

Oxidação Eletroquímica de Etanol Sobre Submonocamadas de Bi Eletrodepositadas sobre Eletrodos de Pt

Marcela Porte de Castro (IC)^{1*}, Eveline C. Batista (IC)¹, Mauro C. dos Santos (PQ)², Renato Garcia Freitas (PG)³, Robson T. Soares de Oliveira (PQ)¹

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Rod. MGT367, 5000, CEP. 39100-000, Diamantina/MG.

²Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, CEP. 09210-170, Santo André/SP.

³Universidade Federal de São Carlos – Rod. Washington Luis, 235, São Carlos - SP.

*celacastro_mpc@hotmail.com

Palavras Chave: Eletrooxidação de Etanol, Bismuto, Células a combustível

Introdução

Existem diversos tipos de células a combustível, cada qual com aplicações que vão desde geração de energia em espaçonaves até em veículos automotores. Entretanto, a utilização direta de hidrogênio nas células a combustível apresenta algumas desvantagens como a necessidade de cuidados especiais, de manuseio e armazenamento. Desta forma, o metanol e etanol têm despertado a atenção de muitos pesquisadores, pois suas oxidações envolvem a transferência de elétrons e os produtos formados não são poluentes e não apresentam problemas relacionados ao armazenamento e manuseio [1]. Um dos obstáculos encontrados para a utilização destes alcoóis como combustíveis é a necessidade de se empregar eletrodos constituídos por metais nobres, principalmente platina. Outra dificuldade encontrada é que estes eletrodos vão perdendo gradativamente sua atividade devido à adsorção de espécies intermediárias formadas durante a oxidação dos alcoóis. Deste modo, neste trabalho o Bi foi eletrodepositado sobre Pt meio de ácido perclórico (0,1 M), onde grau de recobrimento da Pt foi variado. Posteriormente, a oxidação eletroquímica do etanol foi investigada para os diferentes graus de recobrimento do eletrodo de Pt usando voltametria cíclica e cronoamperometria.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi realizada a eletrodeposição de Bi sobre eletrodos de Pt policristalina a partir de uma solução $5,0 \times 10^{-5}$ M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em meio de HClO_4 0,1M. A eletrodeposição de Bi sobre Pt se encontra bem descrita na literatura [2]. Deste modo, o grau de recobrimento de Bi sobre Pt foi variado em função do tempo de deposição em 0,05 V (vs. EHMS). A Figura 1a apresenta o perfil voltamétrico do eletrodo de Pt em função do tempo de deposição de Bi. A deposição de Bi sobre o eletrodo de Pt já se encontra bem descrita na literatura³. Os tempos de deposição variaram de 1 a 100 s, permitindo alcançar recobrimentos entre 0,34 até 0,90. Neste sentido, a oxidação eletroquímica de etanol (0,5 M) em meio de HClO_4 (0,1M) foi investida em função do grau de recobrimento do eletrodo de Pt por Bi, como mostrado na Figura 1b. Pode-se observar que, os melhores resultados para a oxidação eletroquímica de etanol foram obtidos para recobrimentos com Bi de 0,34 e 0,58. Também há um deslocamento no

início da reação de oxidação para valores mais negativos, em menores recobrimentos de Bi quando comparados com Pt. Experimentos de impedância eletroquímica mostraram que o eletrodo com recobrimento de 0,34 apresentou menor resistência de transferência de carga (Figura 2), que está de acordo com os experimentos voltamétricos e cronoamperométricos.

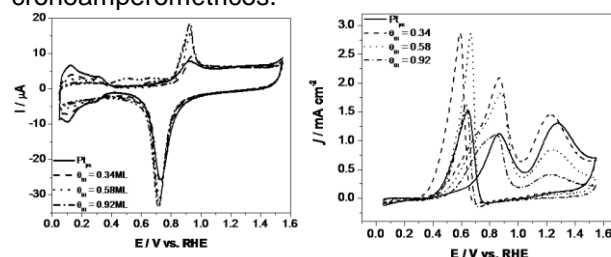


Figura 1 - (a) Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt em função do tempo de deposição de Bi em 0,05 V (vs. EHMS). Velocidade de varredura 0,1 V/s. (b) Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de etanol 0,5M em meio de HClO_4 0,1M (vs. EHMS) sobre o eletrodo de Pt em função do grau de recobrimento de Bi. Velocidade de varredura 0,1 V/s.

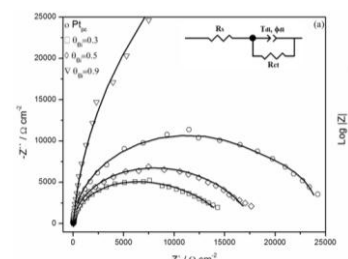


Figura 2 – Diagrama de Nyquist para eletrooxidação de etanol (polarizado em 0,5 V sobre Pt e Pt/Bi). 0,1 mol L⁻¹ de etanol em 0,1 mol L⁻¹ HClO_4 .

Conclusões

O Bismuto se mostrou um material bastante promissor na eletrocatalise da reação de oxidação de etanol quando depositado sobre Pt. Portanto, observou-se um acréscimo da corrente de oxidação acompanhado de um deslocamento do início da reação para valores mais negativos.

Agradecimentos

Ao CNPq (Proc. 473151/2008 1) e CAPES

1. A. Hamnett, And B. Kennedy; J. Electrochim. Acta, 33 (1988) 1613
2. S. Daniele, S. Bergamim. Electrochem. Comm. 9 (2007)138.