

ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE ELETROCATALISADORES DE PtSnCu/C

MAGALHÃES, M. M. (IC), GONÇALVES, F. C. (IC), COLMATI, F. (PQ)

Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química

e-mail: monah.quimica@gmail.com

As células a combustível são sistemas eletroquímicos promissores para conversão de energia química em energia elétrica. Esses sistemas funcionam através de reações de oxidação de um combustível, onde o ideal é o etanol e a redução de oxigênio, geralmente do ar atmosférico. Entretanto para a oxidação completa do etanol é necessário romper a ligação C-C e os catalisadores existentes não são capazes de realizar essa quebra. Em vista dessa dificuldade, o objetivo deste trabalho é desenvolver eletrocatalisadores capazes de oxidar o etanol e seus intermediários da reação de oxidação do etanol. Os materiais a base de platina são muito ativos nesta reação, mas não são capazes de romper a ligação C-C, desta forma, este trabalho propõe o uso de metais de transição como o estanho e cobre para a composição do catalisador. Assim, foram preparados eletrocatalisadores de PtSnCu/C por redução química de metais em solução utilizando-se dois métodos de redução. Os materiais preparados contem a proporção atômica (1:1:1) e 20% de metal sobre carbono Vulcan XC72. Estes catalisadores foram avaliados eletroquimicamente por voltametria cíclica na ausência e na presença de diferentes concentrações de etanol e a caracterização física dos materiais foi realizada por difração de raios-X. Os materiais preparados por métodos diferenciados apresentaram resultados distintos, quanto ao tamanho de partícula e quanto à atividade catalítica na oxidação de etanol.

Palavras-chave: célula a combustível, eletro-oxidação de etanol, etanol, DAFC.

Introdução

O consumo indiscriminado de combustíveis fósseis promove inúmeros problemas ambientais, esta situação se agravada pela crescente demanda de energia que acompanha o

crescimento da população mundial, acarretando problemas como a destruição da camada de ozônio e o efeito estufa. Uma conversão mais eficiente de energia, partindo de fontes renováveis ou não, aparece como uma necessidade cada vez mais crescente no mundo moderno¹.

Existe um grande interesse em se desenvolver sistemas de geração de energia menos poluentes e menos nocivos à saúde do homem, tendo em vista o controle da poluição ambiental. Nos grandes centros urbanos, onde circula diariamente um grande número de veículos movidos a combustíveis fósseis, o problema de poluição atmosférica está atingindo níveis alarmantes¹. Busca-se então, fontes energéticas renováveis de baixo impacto ambiental que estejam de acordo com a necessidade da manutenção dos recursos naturais sustentáveis.

Uma das alternativas propostas para solucionar essa problemática é a aplicação de células a combustível (CC) que são capazes de converter energia química em energia elétrica e térmica através de reações eletroquímicas.

Há vários tipos de CC, dentre elas as de membrana trocadora de prótons (PEMFC), que utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, consiste de um anodo, no qual o combustível é oxidado, e um catodo, no qual o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. A circulação de elétrons, no circuito externo do sistema, assim formada, produz trabalho elétrico que é transformado em energia³.

As PEMFC são adequadas para aplicações automotivas uma vez que operam na faixa de temperatura entre 80-90 °C são robustas e apresentam operação flexível. Para o funcionamento adequado deste sistema as reações eletroquímicas são catalisadas⁴ por eletrodos a base de platina suportada em carbono de grande área superficial pelo fato de quanto maior a área superficial, uma maior densidade de corrente é obtida, uma vez que ocorrem reações na superfície do catalisador. Porém a platina, apesar de ser um eletrocatalisador muito ativo, este material é desativado na presença de CO que fica fortemente adsorvido sobre a platina. O CO é procedente da reforma catalítica ou das etapas intermediárias da oxidação do combustível.

A utilização de etanol como combustível nessas células é vantajoso devido à produção deste álcool em larga escala no Brasil e por apresentar contribuição muito baixa para o efeito estufa quando completado o ciclo do CO₂ no ambiente, além do fato de que em sua oxidação completa o etanol produz 12 elétrons enquanto que o metanol produz apenas 6 e o hidrogênio 2, o que permite uma maior corrente elétrica produzida no processo⁷. No entanto, para a oxidação completa do etanol é necessário romper a ligação C-C, para oxidar os intermediários

que são formados durante a reação, tais como o acetaldeído e ácido acético, que são muito estáveis e se não forem oxidados promovem diminuição a eficiência do sistema.

Dessa forma, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam alcoóis direto como combustíveis (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*) vem despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens energéticas e ainda não é necessário estocar e transportar o gás hidrogênio que ocupa um grande volume, uma vez que é pouco compressível⁵.

Neste sentido, muitos estudos estão direcionados para o desenvolvimento de eletrocatalisadores a base de platina e ligas de platina com um metal de transição a fim de obter um maior avanço na reação de oxidação de etanol, catalisadores binários, ternários e quaternários tem sido propostos e estudados, e os resultados apontam que a estes materiais aumentam significativamente a atividade catalítica do catalisador diminuindo o efeito do envenenamento do catalisador por adsorção de CO⁷.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é o estudo de catalisadores ternários composto de platina, estanho e cobre (Pt, Sn, Cu) suportados em carbono, para aplicação na eletrocatalise de oxidação de etanol em solução ácida.

Procedimento Experimental

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de PtSnCu/C foram preparados por redução química de íons metálicos em solução, para a redução dos metais foram utilizados dois métodos de agentes redutores diferentes, o etanol em refluxo, aqui chamado de “redução via refluxo de etanol” e o ácido cítrico, denominado por “redução por refluxo de ácido cítrico”. Todos os materiais foram preparado na proporção atômica dos metais de 1:1:1 e contendo 20% em massa de metal sobre carbono.

Redução via refluxo de etanol

A redução via refluxo de etanol foi baseada no método proposto por Neto⁶. Neste procedimento foi adicionado em um balão de fundo redondo 10,6 mL (5,3 mmol) de solução de H₂PtCl₆.6H₂O (Sigma Aldrich[®]) 0,0005 mol.L⁻¹, 5,3mL (0,053 mmol) de solução de CuCl₂.2H₂O (Vetec[®]) 0,01 mol.L⁻¹, 5,3mL (0,053mmol) de solução de SnCl₂.2H₂O (Vetec[®]) 80 mg de carbono de alta área superficial (Vulcan XC72) e 0,01 mol.L⁻¹ e 63,3mL de etanol (Dinâmica[®]). Esta suspensão que foi colocada em refluxo durante três horas, submetida a um banho termostato com água na temperatura de 21,7°C.

Redução via refluxo de ácido cítrico

Na redução via refluxo de ácido cítrico, foi utilizada como base experimental o procedimento proposto por Silva⁷. Em um béquer foi adicionado 0,167072g (0,87 mmol) de ácido cítrico (Vetec[®]) P.A., 10,6 mL (5,3 mmol) de solução de H₂PtCl₆.H₂O (Sigma Aldrich[®]) 0,0005 mol.L⁻¹, 5,3mL (0,053 mmol) de solução de CuCl₂.2H₂O (Vetec[®]) 0,01 mol.L⁻¹, 5,3mL (0,053mmol) de solução de SnCl₂.2H₂O (Vetec[®]) 0,01 mol.L⁻¹ e 80mg de carbono Vulcan XC72 formando uma suspensão, a mistura foi levada em ultra-som por dez minutos com 36% de frequência, em seguida foi transferida para um balão de fundo redondo e submetida por três horas em refluxo imerso em banho de óleo, sob refrigeração termostatzada com água a 21,7°C.

Em ambos os métodos, após o período de refluxo e resfriamento da suspensão, o material foi filtrado e seco em estufa a 65°C durante uma hora e meia e armazenado para posterior realização dos experimentos.

Caracterização eletroquímica

Para os experimentos eletroquímicos o eletrodo foi preparado utilizando-se uma porção do catalisador previamente preparado e teflon, esta mistura foi macerada e fixada em um suporte de grafite e inserida na célula eletroquímica.

A caracterização eletroquímica dos catalisadores preparados foi realizada em uma célula eletroquímica confeccionada em vidro contendo três eletrodos, o eletrodo de trabalho composto pelo catalisador preparado, como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio, ERH, como contra eletrodo uma rede de platina e como eletrólito foi utilizado uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. Foram realizados experimentos de voltametria cíclica em um intervalo de potencial de 0 até 1,0 V vs. ERH a uma velocidade de varredura de 50mVs⁻¹, na presença e ausência de etanol em variadas concentrações. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente utilizando-se um potenciostato Onmimetra.

Caracterização física

A caracterização física foi realizada por difração de raios-X. Os difratogramas de raios - X dos catalisadores foram obtidos em um equipamento X-Ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-6000; utilizando radiação CuK α , (V=40 KV, I=30 mA) os quais permitiram verificar a cristalinidade e espécies presentes na superfície do sólido analisado. Para tal moldou-se uma

pastilha na placa de vidro com o catalisador sendo submetido a raios – X com difração dos planos sendo estudados nos ângulos de 0 a 2 θ .

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra os dados de difração de raios-X obtido dos materiais preparados, observa-se que os catalisadores apresentam uma estrutura cúbica de face centrada típica da platina. Observa-se também outros dois picos presentes nos difratogramas que não são provenientes da estrutura da platina, os picos em $2\theta = 35^\circ$ e $2\theta = 48^\circ$ que são atribuídos a presença de SnO no material sintetizado e ainda, o pico em a $2\theta = 85^\circ$ pode ser atribuído a presença de CuO.

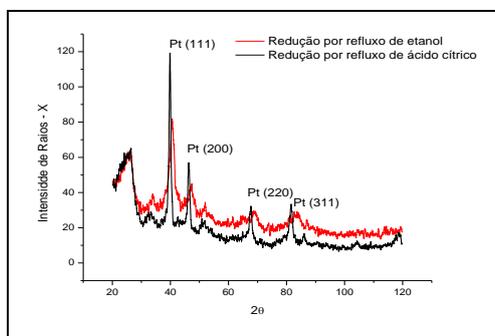


Figura 1: Difratograma de Raios – X dos catalisadores preparados por diferentes métodos.

Utilizando-se o pico 220 em $2\theta = 65^\circ$ e aplicando-se a equação de Scherrer e a lei de Bragg determinou-se os valores de parâmetro de rede e tamanho de cristalito destes materiais, os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Tamanho de partícula e parâmetro de rede dos catalisadores.

Método de redução	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (nm)
Refluxo de Ácido cítrico	4,07	0,3915
Refluxo de Etanol	3,09	0,3867
Pt/C (comercial)	3,0	0,3907

A Figura 2 apresenta os voltamogramas cíclicos, registrados no intervalo de 0,05 a 0,8V vs. ERH, obtidos para o catalisador preparado pelo método de redução com ácido

cítrico, inicialmente o voltamograma foi obtido na ausência de etanol (curva em vermelho) tendo somente o eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) no meio reacional e na presença de diferentes concentrações de etanol no eletrólito. Esta curva mostra efeitos de adsorção e dessorção de hidrogênio e espécies oxigenadas na superfície eletródica, com a adição do etanol este concorre pelo sítio ativo do catalisador, como o etanol tem maior adsorção no sítio ativo, o que acaba sendo adsorvido diminuindo os níveis de corrente em todo o voltamograma devido a adsorção do etanol e este comportamento sugere que não há atividade eletrocatalítica do material para a oxidação de etanol neste intervalo de potenciais.

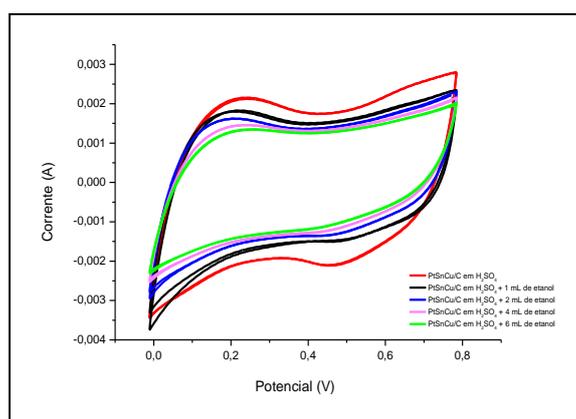


Figura 2: Voltamograma cíclico do catalisador preparado pelo método de redução com ácido cítrico, na presença e ausência de etanol.

Na figura 3 os voltamogramas registrados no intervalo de 0,05 a 0,8V vs. ERH obtidos para o material preparado por refluxo de etanol começou apresentar atividade catalítica em 0,5 V, entretanto novamente observa-se uma diminuição da corrente em relação ao voltamograma registrado na ausência de etanol em solução o que sugere que não há atividade eletrocatalítica do material para a oxidação de etanol neste intervalo de potenciais.

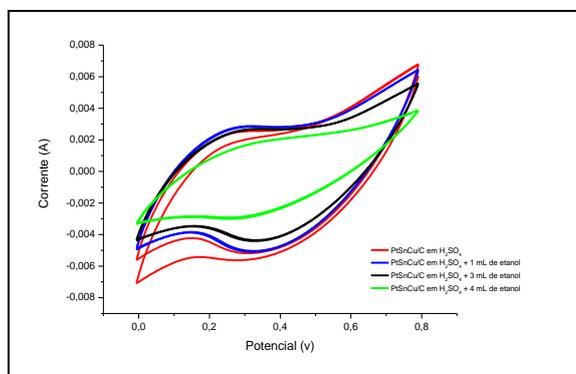


Figura 3: Voltamograma cíclico do catalisador preparado pelo método de redução com etanol, na presença e ausência de etanol.

A fim de observar se o material apresenta atividade catalítica para a oxidação de etanol foram realizados voltametrias cíclicas aumentando a janela de potenciais de 0,8V ate 1,0V vs ERH como mostra a Figura 4. Neste experimento observa-se que há um aumento na corrente de redução, mas não se observa diferença de corrente nas varreduras anódicas. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de óxidos de Sn e de Cu no material que são reduzidos pela varredura catódica e devido à presença destes óxidos na superfície catalítica o material apresenta pouca atividade eletroquímica para oxidação de etanol. Uma possibilidade para aumentar a atividade eletroquímica de oxidação de etanol é preparar catalisadores com menos óxidos na superfície eletródica.

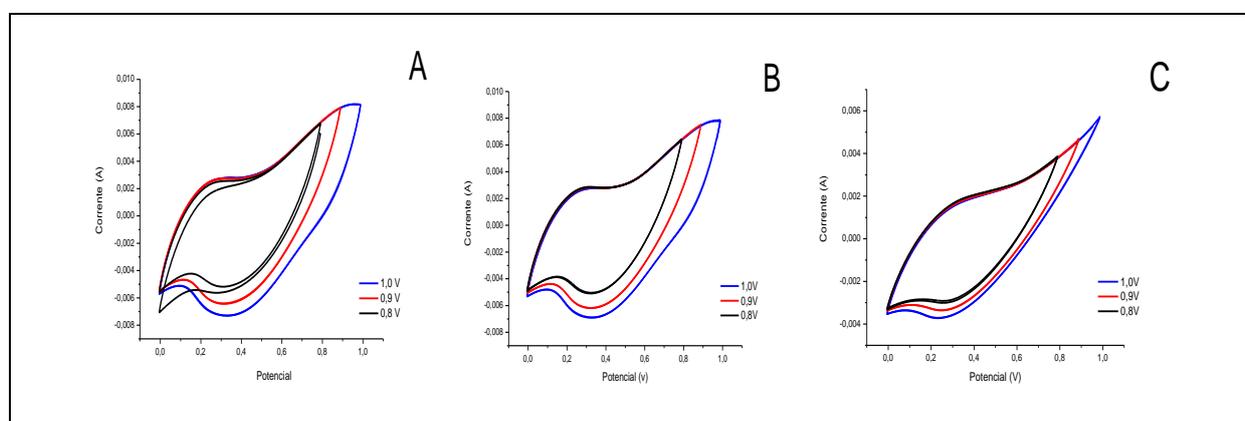


Figura 4: Voltamogramas do catalisador obtido por redução com refluxo de etanol, variando o potencial aplicado. Gráfico A, ausência de etanol, Gráfico B e C adição de 1mL e 4mL respectivamente de etanol.

Conclusão

Os métodos de redução são eficientes para a preparação de eletrocatalisadores uma vez que por difração de raios-X observou-se que o material preparado possui os metais desejados e ainda apresentaram a estrutura fcc típica da platina.

O parâmetro de rede e o tamanho de cristalito obtido dos materiais são próximos aos valores de materiais comerciais.

Os materiais preparados não apresentaram atividade catalítica satisfatória frente a eletro-oxidação do etanol, em vista desses primeiros resultados se torna necessária a otimização dos eletrodos, modificações nas proporções atômicas dos metais constituintes do catalisador e eficiência do método de redução.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (processos 554569/2010-8 e 183559/2010-0).

Referências Bibliográficas

1. Du melle, F.; *The global and urban environment: the need for clean power systems*, J. *Power Sources*, v. 71, p. 7-11, **1998**.
2. Profeti, L.P.R., Profeti, D. e Olivi, P.; *Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO₂ e SnO₂ para a eletro-oxidação de formaldeído e ácido fórmico*. *Eclét. Quím.* v.30 n.1, **2005**.
3. Wendt, H.; Göt, M. e Linard, M. *Tecnologia de células a combustível*. *QN*. v. 23 n.4, **2000**.
4. Santoro, T. A. B.; *Preparação e caracterização de eletrocatalisadores Pt-terras raras/c para células a combustível do tipo PEMFC*. Tese de doutorado – IPEN
5. Brandalise, M.; *Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C para eletro-oxidação direta de etanol em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução via borohidreto de sódio*. Tese de doutorado – IPEN
6. Neto A. O. e Dias R. R. *Eclética*. V. 31 n. 1. **2006**
7. Silva, R. W. R. V.; *Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C via redução química por ácido cítrico para oxidação direta de alcoóis em células a combustível tipo PEM*. Dissertação de mestrado – IPEN.