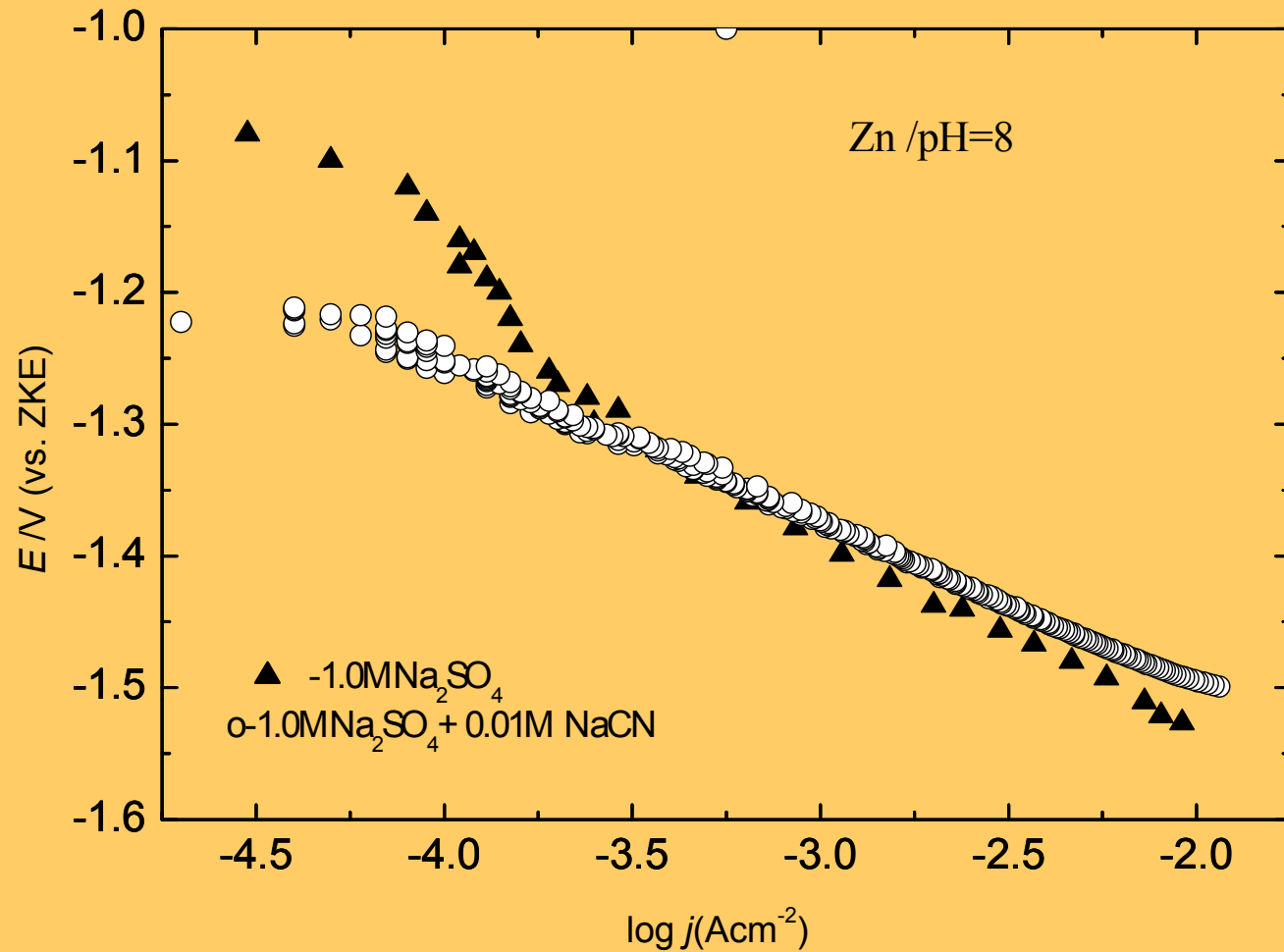


Stacionarne polarizacione krive za RIV na Zn i Zn(Hg) elektrodi u $1M\ Na_2SO_4$ na $25\ ^\circ C$ i $pH=4.4$



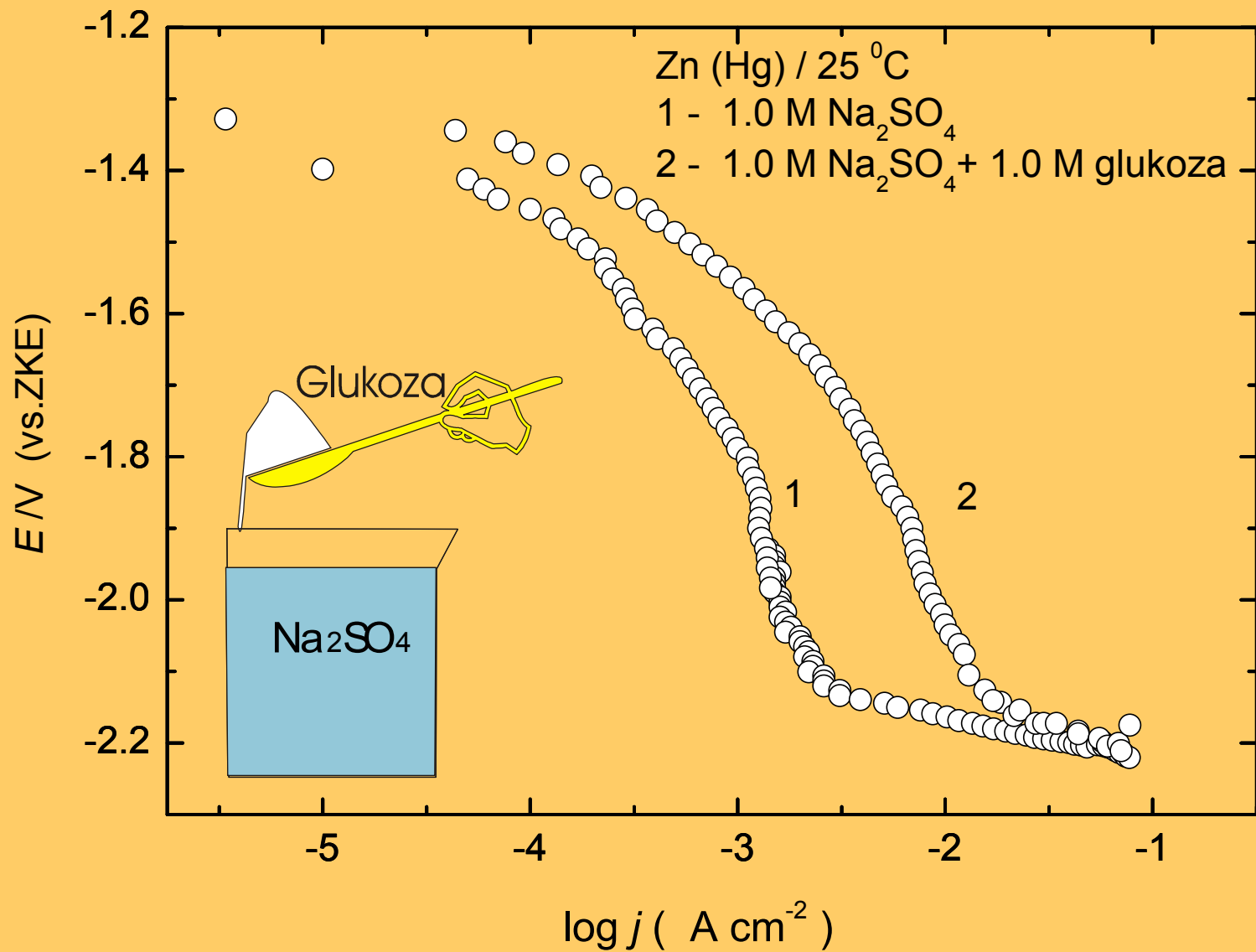
Stacionarne polarizacione krive za RIV na Zn(Hg) 1M Na₂SO₄ na 25 °C, snimljene pri različitim pH vrednostima

Uticaj cijanida

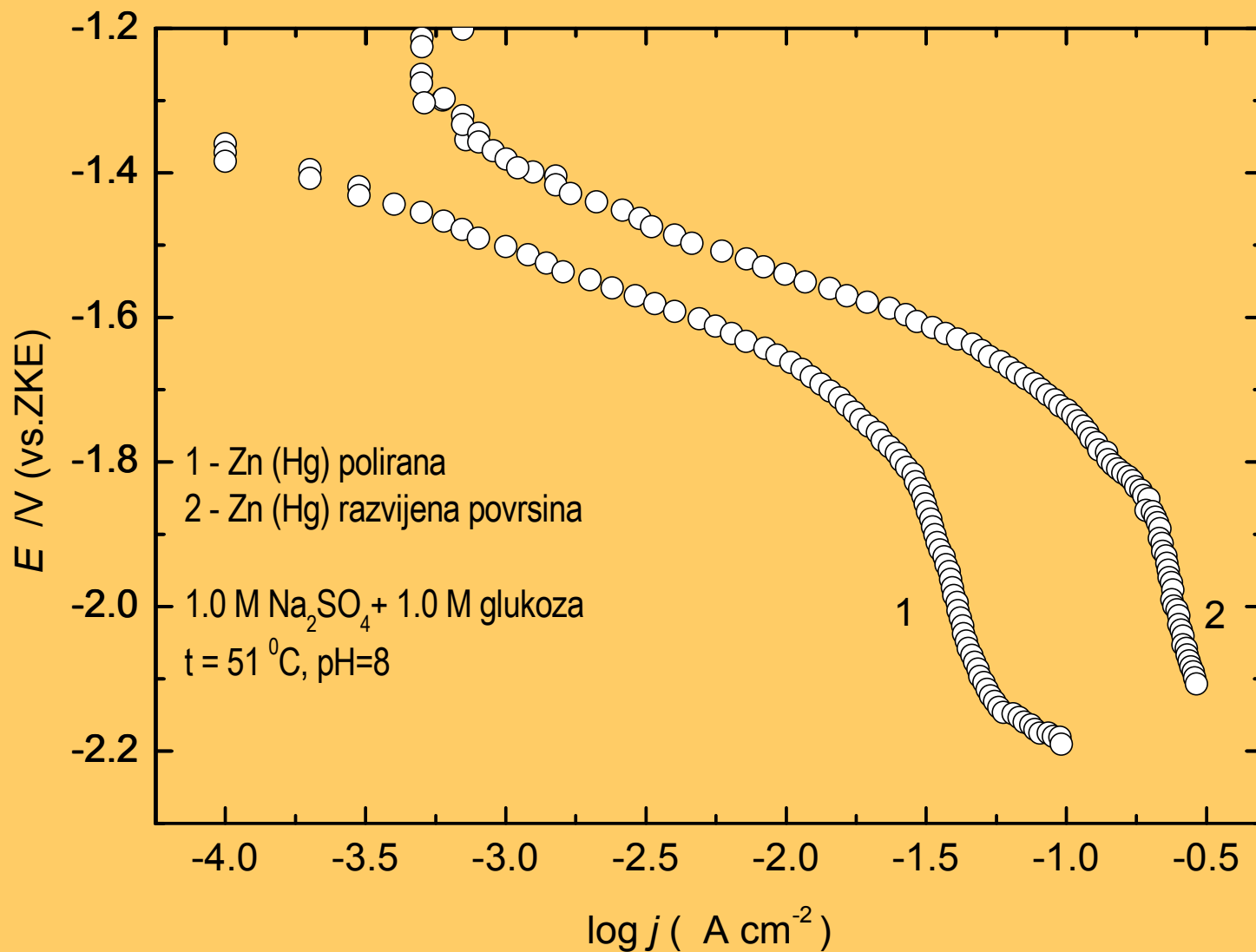


Polarizacione krive za RIV na Zn u osnovnom elektrolitu i u prisustvu anjona:

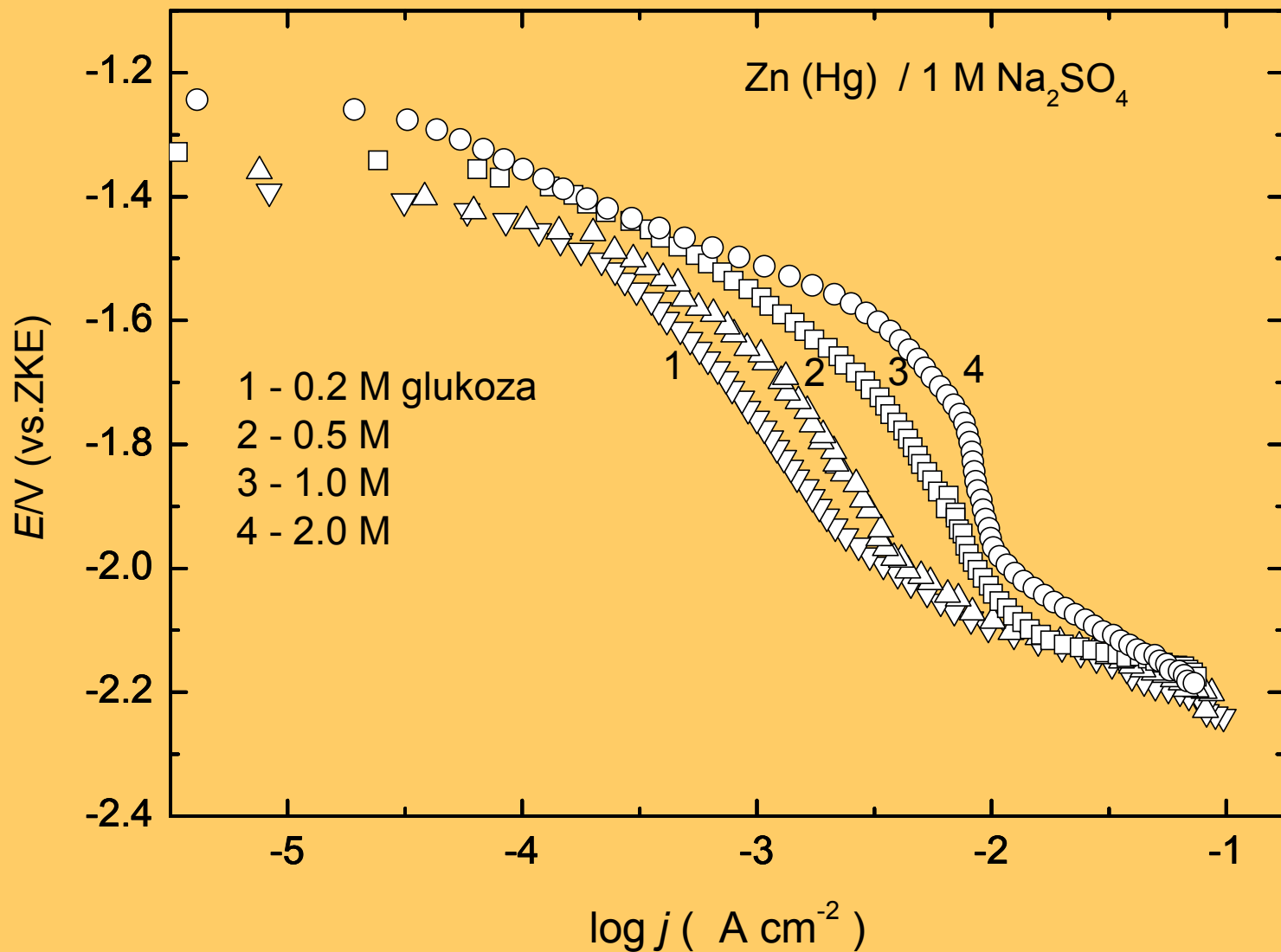
▲ - $1.0 mol dm^{-3} Na_2SO_4$; ○ - $1.0 mol dm^{-3} Na_2SO_4 + 0.01 mol dm^{-3} NaCN$, $t=25\ ^\circ C$, $pH=8$



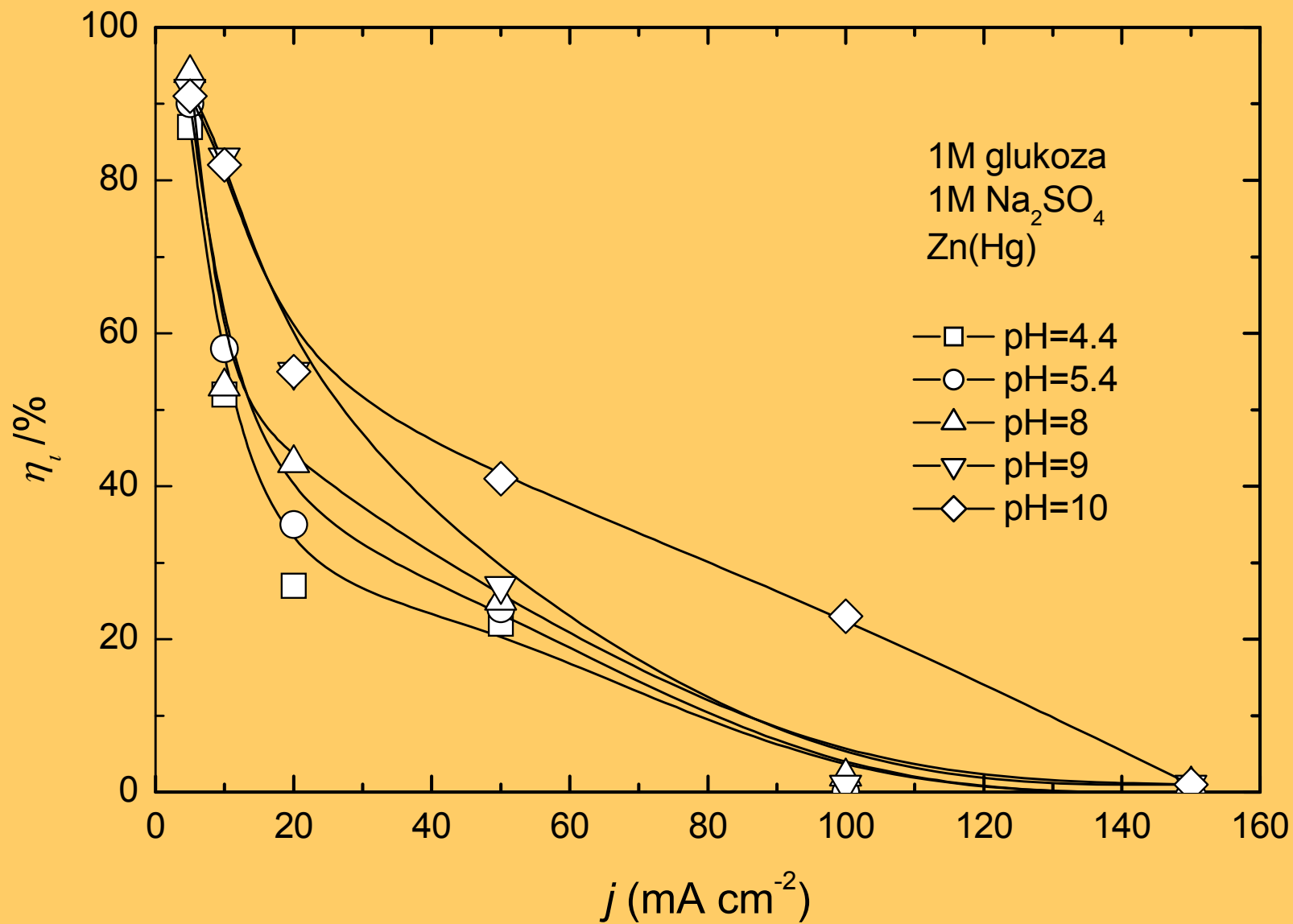
Stacionarne polarizacione krive za RIV (1) i RERG (2) na Zn(Hg) elektrodi i pH=8, t=25 °C.



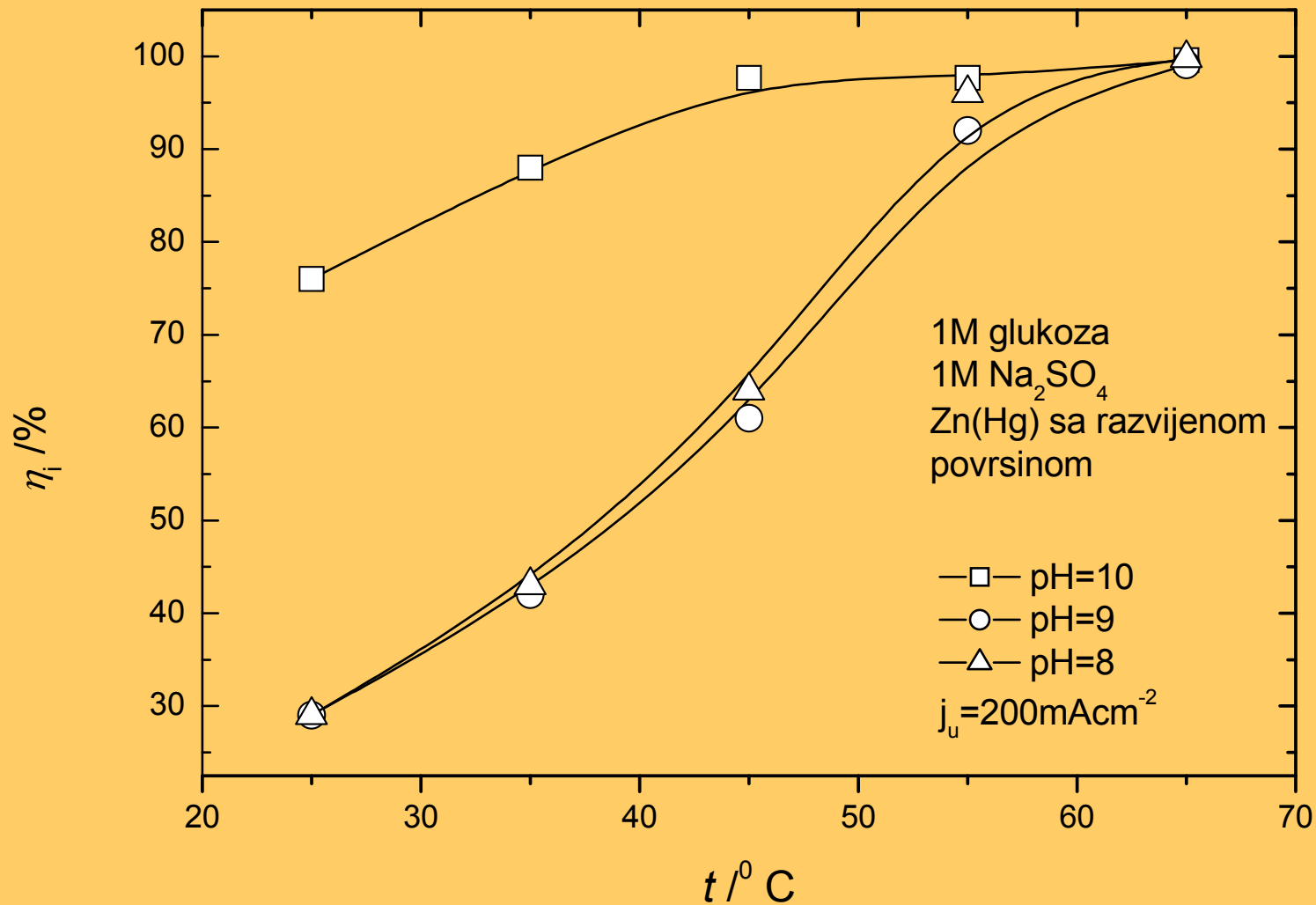
Stacionarne polarizacije krive za RERG na glatkoj (poliranoj) Zn(Hg) elektrodi (1) i Zn(Hg) elektrodi sa razvijenom površinom (2) u rastvoru 1.0 M Na₂SO₄, + 1.0 M D-glukoza na t=51 °C i pri pH=8



Stacionarne polarizacione krive za RERG na Zn(Hg) u 1.0M Na_2SO_4 , pH=8, na $t=25\ ^\circ C$, snimljene za različite koncentracije D-glukoze



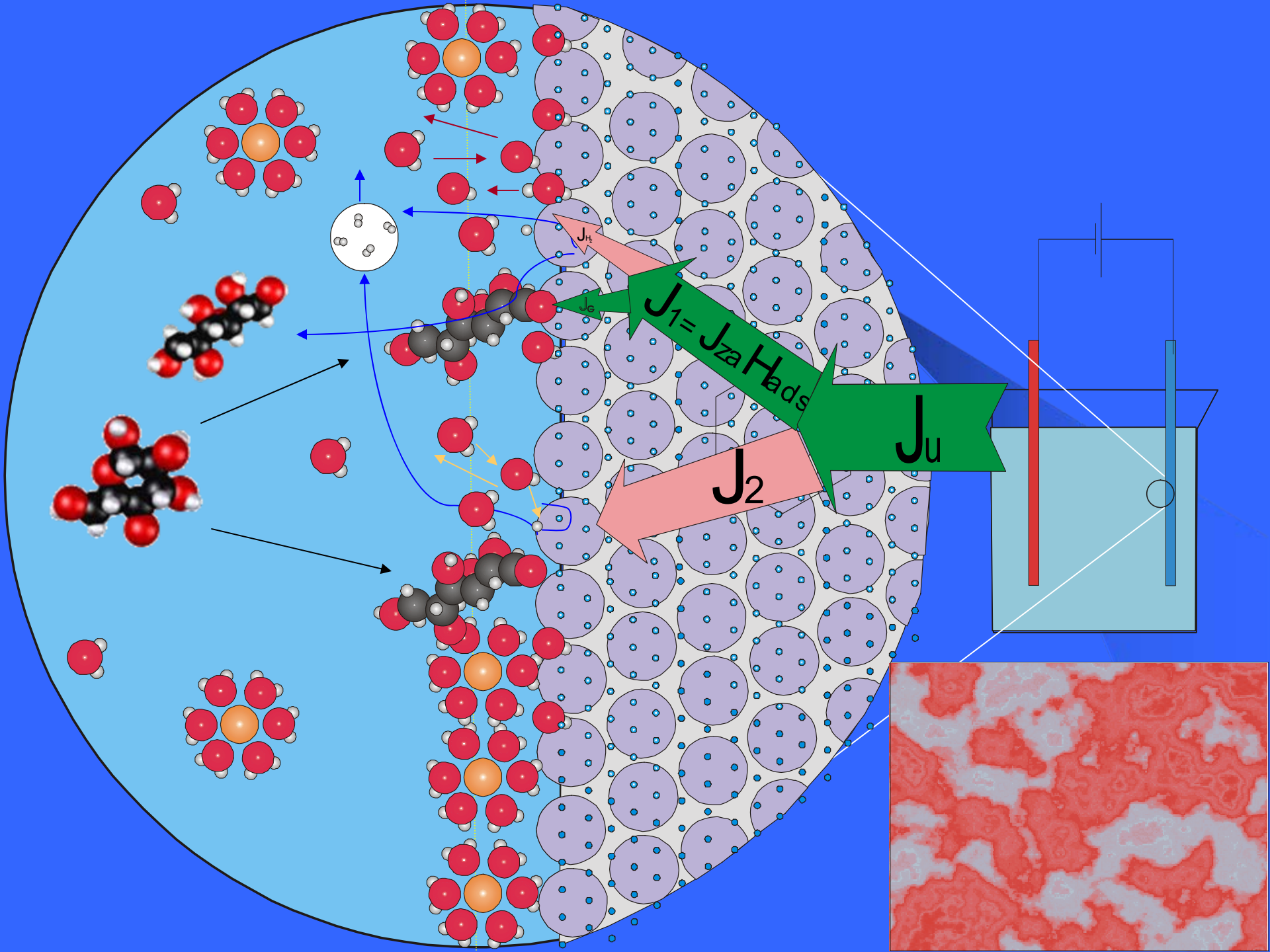
Zavisnost iskorišćenja struje za RERG od gustine struje za različite vrednosti pH rastvora



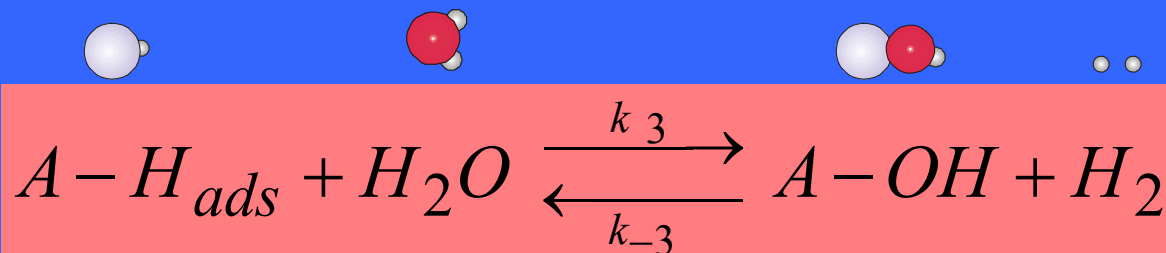
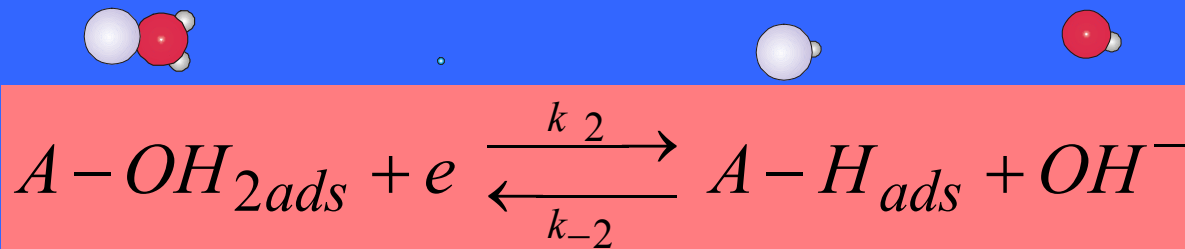
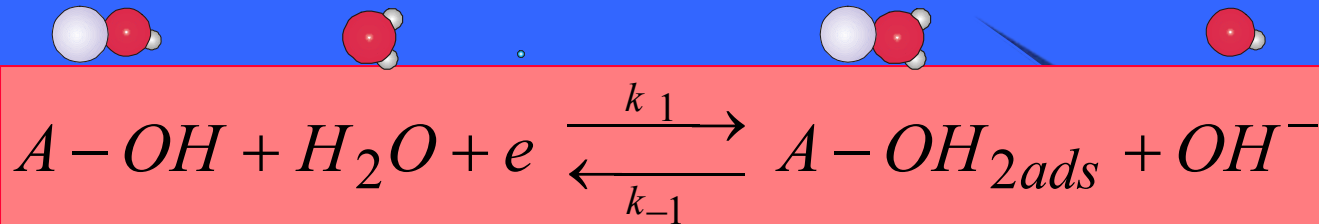
Uticaj temperature i pH rastvora na iskorišćenje struje redukcije glukoze na elektrodi sa razvijenom površinom

red. br.	elektrolit	j (mA/cm ²)	Δτ min	REAKTANTI		PROIZVODI				η _{i,u.} %
				mas. %		mas. %				
				glukoza	fruktoza	sorbitol	1-dezoksi sorbitol	2-dezoksi sorbitol	ukupnor ed.	
1	1M glukoza 1M Na ₂ SO ₄ t=25 ⁰ C, pH=10	-	-	96.12	3.88	-	-	-	-	-
2	1M glukoza 1M Na ₂ SO ₄ t=45 ⁰ C, pH=10 Zn/Hg	200	180	78.03	1.03	14.43	3.07	2.23	19.73	97
3	1M glukoza 1M Na ₂ SO ₄ t=25 ⁰ C, pH=8	-	-	99.13	0.87	-	-	-	-	-
4	1M glukoza 1M Na ₂ SO ₄ t=45 ⁰ C, pH=8 Zn/Hg	200	180	84.16	2.57	10.1	3.31	1.01	14.42	65

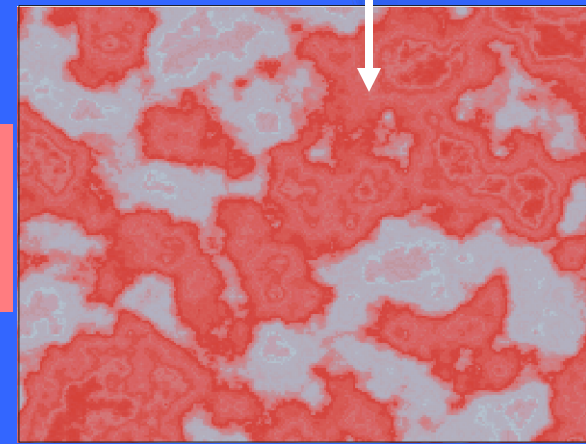
Rezultati analize rastvora tečnom hromatografijom



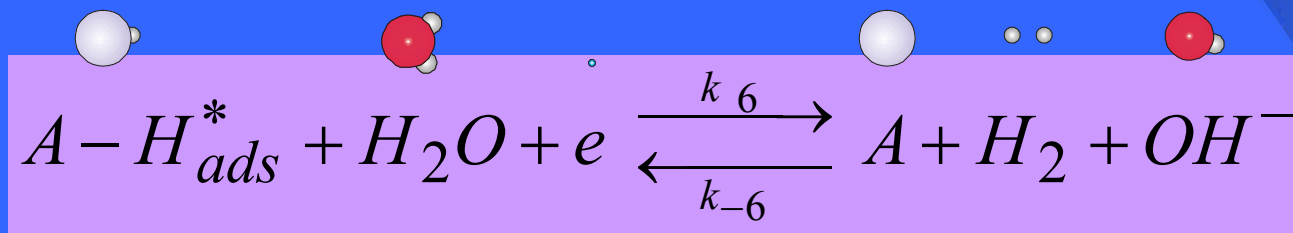
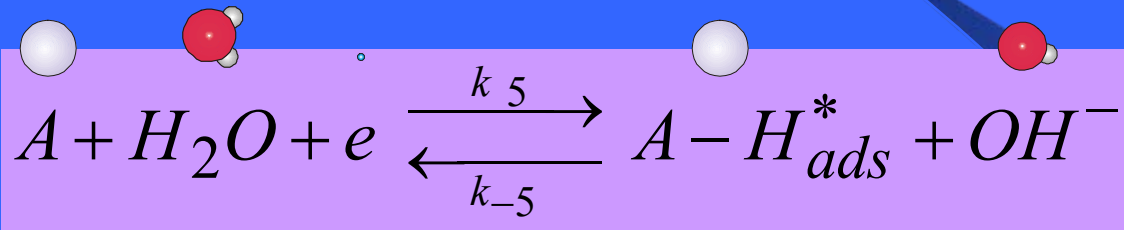
ELEMENTARNI STUPNJEVI ZA RIV NA HIDRATISANOJ POVRŠINI Zn ili Zn/Hg



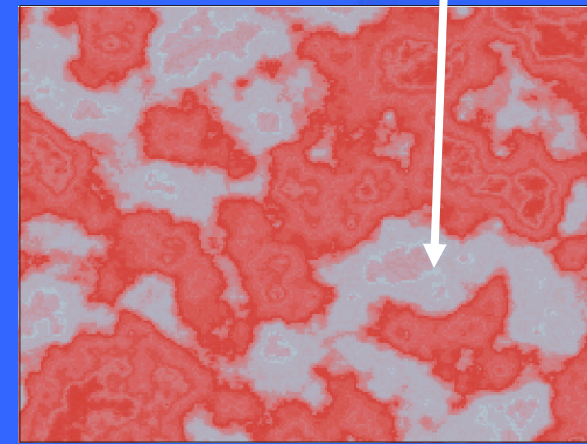
} J_1



ELEMENTARNI STUPNJEVI ZA RIV NA METALNOJ POVRŠINI Zn ili Zn/Hg



J₂



$$v_1 = k_1(1 - \Theta_O - \Theta_H) \cdot \exp\left(\frac{\beta_1 F}{RT} \eta\right) - k_{-1} \cdot C_{OH^-} \cdot \Theta_O \cdot \exp\left[\frac{-(1 - \beta_1)F}{RT} \eta\right]$$

$$v_1 = k'_1(1 - \Theta_O - \Theta_H) - k'_{-1}\Theta_O$$

$$v_2 = k_2 \cdot \Theta_O \cdot \exp\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right) - k_{-2} C_{OH^-} \cdot \Theta_H \cdot \exp\left[\frac{-(1 - \beta_2)F}{RT} \eta\right]$$

$$v_2 = k'_2 \cdot \Theta_O - k'_{-2}\Theta_H$$

$$v_3 = k_3 \cdot \Theta_H - k_{-3} \cdot (1 - \Theta_H - \Theta_O)$$

$$v_4 = k_4(1 - \Theta_H^*) \cdot \exp\left(\frac{\beta_4 F}{RT} \eta\right) - k_{-4} \cdot C_{OH^-} \cdot \Theta_H^* \cdot \exp\left[\frac{-(1 - \beta_4)F}{RT} \eta\right]$$

$$v_4 = k'_4(1 - \Theta_H^*) - k'_{-4}\Theta_O$$

$$v_5 = k_5 \cdot \Theta_H^* \cdot \exp\left(\frac{\beta_5 F}{RT} \eta\right) - k_{-5} C_{OH^-} \cdot (1 - \Theta_H^*) \cdot \exp\left[\frac{-(1 - \beta_5)F}{RT} \eta\right]$$

$$v_5 = k'_5 \cdot \Theta_H^* - k'_{-5}(1 - \Theta_H^*)$$

Kako odrediti brzine pojedinih stupnjeva u mehanizmu?

Spektroskopija elektrohemijske impedancije

Granica dodira faza elektroda – elektrolit se može simulirati ekvivalentnim električnim kolom

R_{Ω} -otpornost elektrolita

C_{dl} -kapacitet dvojnog sloja

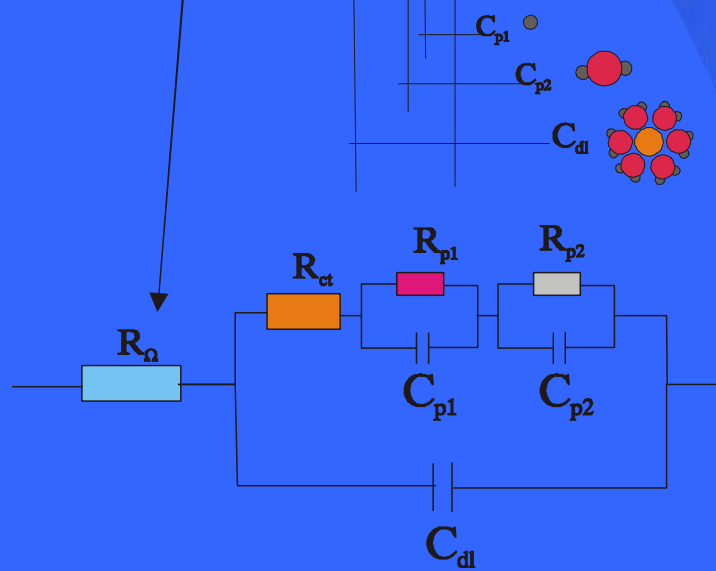
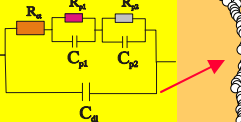
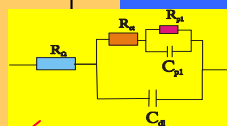
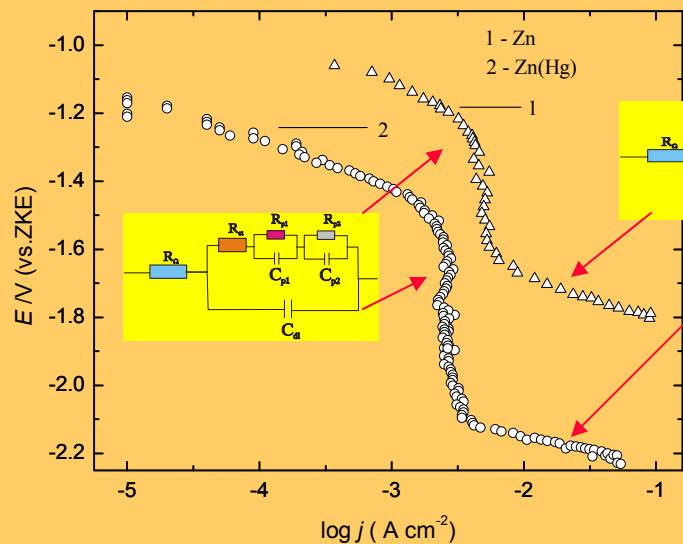
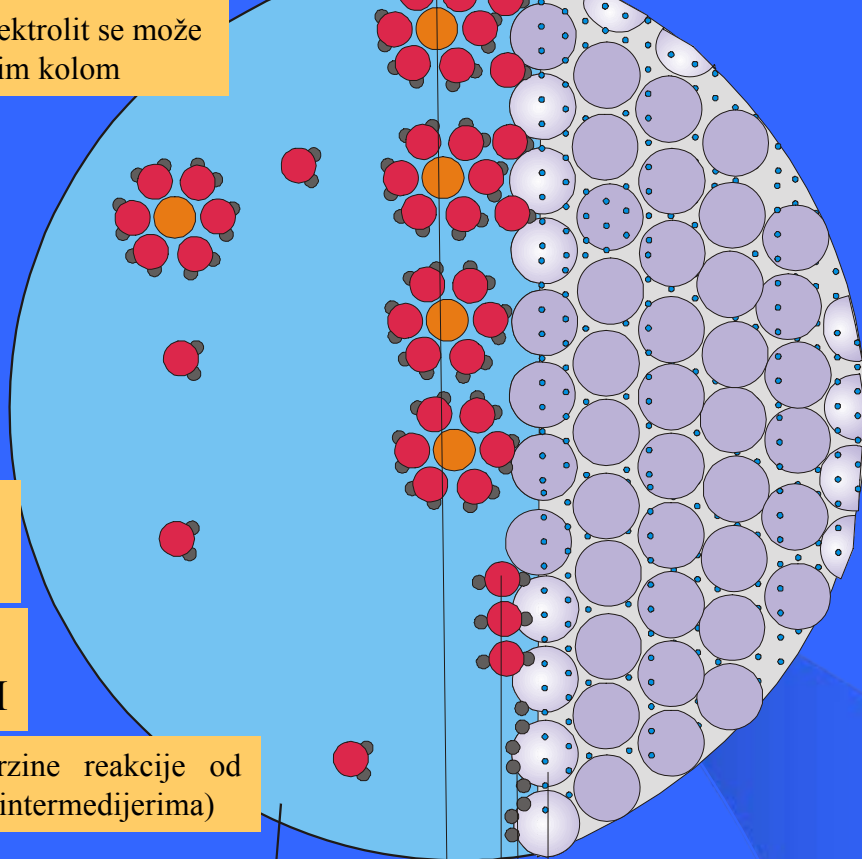
C_{p1} -pseudokapacitet usled adsorpcije
Intermedijera $ZnOH_2$

C_{p2} -pseudokapacitet usled adsorpcije
Intermedijera ZnH

R_{p1} -pseudootpornost definiše zavisnost brzine
Reakcije od stepena pokrivenosti $ZnOH_2$

R_{p2} -pseudootpornost definiše zavisnost brzine
Reakcije od stepena pokrivenosti ZnH

R_{ct} - otpornost prenosa naelektrisanja (definiše zavisnost brzine reakcije od potencijala, pri konstantnom stepenu pokrivenosti adsorbovanim intermedijerima)



U stacionarnom stanju za RIV na Zn i Zn(Hg)

$$v_1 = v_2 = v_3$$

$$v_4 = v_5$$

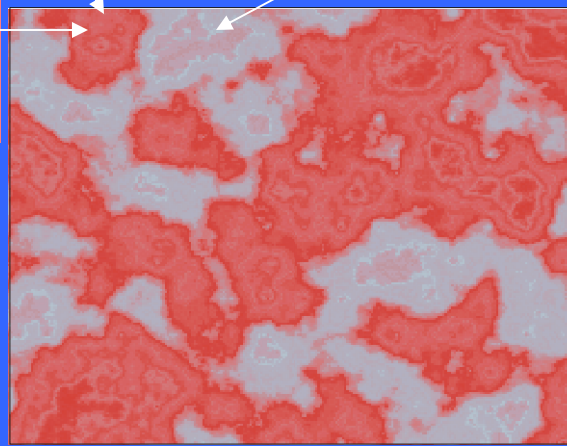
$$j_1 = F \cdot (v_1 + v_2)$$

$$j_2 = F \cdot (v_4 + v_5)$$

$$\Theta_H = \frac{k_1' \cdot k_2'}{k_1' \cdot k_2' + k_3(k_1' + k_{-1}' + k_2')}$$

$$\Theta_O = \frac{k_1' \cdot k_3}{k_1' \cdot k_2' + k_3(k_1' + k_{-1}' + k_2')}$$

$$\Theta_H^* = \frac{k_4'}{k_4' + k_{-4}' + k_5'}$$



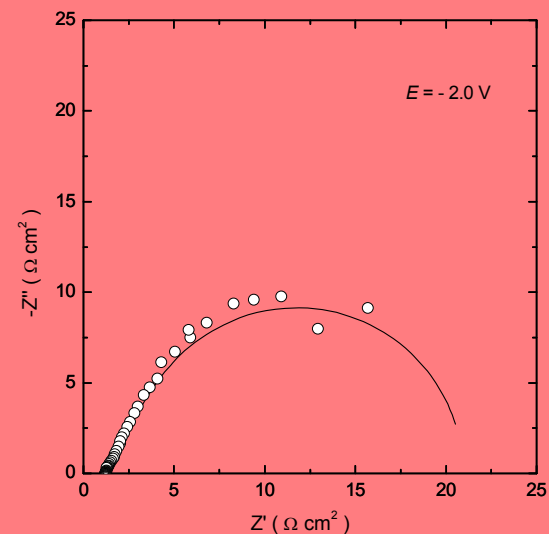
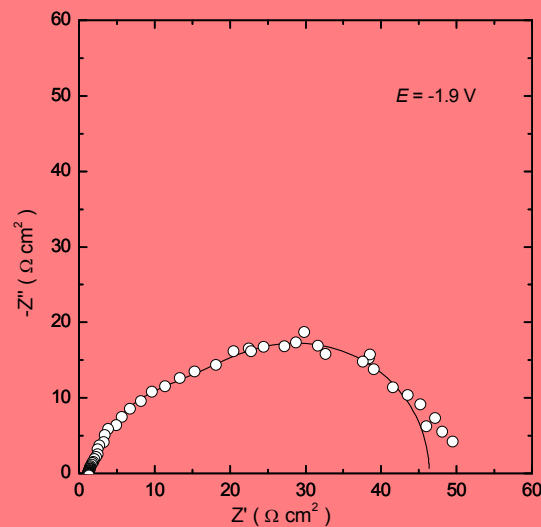
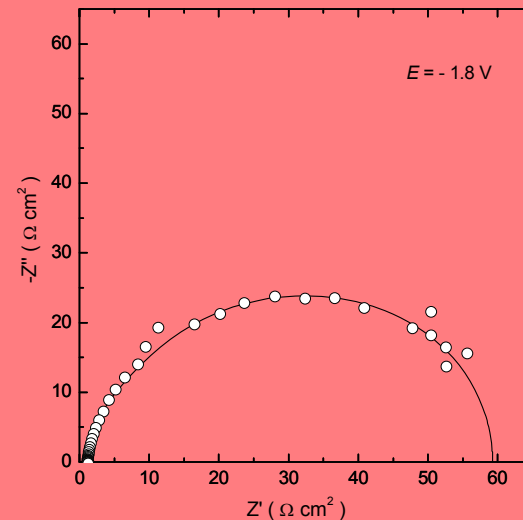
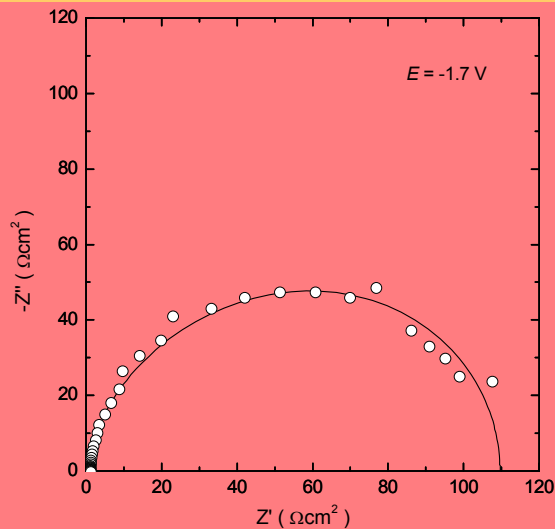
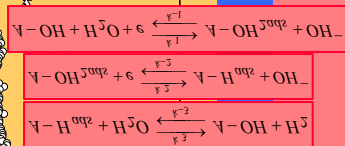
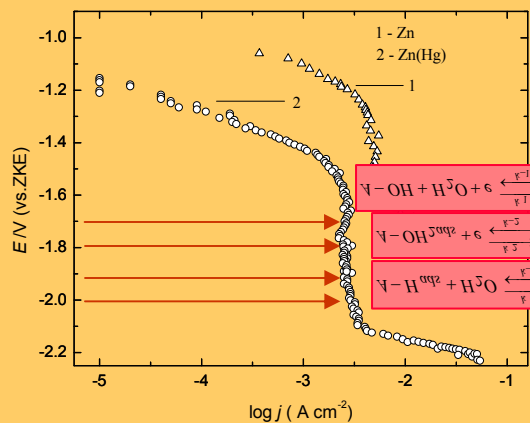
Funkcijske veze izmedju parametara ekvivalentnog kola I kinetičkih veličina

$$\frac{1}{R_{ct}} = F \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_\ominus + \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_\ominus \right] = \frac{\beta F^2}{RT} \left[k_1 (1 - \theta_0 - \theta_H) + k_{-1} \theta_0 + k_2 \theta_0 + k_{-2} \theta_H \right]$$

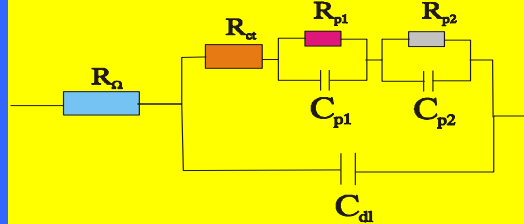
$$\frac{1}{R_{p1}} = \left(\frac{\partial v_1}{\partial \theta_0} \right)_E$$

$$\frac{1}{R_{p2}} = \left(\frac{\partial v_2}{\partial \theta_H} \right)_E$$

Korišćenjem eksperimentalnih podataka polarizacionih merenja i faradejske impedancije mogu se odrediti konstante brzine reakcija primenom metode nelinearnog fitovanja.



Spektri u kompleksnoj ravni impedancije za RIV na Zn(Hg), snimljeni na različitim potencijalima u 1.0 M Na₂SO₄ na 25 °C, pH=4.4

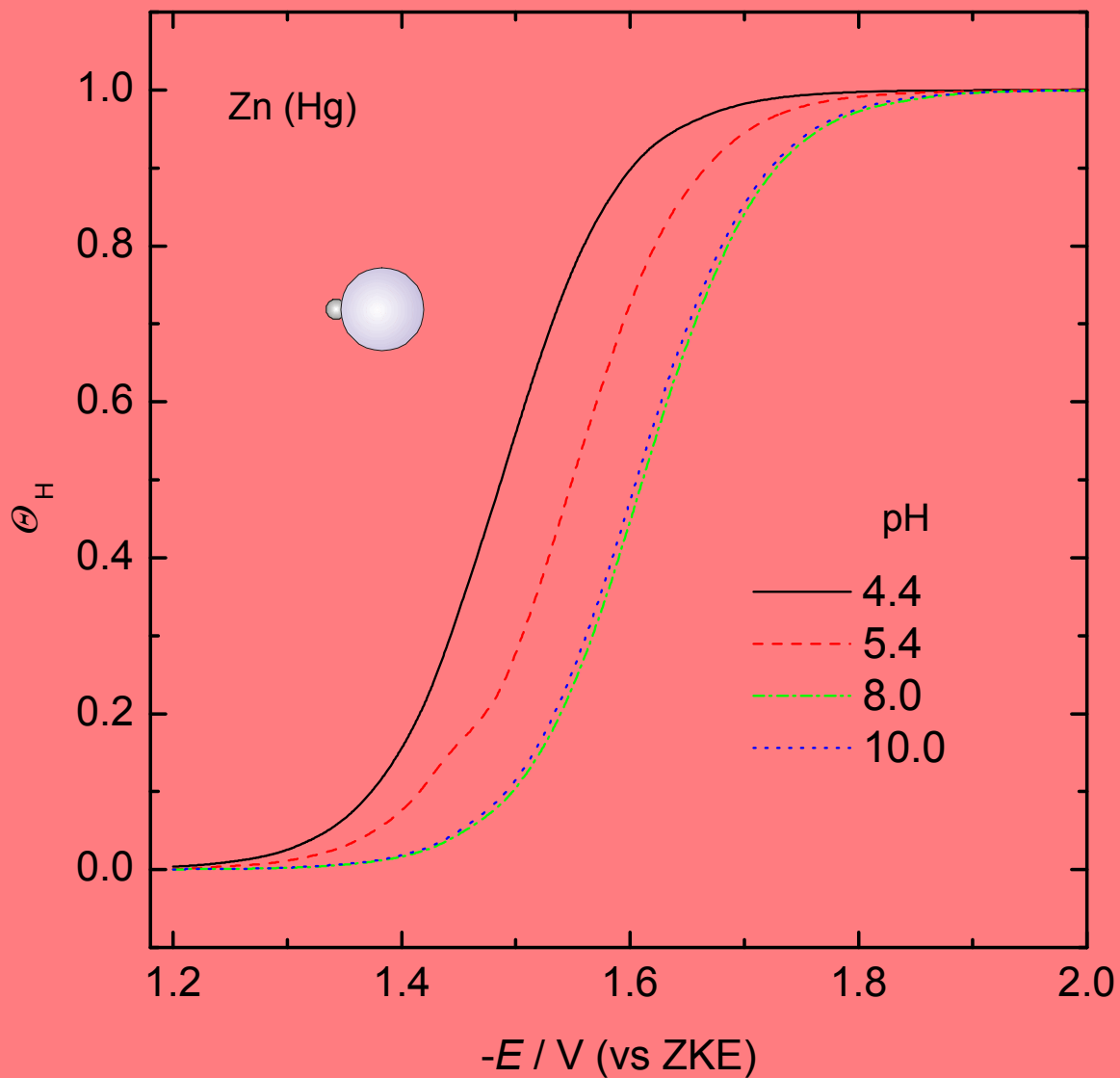


E/V ZKE	R_{ct} Ωcm^2	R_{p1} Ωcm^2	R_{p2} Ωcm^2	C_{dl} μFcm^{-2}	C_{p1} μFcm^{-2}	C_{p2} μFcm^{-2}
-1.7	61.9	61.9	34.5	34.5	195.0	95.7
-1.8	25.7	25.7	-	42.9	428	95.3
-1.9	4.29	4.29	-	44.0	400.8	2044
-2.0	1.2	1.2	-	44.3	469.2	2068

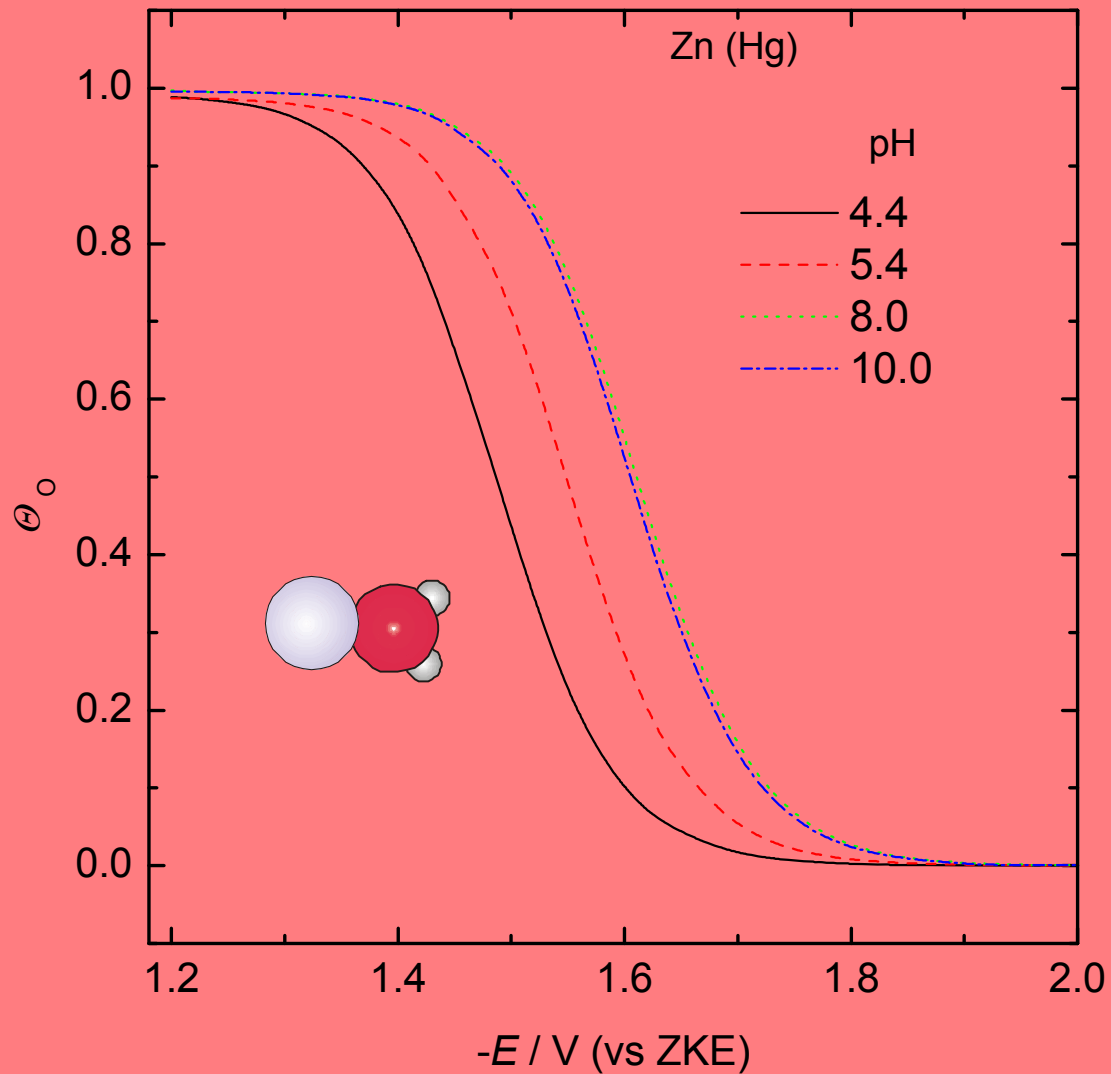
Fitovani parametri ekvivalentnog kola (Sl. 4.7) za RIV na Zn(Hg) u 1.0M Na_2SO_4 , pri $\text{pH}=4.4$ i $t=25^\circ\text{C}$ na različitim potencijalima označenim na Sl. 4.18. ($R_\Omega=1.2\Omega_{/\text{cm}^2}$)

pH	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_{-3}	k_4	k_{-4}	k_5	k_{-5}
4.4	$5 \cdot 10^{-19}$	10^{-17}	$4 \cdot 10^{-21}$	10^{-19}	$1.5 \cdot 10^{-8}$	-	$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	-
5.4	$5 \cdot 10^{-20}$	10^{-18}	$6 \cdot 10^{-22}$	10^{-19}	$7.5 \cdot 10^{-9}$		$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	
8.0	$3 \cdot 10^{-20}$	10^{-18}	$1.2 \cdot 10^{-22}$	10^{-19}	$5 \cdot 10^{-9}$		$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	
10.0	$2 \cdot 10^{-20}$	10^{-18}	$8 \cdot 10^{-23}$	10^{-19}	$3 \cdot 10^{-9}$	-	$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	-

Konstante brzine elementarnih stupnjeva RIV na Zn(Hg) dobijene nelinearnim fitovanjem polarizacionih krivih i spektara impedancije

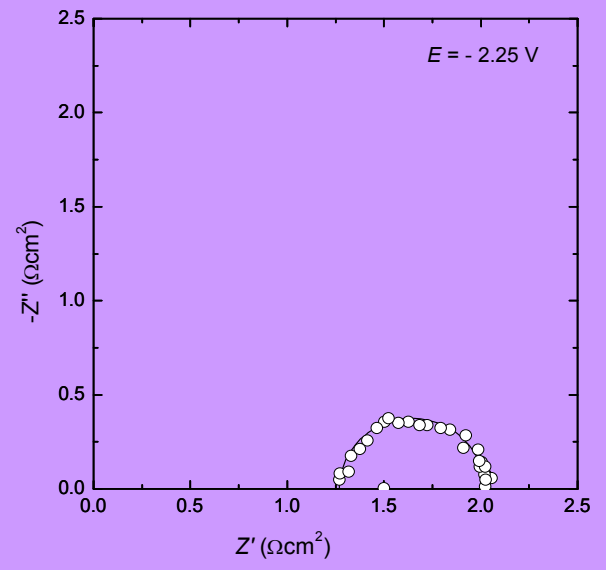
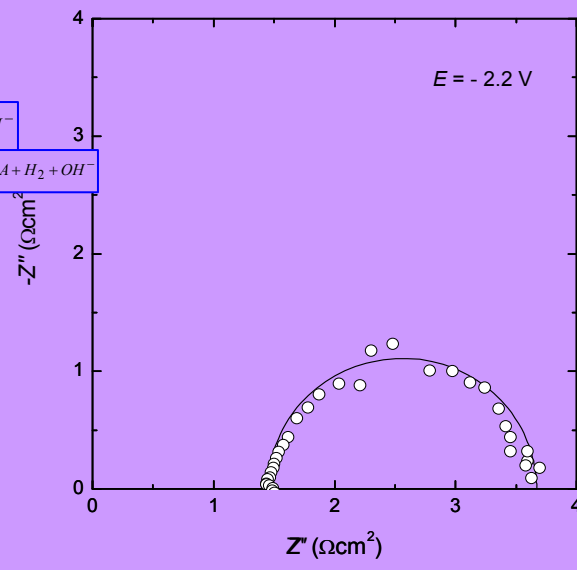
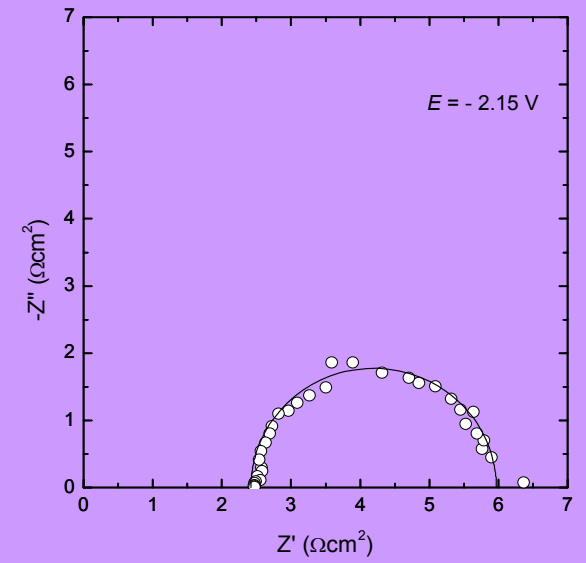
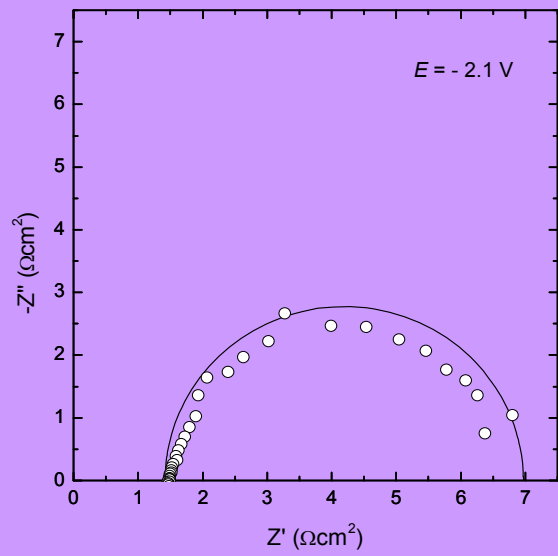
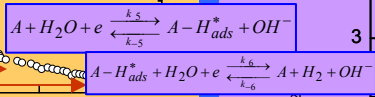
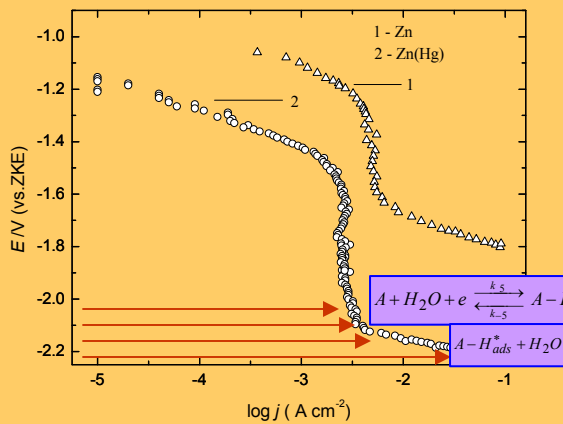


Zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog vodonika, θ_H , na Zn(Hg) elektrodi od potencijala i pH rastvora (1.0 M Na_2SO_4 i $t = 25^\circ\text{C}$).



Zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog Zn-OH₂ intermedijera, θ_0 , na Zn(Hg)

elektrodi od potencijala i pH rastvora (1.0 M Na₂SO₄ i t= 25 °C).

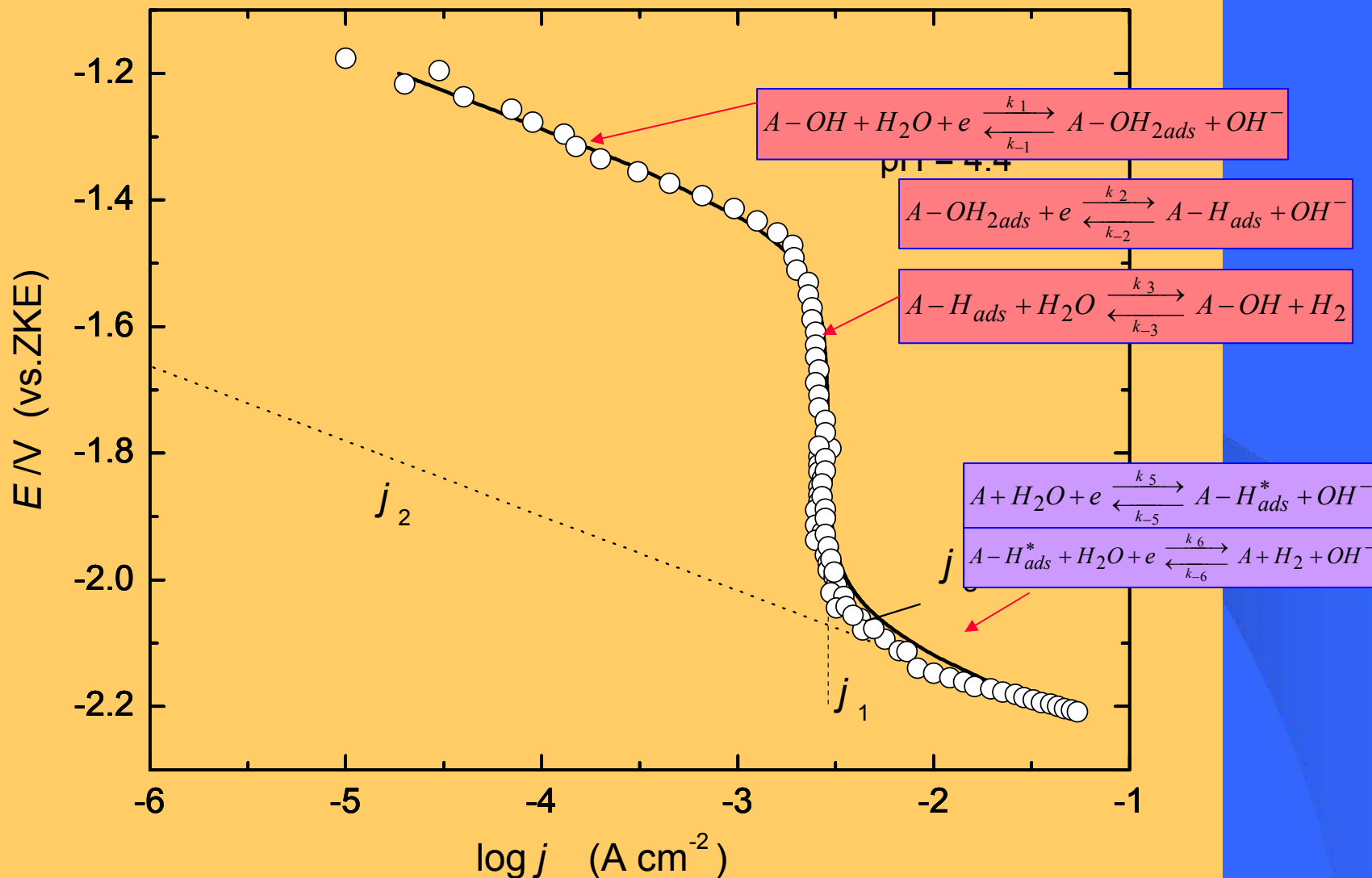


Spektri u kompleksnoj ravni impedancije za RIV na Zn(Hg) snimljeni na potencijalima negativnijim

od potencijala na kome se javlja granična struja, 1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ na 25 °C

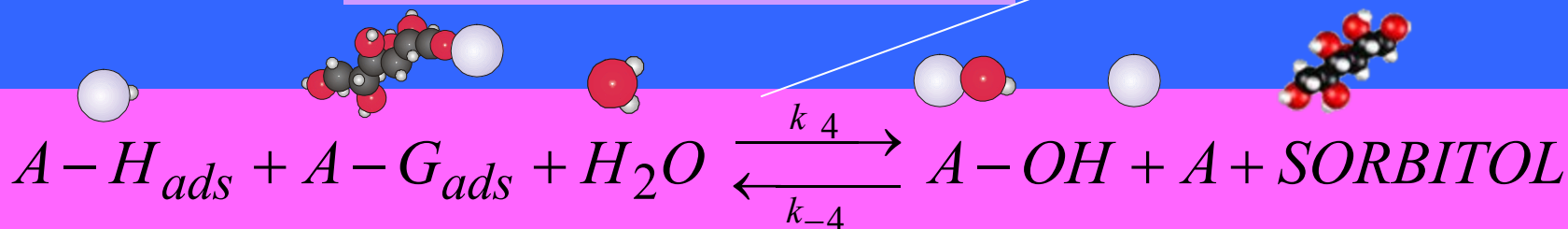
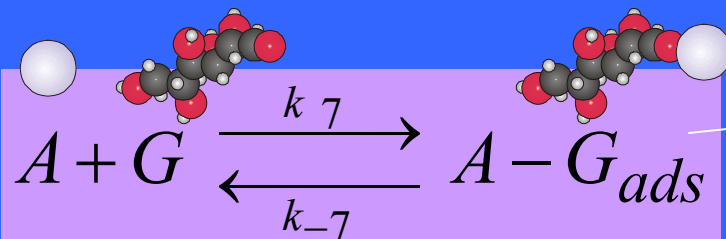
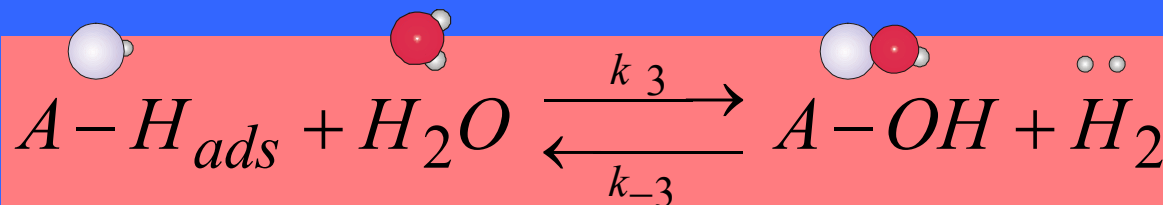
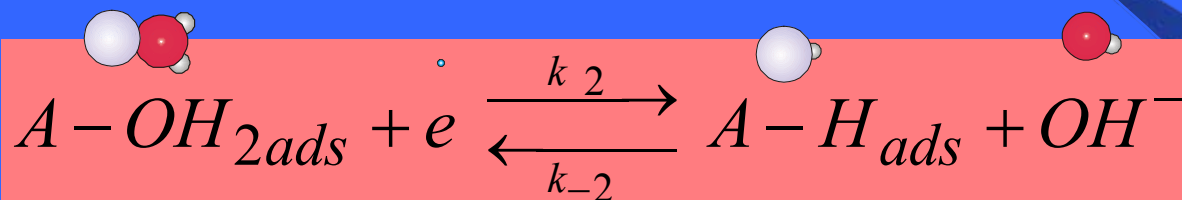
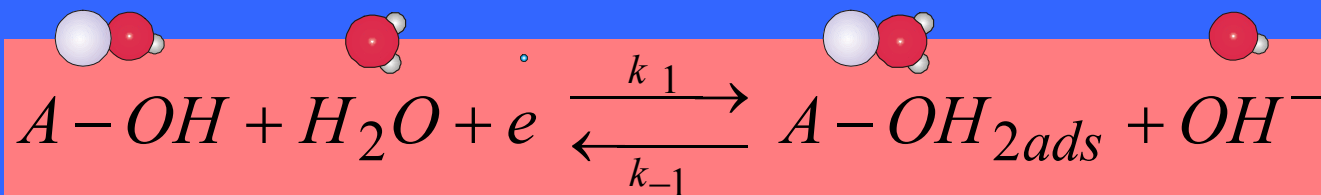
E/V (ZKE)	-2.1	-2.15	-2.2	-2.25
$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$	5.5	3.5	2.3	0.46
$C_{dl}/\mu\text{Fcm}^2$	47	47	47	47

Fitovani parametri ekvivalentnog kola (Slika 4.8) za RIV na Zn(Hg) u 1M Na₂SO₄, pri pH=4.4 i 25 °C u oblasti negativnijih potencijala, označenim na Slici 4.19 ($R_{\Omega}=1.2\Omega\text{cm}^2$)

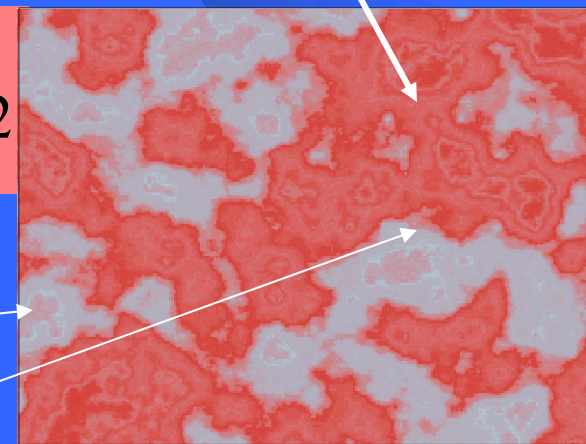


Eksperimentalna (o) i teorijska polarizaciona kriva (puna linija) dobijena iz odgovarajućih konstanti brzine elementarnih stupnjeva, k_i , reakcionih mehanizama (4.4) - (4.8) za RIVna Zn(Hg) u 1.0 M Na_2SO_4 , pri pH=4.4 i $t= 25\ ^\circ C$

ELEMENTARNI STUPNJEVI ZA RIV I RERG NA Zn/Hg u oblasti pozitivnijih potencijala



J_1



Za elementarne reakcije mogu se napisati sledeći teorijski zakoni brzine

$$v_1 = k'_1(1 - \theta_H - \theta_o) - k'_{-1}\theta_o$$

$$v_2 = k'_2\theta_o - k'_{-2}\theta_H$$

$$v_3 = k_3\theta_H - k_{-3}(1 - \theta_H - \theta_o)$$

$$v_4 = k_4\theta_H\theta_G - k_{-4}(1 - \theta_H - \theta_o)$$

$$v_5 = k'_5(1 - \theta_H) - k'_{-5}\theta_H$$

$$v_6 = k'_6\theta_H - k'_{-6}(1 - \theta_H)$$

$$k_7C_G(1 - \theta_H^* - \theta_G) = k_{-7}\theta_G$$

$$\theta_H^* \rightarrow 0$$

$$\theta_G = \frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G}$$

$$v_2 = v_3 + v_4$$

$$v_{-2}, v_{-3}, v_{-4} \rightarrow 0$$

$$k_1 \gg k_2$$

$$\theta_0 = \frac{k_3 + k_4 \left(\frac{k_7 C_G}{1 + k_7 C_G} \right)}{k_2' + k_3 + k_4 \left(\frac{k_7 C_G}{1 + k_7 C_G} \right)}$$

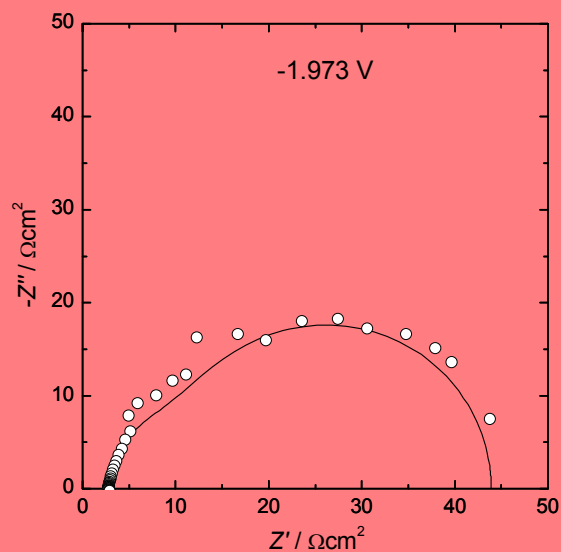
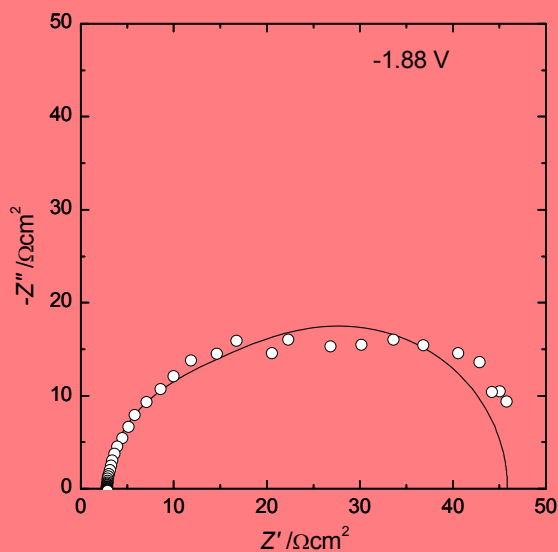
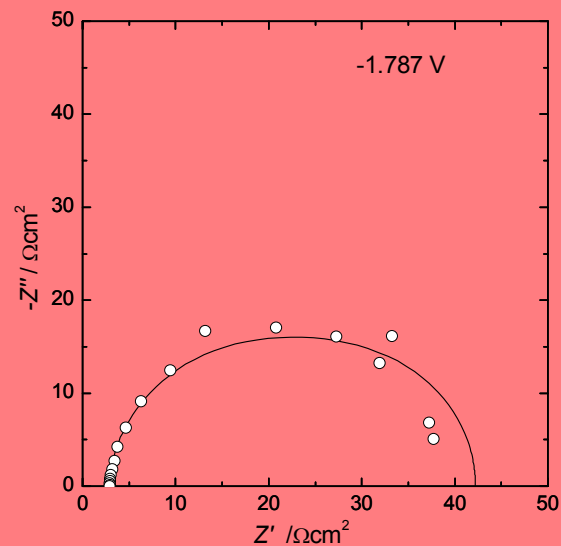
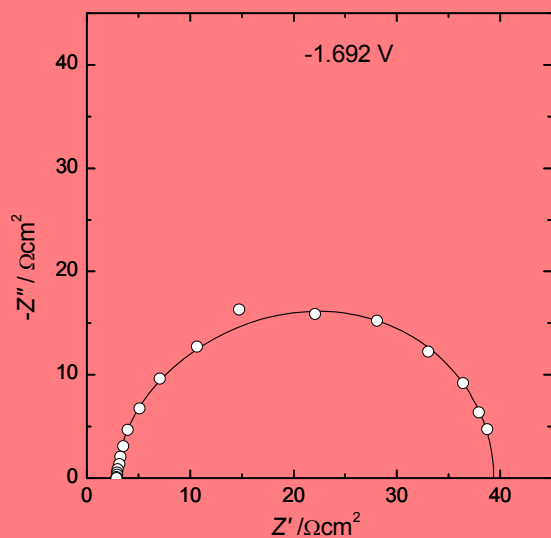
$$v_1 = v_2$$

$$\theta_H = \frac{k_2'}{k_2' + k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G} \right)}$$

$$j_u = -Fk_2' \frac{\left[k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 + C_G}{1 + K_7 C_G} \right) \right]}{k_2' + k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G} \right)}$$

$$j_G = -Fk_4 \frac{k_2' \left[k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G} \right) \right]}{\left[k_2' + k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G} \right) \right]^2}$$

$$\eta_G = \frac{j_G}{j} = \frac{k_4}{k_2' + k_3 + k_4 \left(\frac{K_7 C_G}{1 + K_7 C_G} \right)}$$



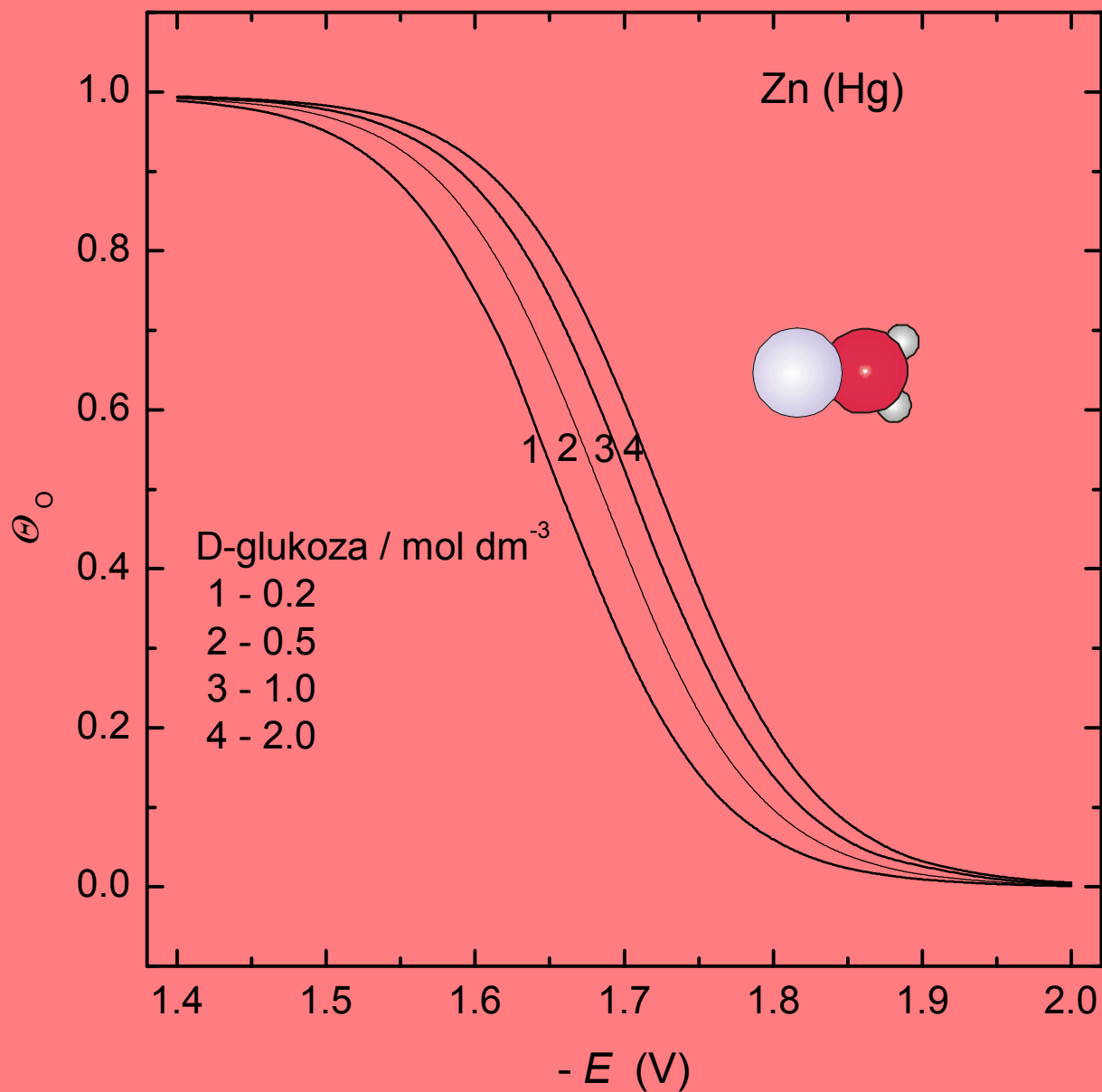
Spektri impedancije u kompleksnoj ravni za RERG na Zn(Hg), snimljeni na potencijalima gde se javlja granična struja u 1 M Na_2SO_4 + 1 M D-glukoza na $t=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8$

E/V (ZKE)	R_{ct} Ωcm^2	R_{p1} Ωcm^2	R_{p2} Ωcm^2	C_{dl} μFcm^{-2}	C_{p1} μFcm^{-2}	C_{p2} μFcm^{-2}
-1.692	22.8	8.4	5.2	45.8	263.7	162.8
-1.787	24.6	9.6	5.1	51.7	469.6	138.3
-1.880	23.9	10.3	8.7	58.9	498.5	434.9
-1.973	16.2	11.1	13.8	59.2	380	306

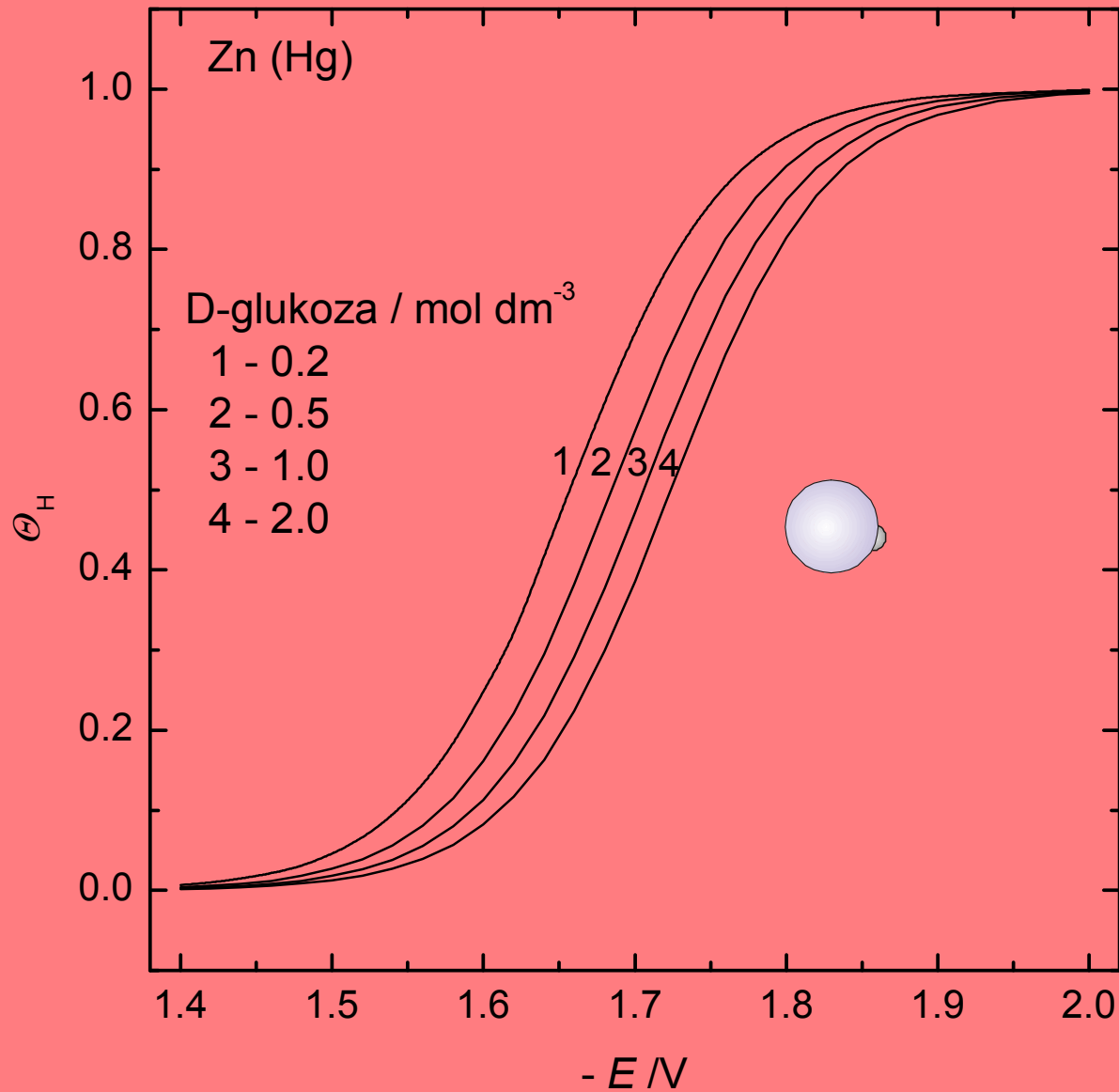
Fitovani parametri ekvivalentnog kola (Slika 4.9) za RERG na Zn(Hg) (1M Na_2SO_4 + 1 M D-glukoza)

pH	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_3	k_4	k_5	k_{-5}	k_6	K_7
8.0	$3 \cdot 10^{-20}$	10^{-18}	$1.2 \cdot 10^{-22}$	10^{-19}	$5 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	0.5
10.0	$2 \cdot 10^{-20}$	10^{-18}	$8 \cdot 10^{-23}$	10^{-19}	$3 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-25}$	0.5

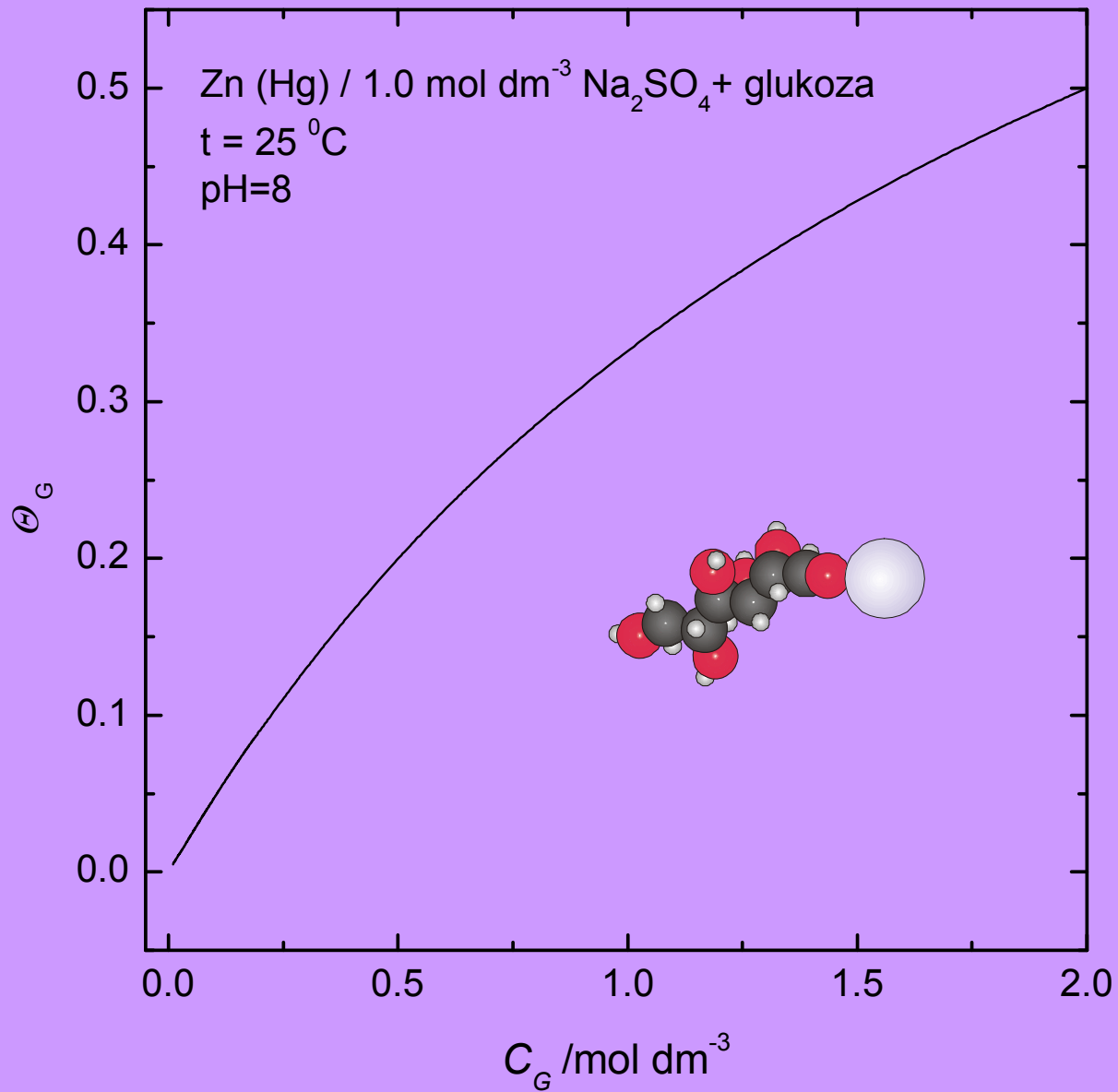
Konstante brzina elementarnih stupnjeva RIV I RERG na Zn(Hg) dobijene nelinearnim fitovanjem krivih polarizacije i spektara impedancije



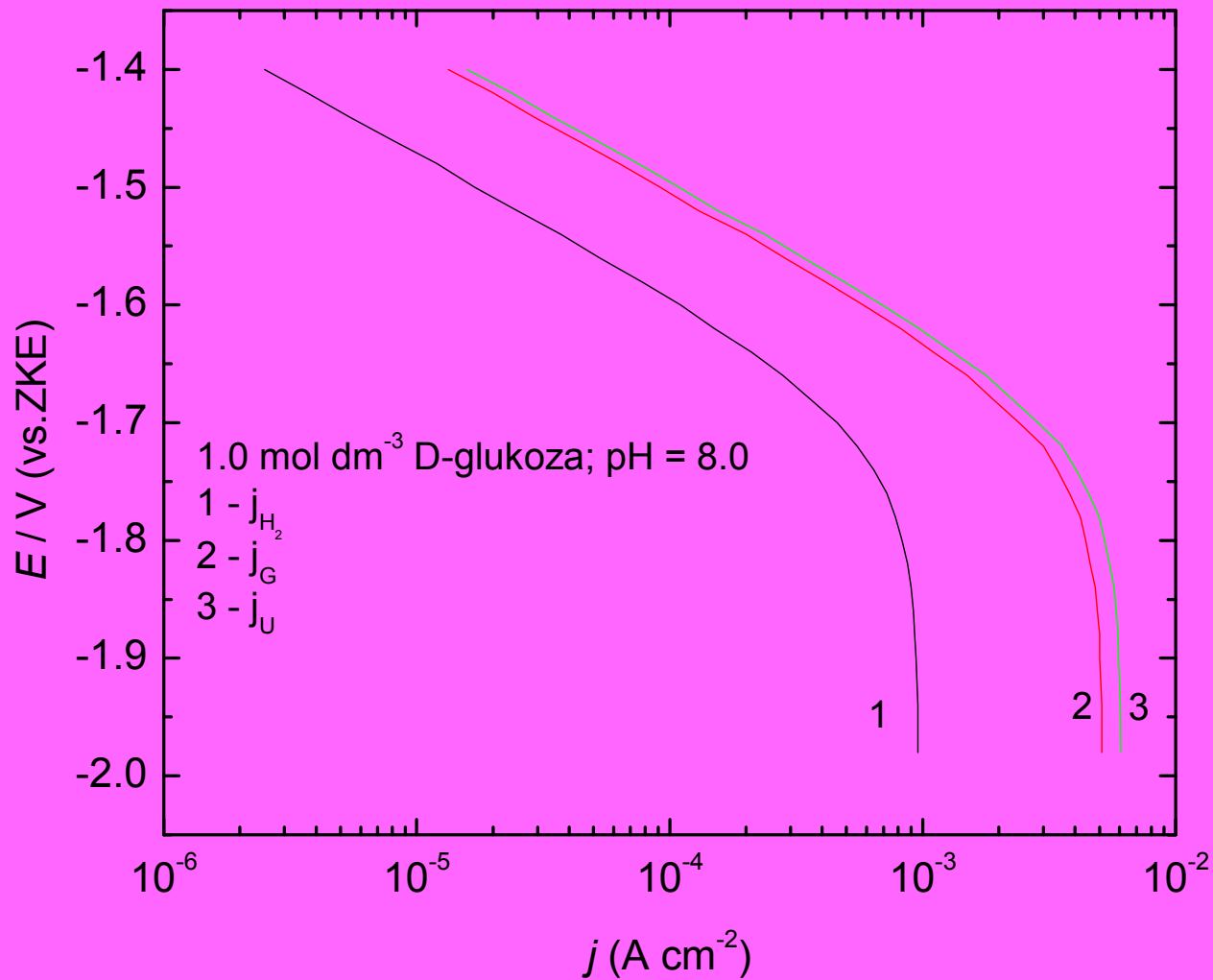
Zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog ZnOH₂, Θ_0 na Zn(Hg) elektrodi, od potencijala i koncentracije D-glukoze (1.0 mol dm⁻³ Na₂SO₄ + 1.0 mol dm⁻³ D-glukoza, pH = 8.0 i t = 25 °C).



Zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanog vodonika, Θ_H , od potencijala i koncentracije glukoze na Zn(Hg) elektrodi (1.0 mol dm⁻³ Na₂SO₄ + 1.0 mol dm⁻³ D-glukoza, pH= 8.0 i t = 25 °C).

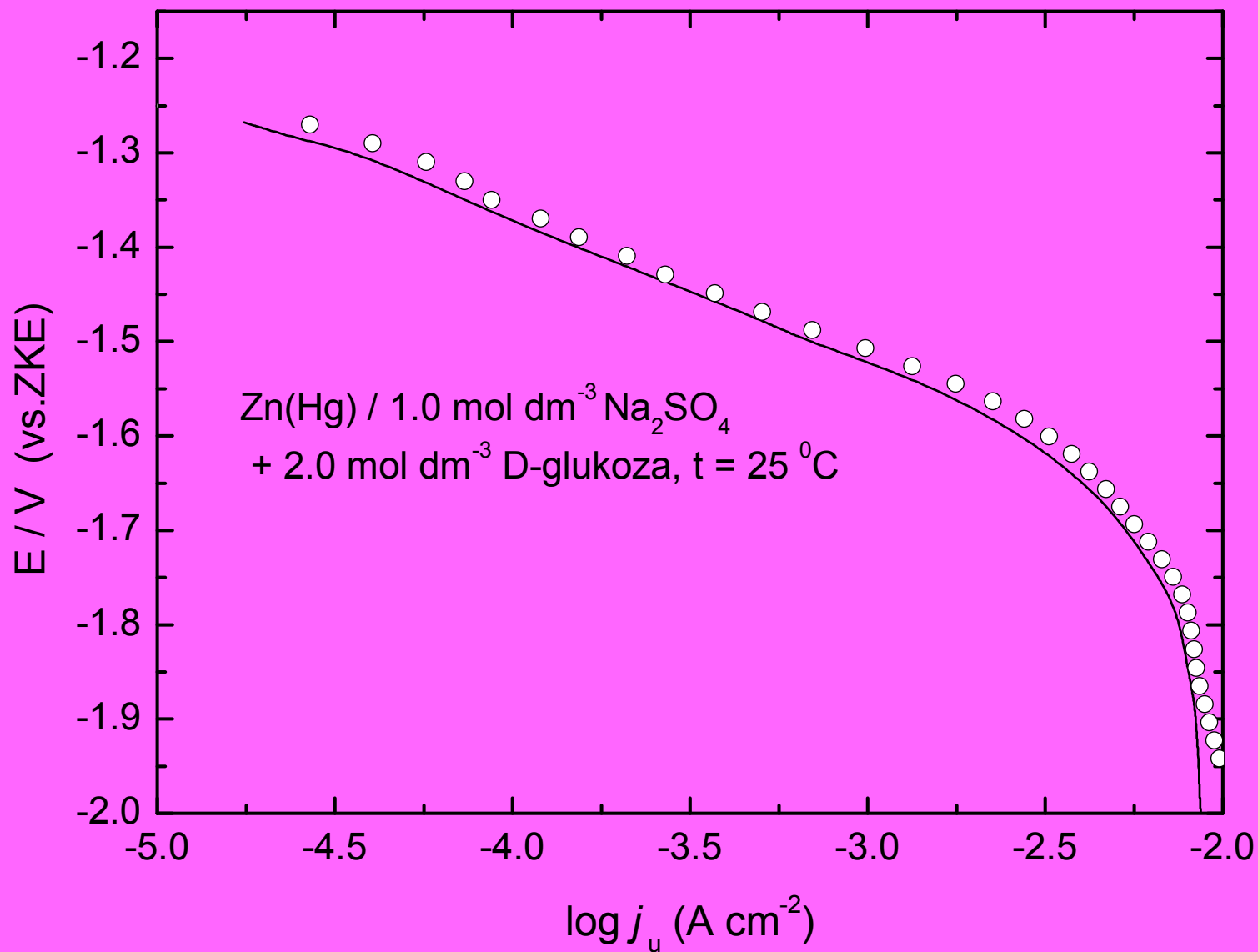


Zavisnost stepena pokrivenosti D-glukoze od njene koncentracije u rastvoru

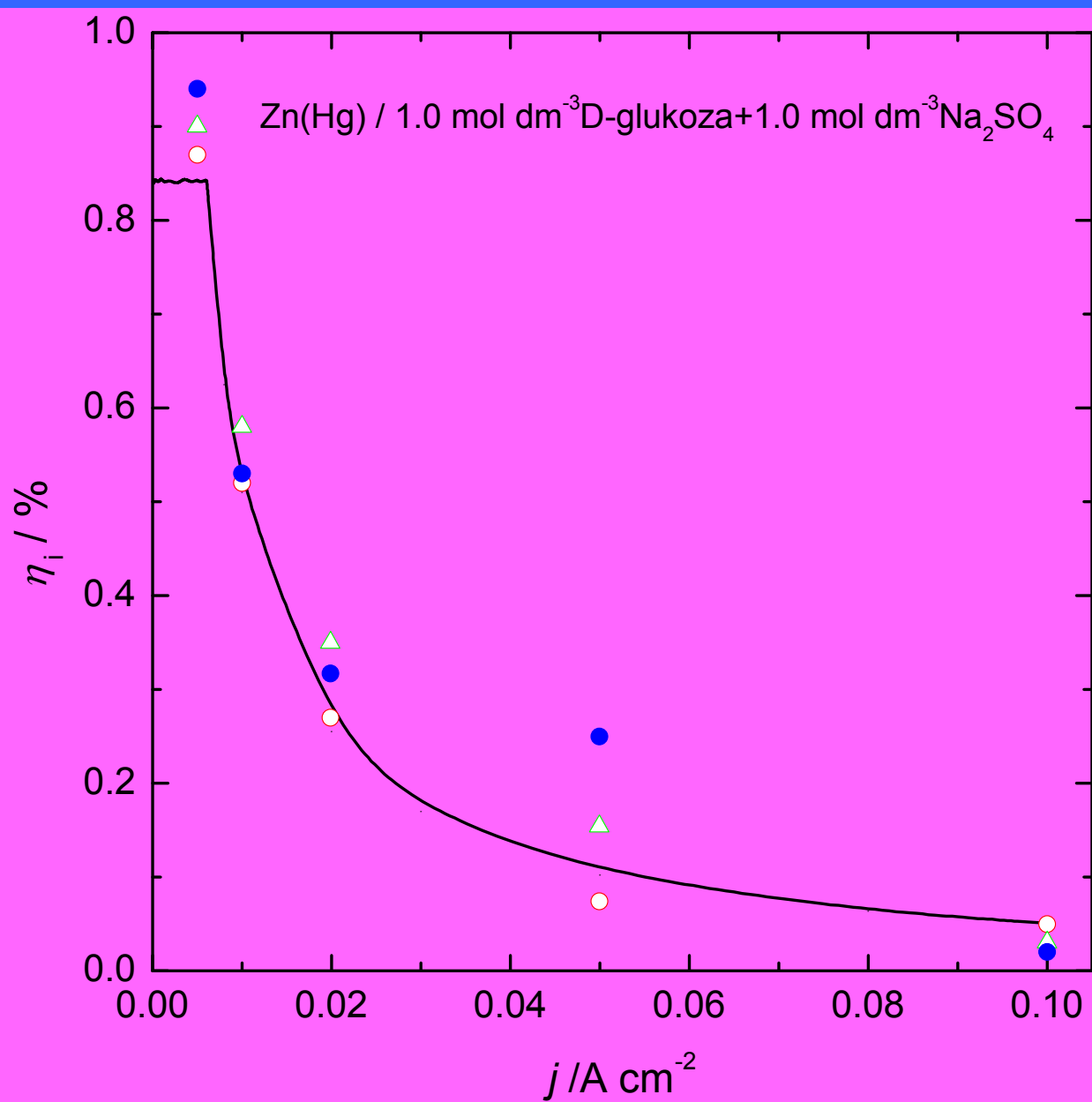


Teorijske krive polarizacije za RIV (1), RERG (2) i zbirna polarizaciona kriva (3) na Zn(Hg) elektrodi (1.0

mol dm⁻³ Na₂SO₄ + 1.0 mol dm⁻³ D-glukoza, t = 25 °C, pH=8.0).

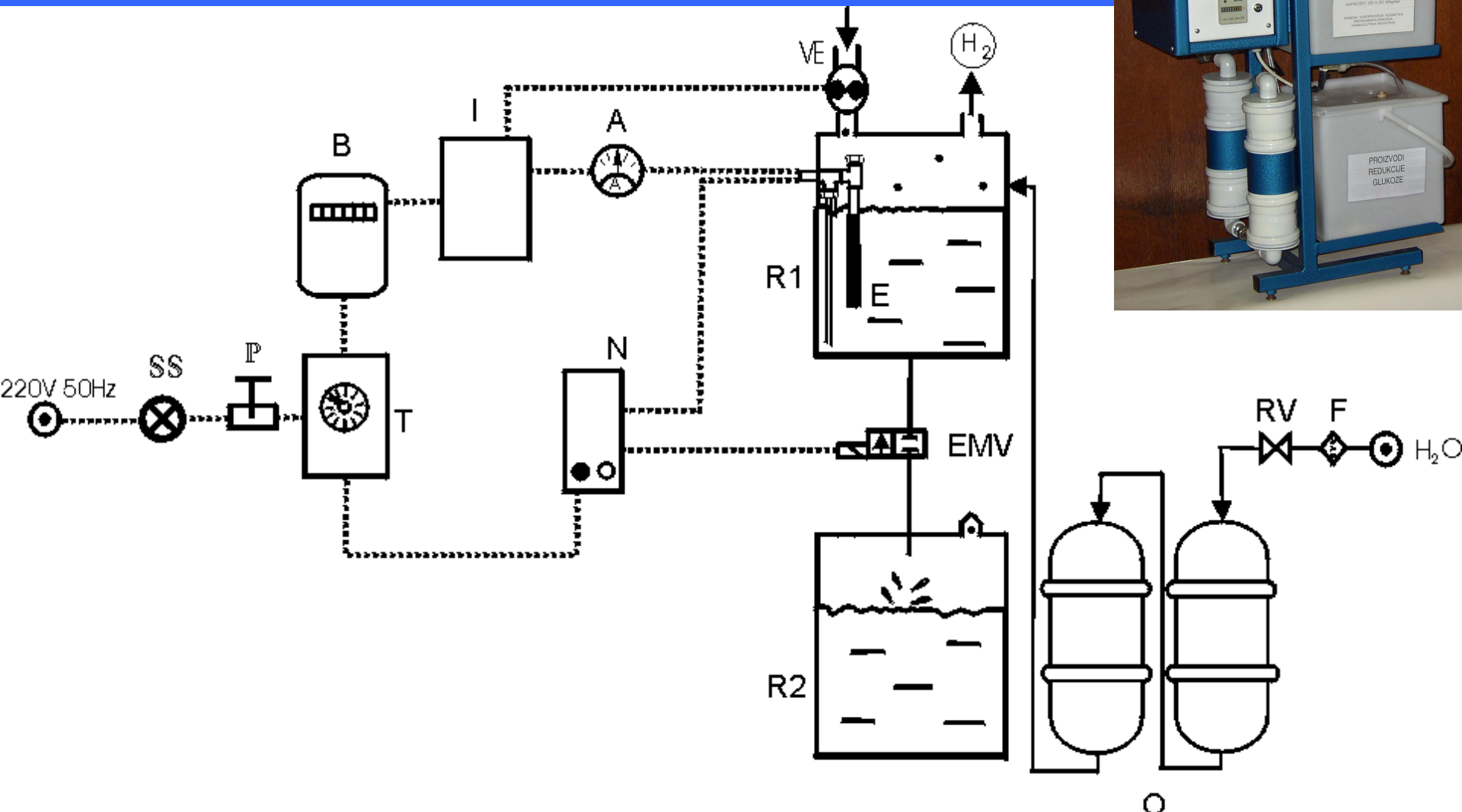


Polarizacione kriva za paralelno izdvajanje vodonika i redukciju glukoze na elektrodi Zn(Hg) (0) eksperimentalna (—) teorijska polarizaciona kriva (1.0 mol dm⁻³ Na₂SO₄ + 2.0 mol dm⁻³ D-glukoza, t = 25 °C, pH=8.0).



Krive zavisnosti iskorišćenja struje za redukciju glukoze, η_i , od gustine struje, j , (1.0 mol dm⁻³ Na₂SO₄ + 1.0 mol dm⁻³ D-glukoza, $t = 25$ °C, pH=8.0)

Na osnovu fundamentalnih ispitivanja odredjeni su optimalni parametri za pH, T, C, j, E



Funkcionalna shema poluautomatskog {ar`nog uređaja za elektrohemijisku redukciju glukoze sa osnovnim mernoregulacionim komponentama

studija izvodljivosti

Uvoznici i korisnici redukovanih proizvoda glukoze (sorbitol, manitol):

- DELYIN N. BGD.
- VETERINARSKI ZAVOD ZEMUN
- PIONIR SUBOTICA
- SUPER LABORATORY BGD.
- WISSOL ČAČAK
- FRUITICA ČANTAVAR
- KLASIK SUBOTICA
- TAŠ ŠABAC
- ORBITAL BDG.
- BEOGRADSKO MEŠOVITO
PREDUZEĆE
- UNIWAB BGD.
- PHILIP MORIS NIŠ
- PHILIP MORIS VRANJE
- HEMOFARM VRŠAC
- GALENKA ZEMUN
- ZORKA PHARMA ŠABAC
- NOVOS N. BGD.
- ELEX KOMERC BGD.
- SRBOLEK BGD.
- EKO FARM BGD.
- ASCO PAVLIŠ
- PROMENADA KIKINDA
- CENTROHEM S.PAZOVA
- FINKOCHEM BGD.
- BAMBI POŽEREVAC
- SOKOŠTARK BGD.
- METALEXPORT BGD.

Proizvođači skroba i glukoze

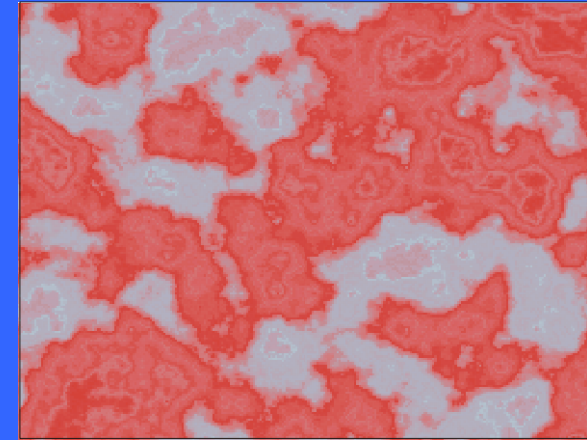
**IPOK ZRENJANIN
JABUKA PANČEVO**

FIDELINKA SUBOTICA
ALKOM VRŠAC
BEO MULS BUDVA
FIDAJK BGD.
KREMENKOM PTUP
STEF HIT UB

godišnja potrošnja 3500 tona

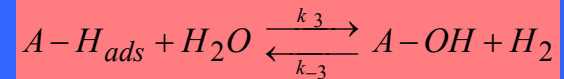
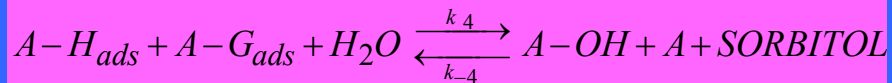
cena glukoze na svetskom tržištu 0.3 evra/ kg
cena sorbitnog sirupa 0.55 evra/kg

zaključak



Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da:

- dokazan je pretpostavljeni mehanizam za RIV sa dva aktivna centra (hidratisana površina i čista metalna površina) na elektrodi od Zn i Zn(Hg) ,
- u prisustvu glukoze RIV i RERG se odigravaju paralelno sa zajedničkim stupnjem stvaranja adsorbovanog vodonika
- stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije je heterogena hemijska reakcija.



razvijanjem površine povećava se i gustina struje redukcije glukoze 200 mA cm⁻²

- na osnovu fundamentalnih ispitivanja kinetike RERG projektovan je i izrađen poluautomatski šaržni uređaj za elektrohemijsku redukciju glukoze
- studija izvodljivosti pokazuje da ima ekonomskog opravdanja izrada pogona
- za redukciju glukoze kapaciteta 3500t što su godišnje potrebe naše zemlje.