

Eletooxidação de etanol sobre eletrocatalisadores Pt/C, PtRh/C, Pt₂Rh/C e Pt₃Rh/C preparados pelo método de redução por álcool

Paulo Batalha Gonçalves^{1*}(PG), Henrique Augusto Rodrigues Ferreira¹ (PG), Jaldyr de Jesus Gomes Varela Jr. (PG), Antonio Gouveia de Souza² e Auro Atsushi Tanaka¹ (PQ)

* batalha_32000@yahoo.com.br

¹ Universidade Federal do Maranhão- CCET, Avenida dos Portugueses s/ n – Bacanga, 65085-580 São Luís (MA).

² Universidade Federal da Paraíba – CCEN, Caixa Postal 5093, 58051-970, João Pessoa (PB).

Palavras Chave: etanol, platina, platina-ródio, .

Introdução

A platina é um conhecido catalisador para a dissociação e adsorção de pequenas moléculas orgânicas, incluindo o etanol. Entretanto, a atividade catalítica para a oxidação completa de etanol em soluções aquosas é limitada pela energia requerida para a quebra da ligação C-C. Outro grande problema está associado com o fato da oxidação de etanol sobre o eletrodo de platina processar-se com a formação de CO adsorvido, um intermediário que ocasiona o envenenamento do catalisador. Assim sendo, catalisadores binários a base de platina e outros metais de transição, como o ródio, têm sido usados com a finalidade de facilitar a quebra da ligação C-C e a oxidação do acetaldeído, outro subproduto da oxidação a CO₂. Dessa forma, este trabalho apresenta um estudo da influência da composição relativa de catalisadores PtRh, preparados sobre o carbono Vulcan XC-72 pelo método de redução por álcool, para um melhor desempenho na oxidação do etanol em soluções aquosas ácidas.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores estudados Pt/C, PtRh/C, Pt₂Rh/C e Pt₃Rh/C apresentaram perfis característicos da platina policristalina de empacotamento cúbico de face centrada (cfc). O aumento da quantidade de ródio nos catalisadores provocou um deslocamento dos picos para ângulos maiores, indicando a formação de ligas. As imagens representativas do padrão morfológico e os histogramas da distribuição numérica relativa do tamanho das partículas foram obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e mostraram elevada dispersão das partículas e uma distribuição estreita do tamanho de partículas, com valores médios da ordem de 3 nm.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores em soluções H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ mostraram que o pico característico do ródio desaparece à medida que sua quantidade no catalisador diminui. Curvas de polarização de estado estacionário da reação de eletrooxidação do etanol foram construídas a partir de

experimentos de cronoamperometria e são apresentadas na Figura 1. Uma análise destes dados mostra que a oxidação em potenciais abaixo de 0,4 V é bloqueada por possíveis intermediários adsorvidos, como o CO e resíduos hidrocarbônicos. Além disso, a reação só ocorre efetivamente em potenciais acima de 0,5 V, região na qual os eletrocatalisadores Pt₃Rh/C, Pt₂Rh/C e PtRh/C apresentaram valores de correntes maiores que o catalisador Pt/C; mostrando que a adição do ródio à platina provoca um aumento da velocidade da reação. Finalmente, o catalisador que apresentou maiores densidades de corrente na faixa de potencial de interesse tecnológico foi o PtRh/C.

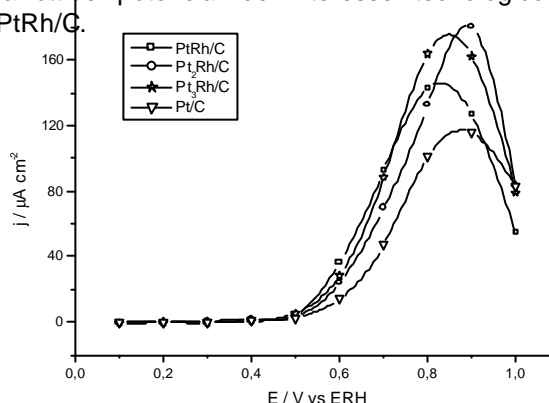


Figura 1: Curvas de polarização de estado estacionário para a eletrooxidação de etanol sobre Pt/C, Pt₃Rh/C, Pt₂Rh/C e PtRh/C em soluções aquosas H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ saturadas com N₂.

Conclusões

Em região de potenciais acima de 0,5 V vs. ERH, os eletrodos bimetálicos PtRh/C em soluções aquosas ácidas apresentaram valores de correntes de oxidação de etanol maiores que o eletrodo Pt/C, mostrando que a adição do ródio à platina provoca um aumento da velocidade da reação. O eletrodo PtRh/C foi o que apresentou maiores densidades de corrente na faixa de potenciais de interesse tecnológico.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

FINEP, CNPq e FAPEMA.