

ANÁLISES VOLTAMÉTRICAS COM ELETROCATALISADORES A BASE DE Pt PARA A OXIDAÇÃO DE GLICEROL EM MEIO BÁSICO

NATÁLIA FERNANDA IGUAL¹, VANDERLEI SILVA LIMA², FERNANDO SILVA TERUEL³,
ADALGISA RODRIGUES DE ANDRADE⁴

¹ Estudante do curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio, PIVICT, IFSP, Campus Sertãozinho, natalia_igual@hotmail.com

² Mestrando de Química, USP, FFCLRP, vanderlei_qb@hotmail.com

³ Docente de Química, IFSP, Campus Sertãozinho, teruel@ifsp.edu.br

⁴ Doutora em Físico-Química, USP, FFCLRP, ardandra@usp.br
Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.03.02-6 Eletroquímica

Apresentado no
8º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP
06 a 09 de novembro de 2017 - Cubatão-SP, Brasil

RESUMO: Entre os vários tipos de álcoois utilizados como fonte em células combustíveis de álcool direto, o glicerol pode ser eletrocataliticamente convertido em energia através da oxidação de suas três funções álcool. Atualmente, o glicerol é obtido a baixo custo e em larga escala, por ser um subproduto do processo de produção do biodiesel. Ainda, o glicerol pode ser excelente precursor de moléculas de maior valor agregado. Com isso, a produção de energia acoplada com a eletrogeração de produtos de valor agregado é de grande interesse. Muitos eletrocatalisadores contendo platina em suas composições são empregados em ânodos de células combustíveis de álcool direto, no entanto, o alto custo do metal nobre, baixa potência obtida na célula e envenenamento da platina tem dificultado e limitado a aplicação dessa tecnologia. Assim, buscando encontrar as condições para eletrogeração de produtos de valores agregados, a partir da eletro-oxidação do glicerol, eletrocatalisadores comerciais (Pt/C, PtRu/C e PtSn₃/C, da marca E-Tek) foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica, a fim de selecionar o eletrocatalisador com a mais alta atividade para oxidar glicerol em meio básico com baixos sobrepotenciais. Os resultados voltamétricos demonstraram que PtRu/C possui a maior atividade eletrocatalítica para oxidar o glicerol em meio básico.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrocatalise; Glicerol; Voltametria Cíclica.

VOLTAMETRIC ANALYSIS WITH Pt-BASED ELECTROCATALYST FOR THE OXIDATION OF GLYCEROL IN ACIDIC MEAN

ABSTRACT: Among the various types of alcohols used as fuel in direct alcohol fuel cells, glycerol can be electrocatalytically converted into energy through primarily the oxidation of its three alcohol functions. Currently, glycerol is obtained at low cost and on a large scale, once is a by-product of the biodiesel production process. Furthermore, glycerol may be an excellent precursor to higher value-added molecules. With this, the production of energy coupled with the generation of value-added products is of great interest. Many electrocatalysts containing platinum in their compositions are employed in direct alcohol fuel cell anodes, however, the high cost of noble metal, low power obtained in the cell and platinum poisoning has hampered and limited the application of this technology. Thus, in order to find the conditions for the electrogeneration of more valued products, commercial electrocatalysts (Pt/C, PtRu/C and PtSn₃/C, from E-Tek) were electrochemically characterized by cyclic voltammetry to select the electrocatalyst with the highest activity to oxidize

glycerol in basic medium with low overpotentials. The voltammetric results showed that PtRu/C has the highest electrocatalytic activity to oxidize glycerol in basic media

KEYWORDS: Electrocatalysis; Glycerol; Cyclic Voltammetry.

INTRODUÇÃO

Uma célula a combustível realiza a transformação direta da energia química em energia elétrica, a energia química é proveniente da reação de oxidação de um combustível e redução de um oxidante (oxigênio, na maioria das vezes). Essa tecnologia é reconhecida como uma forma limpa de produzir eletricidade com alta eficiência energética em diversas aplicações e, por esse motivo, a busca por novas fontes está promovendo mais pesquisas nas últimas décadas.

O Brasil tem grande destaque no panorama mundial do biodiesel, devido a sua grande diversidade de grãos, dos quais podem ser extraídos óleo vegetal, e sua extensa criação de animais bovinos, que fornecem gordura animal ou sebo. A maior parte da produção de biodiesel, no Brasil, ocorre pelo processo de transesterificação, baseado na reação química entre gordura animal ou óleo vegetal e um álcool, na presença de um catalisador. Posto que dez por cento de glicerol são produzidos como subproduto da síntese de transesterificação, o aumento da produção de biodiesel está produzindo grande excesso de glicerol. Esse excesso deve ser convertido em matérias úteis, logo, o uso direto ou indireto em célula a combustível é uma alternativa interessante (CHANG, 2012).

Nesse sentido, foi analisado o início da oxidação do glicerol e o pico máximo de corrente de Pt/C, PtRu/C, PtSn₃/C, por meio da técnica de voltametria cíclica, a qual consiste em uma análise eletroquímica, obtida facilmente e rapidamente empregando um potenciostato. Nesta análise, varia-se o potencial aplicado em função do tempo e obtém-se, como resposta, os valores da corrente gerada durante a variação dos potenciais (PACHECO, 2013; EWING, 1972).

MATERIAL E MÉTODOS

Os ânodos empregados como eletrocatalisadores foram Pt/C, Pt₃Sn/C e PtRu/C (comerciais da marca E-Tek, com 40 % de metais e 60 % de carbono, sendo a % relativa à massa). A tinta contendo 2,00 mg de um dos eletrocatalisadores foi preparada em um eppendorf com 100,0 µL de solução 95 % isopropanol e 5 % Nafion. Posteriormente, o eppendorf foi submetido à ultrassom por 30 minutos para uma dispersão homogênea. Depositou-se 5,0 µL da tinta eletrocatalítica no eletrodo de carbono vítreo (0,0707 cm²), a secagem da mesma ocorreu na temperatura ambiente.

Foi empregado potenciostato/galvanostato Solartron modelo 1480 Multistat para realizar as análises de voltametria cíclica. O eletrólito de suporte foi NaOH (Merck) 0,10 mol.L⁻¹ e a concentração de glicerol (99 % Sigma-Aldrich) foi mantida constante em 0,50 mol/L⁻¹ para a caracterização dos três eletrocatalisadores. Analisaram-se os voltamogramas a fim de identificar o potencial de início de oxidação do glicerol e o pico máximo de corrente de oxidação. Os valores de potencial de início de oxidação foram obtidos através da primeira derivada da resposta de corrente de oxidação.

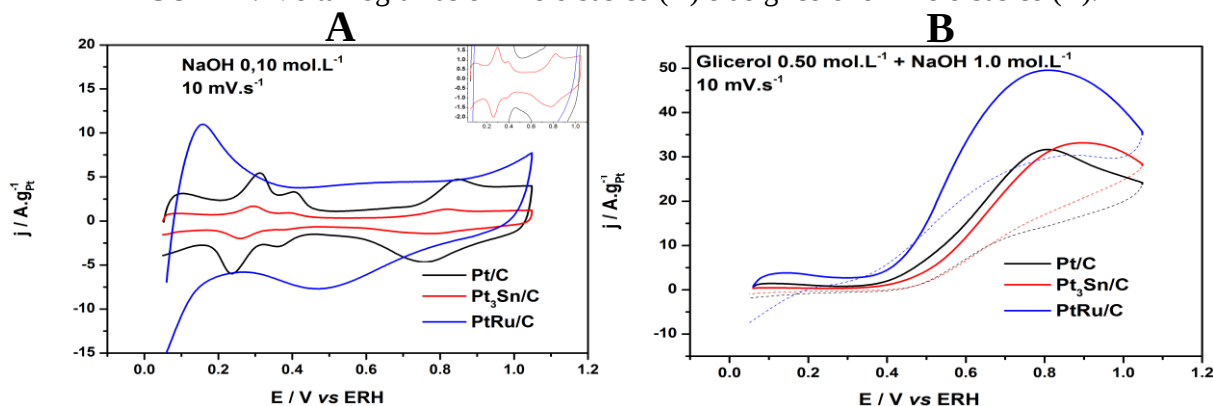
Utilizou-se o software Origin 8.0 para tratar os dados voltamétricos. Os valores de corrente foram normalizados pela massa de platina, utilizada em cada eletrodo de carbono vítreo, fornecendo, assim, valores de densidade de corrente (j) com unidade de ampere por grama de platina (A.g_{Pt}⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio da análise voltamétrica em NaOH (Figura 1.A), verificou-se que o perfil voltamétrico do Pt₃Sn/C é similar ao obtido em Pt/C, com picos de adsorção e dessorção de hidrogênio entre 0,1-0,5 V vs ERH, formação de óxidos de platina acima de 0,7 V vs ERH e baixa corrente capacitiva. No entanto, a resposta da corrente é maior em Pt/C, demonstrando que a presença do Sn diminui a quantidade de sítios catalíticos da Pt. No caso do PtRu/C, obteve-se uma variação significativa no perfil voltamétrico, demonstrando a propriedade do Ru de formar óxidos em potenciais baixos.

Na Figura 1.B, a presença do glicerol suprimiu o perfil voltamétrico esperado para cada um dos electrocatalisadores em NaOH e obteve-se drástico aumento das respostas de corrente ao oxidar o glicerol.

FIGURA 1. Voltamogramas em meio básico (A) e do glicerol em meio básico (B).



Os valores de potencial de início de oxidação (Eonset) e pico máximo de corrente (I_p) estão contidos na Tabela 1. Os dados apresentam a seguinte ordem de reatividade: $PtRu/C > Pt/C > Pt_3Sn/C$. Já os valores de corrente apresentam uma variação mais significativa: PtRu/C com o maior I_p , seguido por Pt/C e, por último, Pt_3Sn/C .

Tabela 1: Parâmetros de Eonset e I_p do processo de oxidação do glicerol.

Composição	Eonset (V vs ERH)	I_p ($A.g_{Pt}^{-1}$)
Pt/C	0,35	35,6
Pt_3Sn/C	0,35	33,3
PtRu/C	0,35	49,5

CONCLUSÕES

O electrocatalisador PtRu/C obteve a maior atividade electrocatalítica para oxidar glicerol em baixos sobrepotenciais. Tal resultado tende a auxiliar outras pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Electrocatálise e Electroquímica Ambiental de Ribeirão Preto (LEEARP-USP) e beneficiar o setor industrial que emprega processos consorciados com foco na produção de energia e, paralelamente, geração de produtos com alto valor agregado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, ao IFSP (Câmpus Sertãozinho) pelo projeto PIVICT e ao Laboratório de Electrocatálise e Electroquímica Ambiental de Ribeirão Preto (LEEARP-USP), por conceder toda a infraestrutura básica para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- CHANG, A. C. C.; LIN, W. H.; LIN, K. H.; HSIAO, C. H.; CHEN, H. H.; CHANG, H. F. "Reforming of glycerol for producing hydrogen in a Pd/Ag membrane reactor". *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 37, ed. 17, p. 13110-7, 2012.
- PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (4), 516-537. Data de publicação na Web: 12 de agosto de 2013.