

Reação de Oxidação da Mistura de Pequenas Moléculas Orgânicas (Metanol e Etanol) Utilizando PtCeO₂/C (3:1)

Adriane E. A. Flausino¹ (IC)*, Rodrigo F. B. de Souza¹ (PG), Júlio C. M. da Silva¹ (PG), Marcelo L. Calegari² (PQ), Érico T. Neto¹ (PQ), Mauro C. dos Santos¹ (PQ)

¹LEMN – Centro de Ciências Naturais e Humanas - Universidade Federal do ABC, Santo André, SP.

² GMEME – DFQ – Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

*adriane.flausino@ufabc.edu.br

Palavras Chave: Eletrocatalisador de PtCeO₂/C, metanol, etanol, materiais nanoestruturados, precursores poliméricos.

Introdução

Atualmente é preciso otimizar o desempenho das células à combustível. Desta maneira, novos eletrocatalisadores são necessários. A incorporação de metais auxiliares como o Ce à Pt¹ nos eletrocatalisadores é uma alternativa para geração de espécies oxigenadas a baixos sobrepotenciais (em Ce) necessárias para a oxidação dos intermediários das reações adsorvidos sobre a Pt.

O metanol e etanol são combustíveis muito reportados na literatura². A combinação da oxidação de uma mistura de ambos, pode ativar mecanismos de reações diferentes e minimizar a formação de intermediários fortemente adsorvidos. Uma outra possibilidade é a menor formação de ácido acético. Desta maneira, estudou-se a oxidação de uma mistura com várias frações molares de etanol em metanol.

Resultados e Discussão

O eletrocatalisador Pt₃Ce₁/C foi preparado pelo método dos precursores poliméricos³, com carga 20 % metal, suportados em Carbono Vulcan XC -72 O tamanho médio de cristalito foi de 7 nm para a Pt e 3 nm para o Ce. A proporção em massa obtida por energia dispersiva de raios-X foi de 70% para a Pt e 30% para o Ce. A composição de 100 % de etanol em metanol apresentou o menor potencial de início de oxidação (0,18 V).

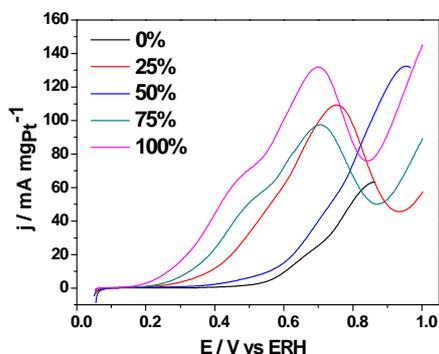


Figura 1. Perfil voltamétrico de oxidação eletroquímica da mistura dos álcoois com Pt₃Ce₁/C em 0,5 mol L⁻¹ de HClO₄ + álcool 1,0 mol L⁻¹. % referente à fração molar de Etanol em Metanol. Velocidade de varredura = 0,01 V s⁻¹, T = 25° C.

Considerando a faixa de potenciais viáveis para aplicações em células à combustível (0,3 V a 0,6 V), a mistura de melhor desempenho eletrocatalítico em 0,5 V foi a de 50% etanol em 50% metanol, apresentando densidade de corrente aproximada de 40 mA mg⁻¹ Pt, figura 2. Embora a baixos sobrepotenciais a maior densidade de corrente para a oxidação é observada em 100 % de etanol em metanol.

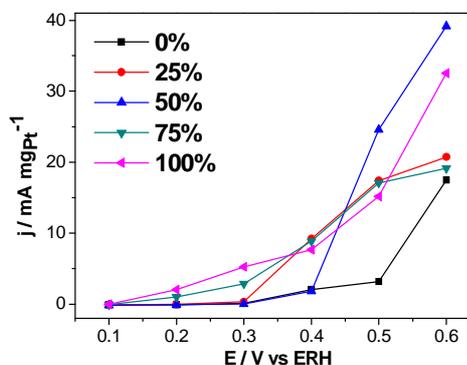


Figura 2. Curvas de polarização da oxidação eletroquímica de (álcool 1,0 mol L⁻¹ (metanol + etanol) + solução 0,5 mol L⁻¹ de HClO₄) com eletrocatalisadores Pt₃Ce₁/C. % referente à fração molar de Etanol em Metanol. T = 25° C.

Conclusões

A oxidação da mistura de álcoois provavelmente, devido a um efeito sinérgico faz com que as densidades de corrente sejam elevadas entre 0,5 e 0,6 V em comparação com os álcoois em separado. A composição de 50% etanol e 50% metanol, apresentou o melhor desempenho durante a oxidação entre 0,5 V e 0,6 V.

Agradecimentos

Bolsa FAPESP (08/57288-8), UFABC, FAPESP (05/59992-6), CAPES, CNPq.

¹ Xu, C.; Zeng, R.; Shen, P. K.; Wei, Z. *Electrochim. Acta.* **2005**, *51*, 1031.

² Spinacé, E.V.; Neto, A.O.; Linardi M. J. *Power Sources* **2004**, *129*, 121.

³ Freitas, R. G.; Marchesi, L. F. Q. P.; Oliveira, R.T.S.; Mattos-Costa, F. I.; Pereira, E.C.; Bulhões, L.O.S.; Santos, M. C. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 373.