

Estudo da eletrooxidação do glicerol em meio alcalino sobre nanopartículas de PdPtRu/C

Amanda C. Garcia^{1,*} (PQ), José L. Bott-Neto¹ (PG), Luiza M. S. Nunes¹ (PQ), Germano Tremiliosi-Filho¹ (PQ)

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Avenida Trabalhador São-carlense, 400 Parque Arnold Schmidt, CP 780 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

amandagarcia@iqsc.usp.br

phone : + 55 16 33739934

Palavras Chave: célula a combustível alcalina, reação oxidação do glicerol, nanopartículas dispersas

Introdução

Platina é um poderoso e largamente catalisador usado para a oxidação de várias moléculas como o glicerol. Comparado com outros catalisadores (ex. Au) Pt apresenta baixo sobrepotencial de oxidação em meio alcalino, entretanto mostra baixa cinética de reação. Vários estudos tem mostrado que a eletrooxidação do glicerol sobre eletrodos de Pt leva a formação de vários sub-produtos causando a diminuição da eficiência do sistema. Outra desvantagem da Pt como catalisador está relacionada ao elevado custo e abundância na natureza. Neste estudo foi utilizado eletrocatalisadores de PdPt e PdPtRu dispersos em carbono para estudo da eletrooxidação do glicerol em meio alcalino. As nanopartículas foram preparadas utilizando o método do ácido fórmico, já bem estabelecido na literatura¹. Os materiais foram caracterizados físico-quimicamente e posteriormente eletroquimicamente. Os experimentos foram conduzidos em solução NaOH 1,0 M a 25°C, na presença e ausência de glicerol 0,1 M.

Resultados e Discussão

Na ausência de glicerol, os voltamogramas cíclicos (CV) para todos os eletrocatalisadores, apresentaram comportamento típico de Pt, Pd e Ru. Na presença de glicerol, o eletrocatalisador Pd₂₅Pt₂₅Ru₅₀/C apresentou melhor desempenho eletrocatalítico, este catalisador começa a oxidar glicerol cerca de 450 mV abaixo que Pt/C além de apresentar maior corrente.

Medidas de FTIR *in situ* foram realizadas a fim de investigar os produtos da reação de oxidação do glicerol sobre estes eletrocatalisadores (Fig. 1). Para todos os materiais, Pt/C, Pd/C, Pd₅₀Pt₅₀/C and Pd₂₅Pt₂₅Ru₅₀/C, foi possível identificar quatro bandas principais de adsorção o que claramente evidencia que os principais produtos da oxidação do glicerol são os mesmos para todos os catalisadores. A banda de absorção em 1308 cm⁻¹ é típica de íons oxalato e está presente em todos os espectros. A dupla banda em 1349 e 1382 cm⁻¹ é típica de íons formato. A dupla banda foi observada somente em eletrocatalisadores de Pd/C e Pd₂₅Pt₂₅Ru₅₀/C. Como a eletrooxidação do glicerol leva a formação de vários sub-produtos, ácido fórmico pode ser um deles, entretanto Pt pode oxidar ácido fórmico a

CO₂. Estes resultados são consistentes com os resultados da Fig. 1B, uma vez que para Pt/C não foi identificada a dupla banda característica do ácido fórmico, entretanto uma banda em 1387 cm⁻¹, característica de carbonato do CO₂ foi observada. Eletrocatalisador de Pd₅₀Pt₅₀/C (Fig. 1C) exibiu comportamento similar ao eletrocatalisador de Pt/C.

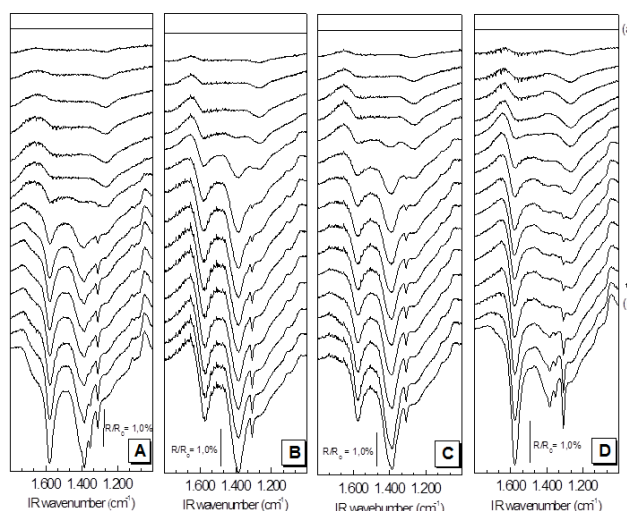


Figure 1: Espectro de FTIR *in situ* para eletrocatalisadores (A) Pd/C (B) Pt/C (C) Pt₅₀Pd₅₀/C and (D) Pt₂₅Pd₂₅Ru₅₀/C como função do potencial

Conclusões

De acordo com os resultados de FTIR obtidos, a eletrooxidação do glicerol em eletrocatalisadores de Pt/C e Pd₅₀Pt₅₀/C leva a formação de sub-produtos como oxalato e carbonato, enquanto que eletrocatalisadores de Pd/C e Pd₂₅Pt₂₅Ru₅₀/C leva a formação de sub-produtos como oxalato, formato e carboxilato. Provavelmente carbonato foi também produzido, mas devido a presença a dupla banda entre 1349 – 1382 cm⁻¹ pode ter havido uma sobreposição de bandas. Isto parece significar que a maior quantidade de Pt no catalisador contribui para oxidar glicerol diretamente a CO₂.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao processo FAPESP 2012/10856-7

[1]Pinheiro, A.L.N. Oliveira-Neto, A. de Souza, E.C. Perez, J. Paganin, V.A. Ticianelli, E.A. Gonzalez, E.R. J. *New Mater. Electrochem. Syst.* 6 (2003).

