



EFEITO DA TEMPERATURA NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ETANOL EM MEIO ÁCIDO

Mychelli Andrade Santos¹; Franz Edwin López Suárez²; Katlin Ivon Barrios Eguiluz²;
Giancarlo Richard Salazar-Banda²

¹ Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia, Instituto de Tecnologia e Pesquisa / Universidade Tiradentes, mychelliandrade@email.com

² Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia, Instituto de Tecnologia e Pesquisa / Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, gianrsb@gmail.com

RESUMO

As principais fontes de energia são os combustíveis fósseis. Estes combustíveis não são renováveis, e são responsáveis por fenômenos como o efeito estufa. As células a combustível são consideradas uma fonte de conversão de energia limpa e eficiente que podem usar um combustível gerado de fontes renováveis, como o etanol. Nas células a combustível de etanol direto o uso de nanopartículas bimetálicas é uma alternativa promissora à Pt pura. Catalisadores binários contendo Pt–Sn suportados sob carbono têm sido descritos como os mais eficientes para a oxidação eletroquímica de etanol, quando são comparados com outros catalisadores binários. Em temperaturas altas, a oxidação do etanol está associada com o incremento no número de sítios ativos disponíveis para a oxidação. Assim, foram sintetizados pelo método de deposição, usando como agente redutor o ácido fórmico, os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C. Esses catalisadores foram submetidos à caracterização eletroquímica e apresentaram uma diminuição dos picos de adsorção e dessorção de hidrogênio com o aumento da temperatura. Por outro lado percebeu-se que quando há um aumento da temperatura os eletrocatalisadores apresentam um pico elevado na formação dos óxidos, e um pico bem definido na redução dos mesmos. O eletrocatalisador Pt₂Sn/C, mostrou-se mais eficiente nas reações de oxidação do etanol sobre efeito da temperatura e apresentou altas densidades de corrente.

Palavras-chave: Eletrocatalisadores, oxidação, temperatura.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda de energia e o alto índice de poluição provocado pelo uso de combustíveis fósseis, principalmente em veículos automotores, desperta a atenção da comunidade científica para a busca de novas fontes de energia. Assim, várias pesquisas têm sido dedicadas ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais com potencial emprego em tecnologias voltadas à expansão da geração alternativa de energia, como por exemplo,

as células a combustível (SASAKI *et al.*, 2009).

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química armazenada em um combustível como hidrogênio, ou álcoois, em energia elétrica. Já se encontram no mercado células a combustível com eficiência elétrica de 40% e eficiência total (elétrica + térmica) superior a 85%, aproveitando-se, também, o calor gerado pela própria célula (co-geração) (ANDÚJAR e SEGURA, 2009).



O etanol mostra-se mais atrativo para aplicações em células a combustível quando comparado com o metanol, devido a que o etanol é menos tóxico e pode ser produzido em grande escala a partir da biomassa, além de apresentar uma maior densidade de massa energética do que o metanol (8 kWh kg^{-1} versus 6.1 kWh kg^{-1}) (VIGIER *et al.*, 2004). Neste sentido, o uso de bioetanol como combustível para este tipo de dispositivo não mudaria o equilíbrio natural do dióxido de carbono na atmosfera, em contraste ao que acontece durante o uso de combustíveis fósseis.

Os catalisadores de platina são vastamente utilizados como electrocatalisadores nas células a combustível, porém a platina pura, além de agregar alto valor comercial, não possui efeitos satisfatórios devido ao seu envenenamento por espécies adsorvidas produzidas da adsorção dissociativa do álcool, inibindo os sítios ativos. Tais problemas foram sanados com a adição de outros metais agindo como um co-catalisador (ANTOLINI e GONZALEZ, 2011).

Nanopartículas bimetálicas de PtSn têm importantes aplicações em uma variedade de processos catalíticos heterogêneos (MEUNIER, 2008). Além disso, mostra-se como um dos melhores materiais catalíticos para reformar as reações electroquímicas (WANG *et al.*, 2012). Catalisadores binários contendo PtSn suportados sob carbono tem sido descritos como os mais eficientes para a oxidação electroquímica de etanol, quando são comparados com outros catalisadores binários (ZHOU *et al.*, 2003). O desenvolvimento dos catalisadores de platina e estanho nas células de combustível depende fortemente dos métodos de preparação e da quantidade de estanho presente no catalisador, assim como, dos parâmetros de operação (ANTOLINI e GONZALEZ, 2011).

Zhou e colaboradores (2005) investigaram o efeito da quantidade de

estanho nos catalisadores Pt–Sn sobre o desempenho de operação de uma célula a combustível em diferentes temperaturas. Eles descobriram que os melhores catalisadores que operam às temperaturas de 60 até 90 °C foram os catalisadores que contêm Pt:Sn na relação de 3:1 e 2:1.

Portanto, o presente trabalho busca desenvolver electrocatalisadores nanoestruturados sintetizados por um método de deposição, usando o agente redutor ácido fórmico (HCOOH), suportado em carbono Vulcan XC 72, buscando estudar e estabelecer o efeito da temperatura na oxidação electroquímica do etanol assim como a relação entre a estrutura dos metais e os passos de controle da reação.

2. METODOLOGIA

O suporte de carbono utilizado foi o carbono negro Vulcan[®] XC-72 (Cabot) com uma área BET de $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os catalisadores utilizados foram 20% em massa dos metais ($\text{Pt}_x + \text{Sn}_y$) no carbono com uma razão molar nominal (Pt:Sn) de $x:y = 1:1, 2:1$. O catalisador comercial Pt/C (E-Tek) foi utilizado como uma referência. Os catalisadores foram preparados por um processo de deposição utilizando ácido fórmico como agente de redução (COLMATI *et al.*, 2007).

O suporte de carbono foi adicionado a uma solução de ácido fórmico 2 M e aqueceu-se a 85 °C. Soluções de $\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram lentamente adicionados à suspensão de carbono, e a pasta foi mantida a 85 °C durante 6 horas. A suspensão foi deixada para resfriar até à temperatura ambiente, e o pó foi recuperado por filtração, foi lavado com água ultrapura até que não pudessem ser detectados íons cloreto, e secou-se a 60 °C. Todos os produtos químicos eram analiticamente puros e usados tal como recebidos (Sigma Aldrich, pureza > 98%).



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização eletroquímica e oxidação de etanol.

A seguir apresenta-se um estudo comparativo do comportamento eletroquímico, assim como das propriedades electrocatalíticas dos catalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C, avaliados frente à reação de oxidação de etanol pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

3.1.1 Voltametria cíclica

Inicialmente, na caracterização eletroquímica, foram realizados experimentos para a obtenção dos perfis voltamétricos dos electrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C preparados por método de deposição com o objetivo de realizar uma comparação das suas propriedades eletroquímicas. Assim, as Figuras 1, 2 e 3 representam os perfis voltamétricos dos catalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C, realizados em eletrólito suporte 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ registrado nas seguintes temperaturas: 30, 40 e 50 °C.

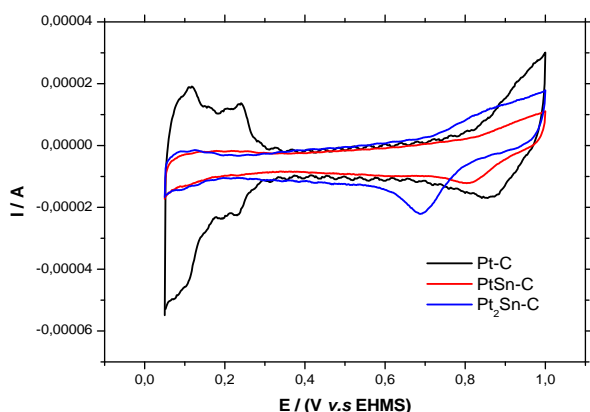


Figura 1: Perfis voltamétricos dos electrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a 30 °C.

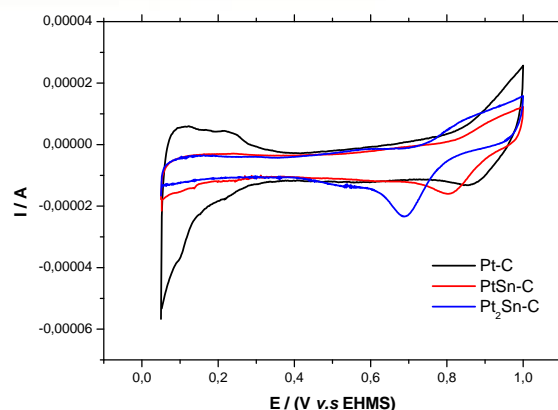


Figura 2: Perfis voltamétricos dos electrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a 40 °C.

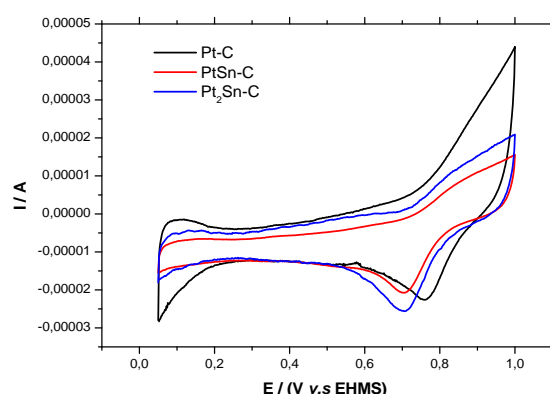


Figura 3: Perfis voltamétricos dos electrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a 50 °C.

Pode-se observar nas Figuras 1, 2 e 3 que os perfis voltamétricos dos catalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C, apresentaram uma diminuição dos picos de adsorção e desorção de hidrogênio com o aumento da temperatura. Por outro lado percebeu-se que quando há um aumento da temperatura os electrocatalisadores apresentam um pico elevado na formação dos óxidos, e um pico bem definido na redução dos mesmos. Esse fato ocorre devido ao efeito que a temperatura provoca nos electrocatalisadores, acelerando os processos de oxidação/redução, dos óxidos da Pt tornando-os mais visíveis.



Adicionalmente, as Figuras 4, 5 e 6 mostram o comportamento electrocatalítico dos catalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C, obtido em eletrólito suporte 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de CH₃CH₂OH, e registrados nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

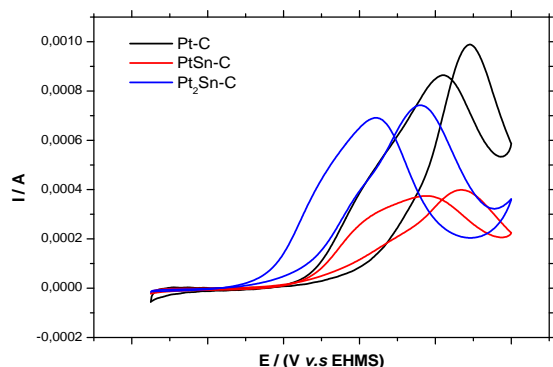


Figura 4: Voltametria cíclica realizada nos electrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de CH₃CH₂OH registrado na temperatura de 30 °C.

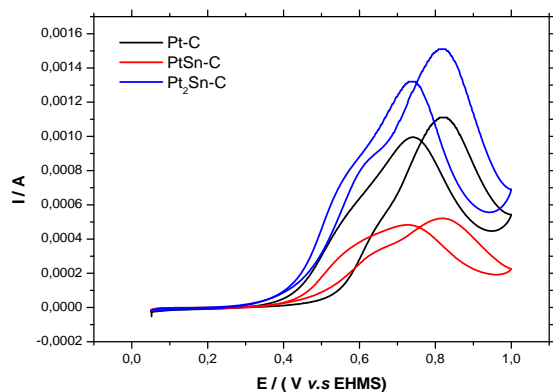


Figura 5: Voltametria cíclica realizada nos electrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de CH₃CH₂OH registrado na temperatura de 40 °C.

Analisando-se os perfis voltamétricos nas Figuras 4, 5 e 6, observa-se que o processo da reação de oxidação do etanol para os electrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C apresentaram picos definidos de oxidação de etanol nas varreduras anódica e catódica. Pode-se observar na Figura 4 um deslocamento para valores menos positivos do potencial de início de

oxidação de etanol comparados com a Pt, que ocorre em 0,38 V, 0,50 V e 0,52 V para os electrocatalisadores Pt₂Sn/C, PtSn/C e Pt/C, respectivamente.

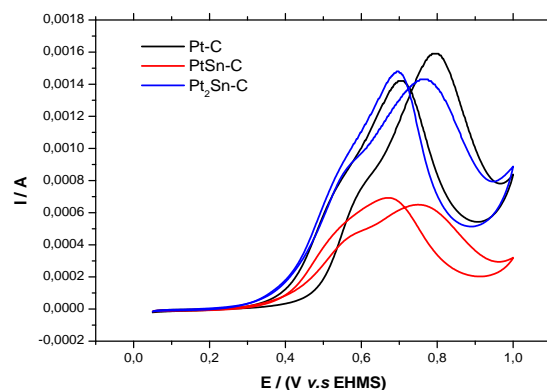


Figura 6: Voltametria cíclica realizada nos electrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de CH₃CH₂OH registrado na temperatura de 50 °C.

Na Figura 5, a oxidação também ocorreu em menores potenciais comparados com a Pt, que ocorre em 0,37 V, 0,47 V e 0,52 V para os electrocatalisadores Pt₂Sn/C, PtSn/C e Pt/C, respectivamente. Na Figura 6 a oxidação também ocorreu em menores potenciais comparados com a Pt, que ocorre em 0,35 V, 0,43 V e 0,46 V para os electrocatalisadores Pt₂Sn/C, PtSn/C e Pt/C, respectivamente. Fato esse que sugere uma menor energia necessária para a oxidação do combustível. Em temperaturas elevadas, a reação de oxidação do etanol ocorreu com mais facilidade devido ao favorecimento da cinética da reação.

A Figura 7 apresenta uma comparação dos voltamogramas cíclicos para oxidação do etanol sobre o catalisador Pt₂Sn/C registrado nas seguintes temperaturas 30, 40 e 50 °C.

Pode-se observar na Figura 7 que o electrocatalisador Pt₂Sn/C a 50 °C mostrou-se mais eficiente quando comparado às outras temperaturas, pois o potencial de início da oxidação diminui



com o aumento da temperatura, entre 0,38 V, 0,37 V e 0,35 V para as temperaturas, 30, 40 e 50 °C, respectivamente. O aumento na corrente observado nos voltamogramas apresentados na Figura 7, provenientes da oxidação do etanol com o aumento da temperatura, pode ser atribuído ao aumento no número de sítios livres da Pt, devido à redução do recobrimento por CO_{ads} , isto é, a redução do potencial de oxidação do principal intermediário na superfície do eletrodo. Pesquisas mostraram a dependência da temperatura na oxidação do CO_{ads} na superfície da Pt em meio ácido. Puderam observar que o aumento da temperatura resulta numa redução do potencial da oxidação do monóxido de carbono adsorvido, assim como a redução do recobrimento da superfície, causado pela dessorção termal (HERRERO e FELIU, 2000; HERRERO *et al.*, 2004; BEHM e JUSYS, 2006). Portanto, a temperatura facilita a oxidação das espécies de CO_{ads} na superfície da Pt, aumentando o número de sítios livres da Pt, favorecendo a oxidação do etanol via CO_2 e tendo com resultado um aumento na eficiência da reação.

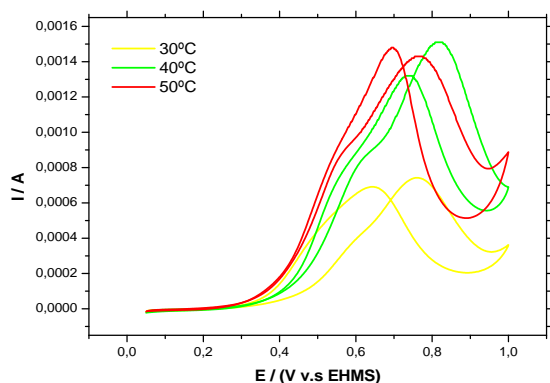


Figura 7: Perfis voltamétricos para o eletrocatalisador $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$ em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ registrado nas temperaturas 30, 40 e 50 °C.

3.1.2 Cronoamperometria

Uma forma de se estimar a atividade eletrocatalítica de um material é monitorar

a corrente em função do tempo, usando cronoamperometria, através desta técnica é possível observar como é o decaimento da corrente em função do tempo, assim como a estabilidade do catalisador. No presente caso, a atividade eletrocatalítica dos catalisadores dispersos foi estudada por cronoamperometria, onde se aplicou um potencial de 0,6 V vs. EHMS. Os resultados com a técnica de cronoamperometria foram obtidos em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, durante 600 segundos, conforme mostram as Figuras 8, 9 e 10.

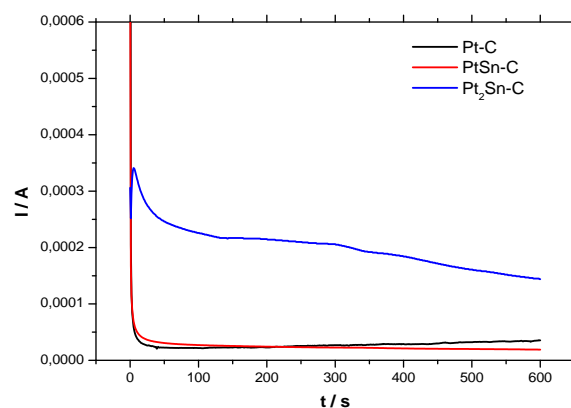


Figura 8: Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C , PtSn/C e $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$, em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol registrado na temperatura de 30 °C. Eletrodos polarizados a 0,6 V.

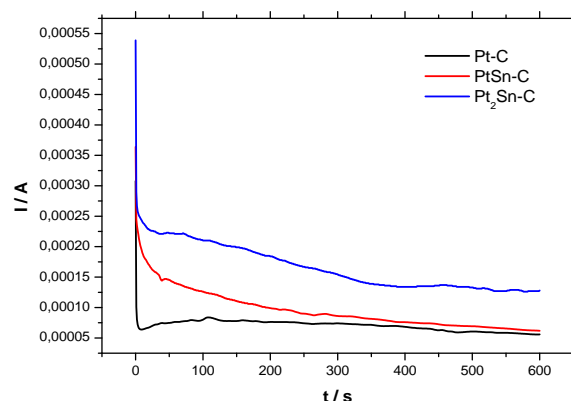


Figura 9: Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C , PtSn/C e $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{C}$, em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol registrado na temperatura de 40 °C. Eletrodos polarizados a 0,6 V.

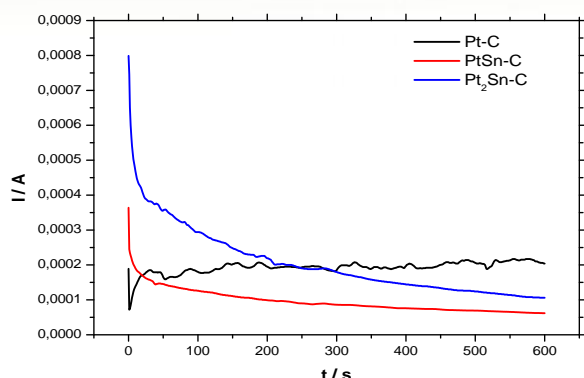


Figura 10: Cronoamperogramas obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C, em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,5 mol L⁻¹ de etanol registrado na temperatura de 50 °C. Eletrodos polarizados a 0,6 V.

Nas Figuras 8, 9 e 10 uma diminuição da corrente com o tempo é observada para todas as amostras. Logo após a aplicação do potencial, a corrente decresce rapidamente devido ao carregamento da dupla camada e a outros processos na superfície do eletrodo. Os valores de corrente estacionária ao fim de 600 s, para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C polarizado em 0,6 V vs. EHMS a 30 °C foram: $i_{eq} = 3,56 \times 10^{-5}$ A, $i_{eq} = 2,19 \times 10^{-5}$ A e $i_{eq} = 1,46 \times 10^{-4}$ A, respectivamente. Os valores das correntes para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C a 40 °C foram: $i_{eq} = 5,66 \times 10^{-5}$ A, $i_{eq} = 6,29 \times 10^{-5}$ A e $i_{eq} = 1,29 \times 10^{-4}$ A, respectivamente. Os valores das correntes para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C e Pt₂Sn/C a 50 °C foram: $i_{eq} = 1,97 \times 10^{-4}$ A, $i_{eq} = 6,7 \times 10^{-5}$ A e $j_{eq} = 1,15 \times 10^{-4}$ A, respectivamente.

4. CONCLUSÕES

Os catalisadores desenvolvidos neste trabalho obtiveram atividade eletrocatalítica satisfatória para a oxidação de etanol em meio ácido sobre o efeito da temperatura. O catalisador Pt₂Sn/C mostrou-se mais eficiente para oxidação do etanol nos experimentos

voltamétricos, apresentando baixos potenciais para a ativação do etanol, em torno de 0,38 V, 0,37 V e 0,35 V para as temperaturas, 30, 40 e 50 °C, respectivamente, quando comparado aos demais. A metodologia proposta para a síntese dos nanomateriais PtSn/C mostrou-se eficiente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDÚJAR, J. AND SEGURA, F. **Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13(9): p. 2309–2322, 2009.
- ANTOLINI, E. AND GONZALEZ, E.R. **Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium.** Catalysis Today, 160(1): p. 28–38, 2011.
- BEHM, R.J.; JUSYS, Z. **The potencial of model studies for the understanding of catalyst poisoning and temperarute effects in polymer electrolyte fuel cell reactions.** Journal of Power Sources, v. 154, p. 327–342, 2006.
- COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. **Ethanol Oxidation on Carbon Supported Pt-Sn Electrocatalysts Prepared by Reduction with Formic Acid.** Journal Of The Electrochemical Society, v. 154, p. B39-B47, 2007.
- HERRERO, E.; ÁLVAREZ, B.; FELIU, J. M.; BLAIS, B.; RADOVIC-HRAPOVIC, Z.; JERKIEWICZ, G. **Temperature dependence of the CO_{ads} oxidation process on Pt (111), Pt (100) and Pt (110) electrodes.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 567, p. 139–149, 2004.
- HERRERO, E.; FELIU, J.M. **Temperature dependence of the CO chemisorption and its oxidative desorption on the Pt (111) eletrode.** Langmuir, v. 16, p. 4779–4783, 2000.



MEUNIER, F.C. ***Bridging the gap between surface science and industrial catalysis.*** ACS Nano v. 2, p. 2441-4, 2008.

SASAKI, K.; SHAO, M.H.; ADZIC, R.R. In: BUCHI, F.N.; INABA, M.; SCHMIDT, J. (Org.). ***Proton Exchange Membrane Fuel Cell Durability.*** New York: Springer, p. 7-28, 2009.

VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; PERRARD, A.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. ***Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell.*** Journal of Applied Electrochemistry, 34(4): p. 439–446, 2004.

ZHOU, WJ.; CANÇÃO, SQ.; LI, WZ.; SUN, GQ.; XIM, Q. ***Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells.*** Applied Catalysis B: Environmental, 46(2): p. 273–285, 2003.

ZHOU, WJ.; CANÇÃO, SQ.; ZHOU, ZH.; LI, WZ.; SUN, GQ.; XIM, Q. ***Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance.*** Journal of Power Sources, 140(1): p. 50–58, 2005.

WANG, X.; ALTMANN, L.; STOVER, J.; ZIELASEK, V.; BAUMER, M.; AL-SHAMERY, K.; BORCHERT, H.; PARISI, J.; KOLNY-OLEZIA, J. ***Pt/Sn Intermetallic, Core/Shell and Alloy Nanoparticles: Colloidal Synthesis and Structural Control.*** Chemistry of Materials, 25(8): p. 1400–1407, 2012.