

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA OXIDAÇÃO DE GLICEROL

Alexsandro da Silva Cândido¹ | Katlin Ivon Barrios Eguiluze¹ | Giancarlo Richard Salazar Banda²

Engenharia de Petróleo



ISSN IMPRESSO: 1980 - 1777

ISSN ELETRÔNICO: 2316 - 3135

RESUMO

As células a combustível a etanol direto são amplamente estudadas e consideradas fontes de energia possíveis para aplicações em aparelhos portáteis e veículos em futuros próximos. Além de ser considerado um combustível verde, o etanol é mais seguro e tem maior densidade de energia quando comparado ao metanol e até mesmo outros tipos de combustíveis, sendo considerado um combustível potencial para células a combustível que operam a baixas temperaturas, este apresenta uma oxidação que envolve 12 elétrons por molécula oxidada, onde muitos intermediários adsorvidos e subprodutos são produzidos durante todo processo. Não esquecendo de destacar a difícil clivagem da ligação C-C à baixas temperaturas ($< 100^{\circ} \text{C}$). Portanto, a urgência em desenvolver catalisadores com alta atividade eletrolítica para oxidação de etanol e glicerol, torne-se o ponto de partida para as pesquisas atualmente.

PALAVRAS-CHAVE

Catalisadores. Células a Combustíveis. Etanol. Glicerol.

Direct ethanol Fuel cells are widely studied and are considered possible energy sources to be applied in portable devices and vehicles in near future. Besides being considered a green fuel, ethanol is safer and has higher energy density compared to methanol and even to other types of fuels. It is considered a potential fuel for fuel cells that operate at low temperatures. This fuel has an oxidation which involves 12 electrons per oxidized molecule, where many adsorbed intermediate molecules and byproducts are produced throughout the process. Do not forget to highlight the difficulty of having CC bond cleavage at low temperatures (<100 ° C). Therefore, the urgency to develop catalysts with high activity for electrolytic oxidation of ethanol has become the starting point for research today.

KEYWORDS

Catalysts. Fuel Cells. Ethanol. Glycerol.

1 INTRODUÇÃO

Durante os primeiros meses foi realizada a revisão bibliográfica dos artigos e livros relacionados à eletrocatalisadores para a oxidação de glicerol em células a combustível, célula eletroquímica de dois compartimentos para oxidação de alcoóis; assim foram traduzidos vários artigos do inglês para o português.

Em seguida foi realizado todo um levantamento sobre funcionamento de célula eletroquímica, onde muitos trabalhos foram publicados. Neste projeto foi possível conhecer o potencial do mecanismo de produção de energia das células a combustível que possuem um índice muito pequeno de poluição.

O esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente estão entre os principais e cruciais problemas enfrentados pela sociedade moderna. Estes problemas são relacionados, porque uma das principais fontes de poluição ambiental é o uso indiscriminado de combustíveis fósseis para produzir energia. Em particular, o uso desses combustíveis é cada vez maior devido o numero de veículos que transitam nos grandes centros urbanos, aumentando a demanda do consumo de meios de transporte, onde hoje é uma das maiores preocupações, visto o grande número de poluentes produzidos. A energia química armazenada nos combustíveis é liberada através da combustão. Neste processo o combustível reage com oxigênio produzindo água e dióxido de carbono e liberando parte da energia armazenada nas ligações químicas. Infelizmente os combustíveis possuem impurezas, sendo muitas delas de compostos de enxofre, e as altas temperaturas atingidas no processo de combustão permitem a reação do nitrogênio presente no ar. Além disso, nem sempre a quantidade de oxigênio presente é suficiente para que ocorra a total queima do combustível, gerando macropartículas de carbono.

Em contrapartida, acredita-se que a célula eletroquímica uma das tecnologias mais eficientes para a geração de energia com muito baixo nível de poluição. Entretanto, um problema ainda encontrado pela tecnologia de células a combustível é seu elevado custo de entrada no mercado. A célula a combustível é uma alternativa em que a combustão é realizada de maneira controlada aumentando a eficiência do aproveitamento de energia liberada e de modo menos poluente. A ideia é aproveitar o deslocamento que os elétrons

sofrem durante a reação de oxidação do combustível e a redução de oxigênio. Através do eletrólito passam os prótons que perderam elétrons no anodo e reagem na reação de redução de oxigênio

Do ponto de vista tecnológico a oxidação de alcoóis é de grande importância para o desenvolvimento de células a combustível. Neste sentido, o metanol tem sido considerado um bom combustível para aplicações em células a combustível, por ser líquida a temperatura ambiente, o que facilita a sua manipulação em comparação ao hidrogênio, entretanto este é altamente tóxico e volátil. O glicerol é um álcool que tem uma alta densidade de energia. Ele não é tóxico, não volátil e não inflamável. O glicerol é um subproduto da produção de biodiesel, onde para cada mol de biodiesel, são produzidos três moles de glicerol. Com o rápido crescimento da produção de biodiesel, que prevê a possibilidade de utilização de glicerol como fonte de produção de hidrogênio para células a combustível em aplicações de larga escala. Ou, mais interessante ainda, na produção de energia via células a combustível de glicerol direto.

Assim, neste relatório é especificada a metodologia de síntese dos catalisadores contendo Ce, Pd e Pb suportados em micro partículas de carbono de alta área superficial para o estudo da oxidação eletroquímica de glicerol, visando futuras aplicações em células a combustível de glicerol direto. Com possibilidades para descoberta de materiais com melhores áreas eletroativas, resultando em uma melhor atividade catalítica em comparação aos materiais já estudados, e assim o principal subproduto da produção de biodiesel via reação de transesterificação, o glicerol, poderá ser diretamente utilizado na produção de energia limpa.

A sociedade está atrelada a um modelo de organização em grandes nichos denominados de centros urbanos. A manutenção destes centros está vinculada a um modo de consumo e produção que contribui para a crescente desordem no equilíbrio ambiental. A partir daí surge a necessidade do desenvolvimento de fontes renováveis de energia, que é de suma importância para viabilizar o crescimento dos centros urbanos, de forma que não comprometa a satisfação num futuro próximo, no que diz respeito ao progresso e desenvolvimento econômico com adequada preservação da natureza (LAMY, C. et al, 2002).

As células a combustível são uma das principais tecnologias para uma economia de hidrogênio no futuro. Esses dispositivos eletroquímicos que combinam o combustível e o oxigênio do ar, para produzir energia e calor, têm potencial para substituir o motor de combustão interna de veículos. A partir deste tipo de tecnologia o combustível é convertido em energia elétrica sem a ocorrência de combustão, permitindo assim, um processo altamente eficiente, limpo e sustentável.

Existem vários tipos de células a combustível, cada uma com suas próprias características e diversas áreas de aplicação. Tal versatilidade permite que os sistemas de célula a combustível tornassem-se cada vez mais investigados como fontes de energia para o futuro. Dentre os diversos tipos de células a combustível, em destaque encontram-se as PEMFC (do inglês: *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), por serem mais utilizadas em veículos urbanos e, também, como fonte estacionária. Essas células utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito e consistem de um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio (geralmente do ar) é reduzido (WENDT, H. et al., 2000).

O custo e a durabilidade são grandes desafios para a comercialização de células a combustível. O mercado de célula a combustível possui três segmentos de aplicativos comumente definidos: transporte, aplicações portáteis e estacionárias. Os primeiros pas-

48 | sos de comercialização foram tomados em todos esses segmentos, mas novas pesquisas, desenvolvimentos e demonstrações são necessários para expandir o mercado de célula a combustível. Estes dispositivos têm várias vantagens sobre a combustão convencional (usada em usinas e veículos automotores), pois produzem quantidades muito menores de gases do efeito estufa. Se o hidrogênio puro é utilizado como combustível, as células a combustível emitem apenas calor e água como subproduto.

Em aplicações móveis e portáteis, hoje o álcool é uma alternativa interessante para substituição do hidrogênio, pois é um combustível líquido a temperatura ambiente, possui densidade energética alta, menores riscos e facilidade de manuseio e, principalmente, por contar com infraestrutura de produção, de armazenamento e de produção. Dentre os alcoóis estudados atualmente, destacam-se o etanol e o metanol, entretanto o metanol é um combustível altamente tóxico e volátil. A partir daí surge o interesse em alcoóis, com altas densidades energéticas, com baixos pesos moleculares, não tóxicos, com baixa volatilidade e não inflamáveis, portanto, o álcool que se enquadra dentre essas especificações destaca-se o glicerol.

Neste sentido, desenvolvimento de catalisadores eficientes para a reação de oxidação de glicerol (reação anódica da célula a combustível de glicerol direto) é bastante investigado na área científica. Bambagioni e colaboradores (SIMÕES, M. et al., 2010) descreveram a síntese e caracterização de novos eletrocatalisadores (Pd e Pt–Ru) suportados em nanotubos de carbono e seu uso para a fabricação ânodos para a oxidação de metanol, etanol ou glicerol. No caso do glicerol, os melhores resultados foram obtidos sobre o catalisador contendo Pd na sua composição. Recentemente, Simões, M. (et al., 2010) estudaram a atividade e seletividade dos nano-catalisadores Pd, Pt, Au, Pd–Au e Pd–Au suportados em carbono para a eletro-oxidação de glicerol.

A ordem de atividade encontrada foi: Pd_{0,3} Au_{0,7}/C > Pd_{0,5} Au_{0,5}/C > Pd_{0,5} Ni_{0,5}/C. Foi mostrado também que catalisadores contendo cério e Pt e chumbo e Pt, apresentam elevadas atividades catalíticas para a oxidação de metanol, etanol e de CO em baixos potenciais. Assim, catalisadores contendo cério ou chumbo aparecem promissores para a oxidação eletrocatalítica de glicerol. Assim, considerando a elevada eficiência apresentada por catalisadores do tipo Pd–M (onde M = Ce ou Pb) para a oxidação de metanol e etanol (SIMÕES, M. et al., 2010).

Segundo Profeti, dentre os metais nobres já estudados, como material de eletrodo para catalisar a reação de eletro oxidação do metanol, a platina apresentou boa atividade catalítica na transferência de elétrons envolvidos na reação, porém, há algumas limitações que impossibilitam a sua utilização como material de eletrodo. Uma destas limitações está relacionada à perda de atividade catalítica apresentada pelo material do eletrodo, durante a reação de oxidação de moléculas orgânicas. Com o objetivo de contornar as limitações da platina como materiais de eletrodo para catalisar reações, têm sido desenvolvidos materiais de eletrodos que possam evitar a formação dos venenos catalíticos ou que facilitem a oxidação destes. Uma possibilidade é a modificação da superfície eletródica por deposição de átomos de um segundo metal (ad-átomos metálicos), assim, produzindo os chamados eletros catalisadores bi metálicos (SUFFREDINI, H. B. et al., 2007).

A preparação de eletrodos revestimentos com Pd/C e Ce/C utilizando o método de sol-gel foi realizada sobre superfícies de diamante dopado com boro (DDB) após um pré-tratamento a 400 °C durante 30 minutos, em atmosfera de ar. Uma solução mista contendo acetilacetatos de Paládio Pd e acetilacetato de cério Ce, com a composição desejada foi transferida para a superfície do diamante pela aplicação de 40

micro litros do catalisador. Depois disso, a solução foi evaporada durante 5 minutos a 80 °C num forno. Neste procedimento, no final, os elétrodos foram submetidos a um tratamento térmico de densificação a 400 ° C durante 1 hora em atmosfera de argônio (SUFFREDINI, H. B. et al., 2009).

Assim, neste relatório é especificada a metodologia de síntese dos catalisadores contendo Ce e Pd suportados em micro partículas de carbono de alta área superficial, onde foi estudada a oxidação eletroquímica de glicerol, visando futuras aplicações em células a combustível de glicerol direto. Com possibilidades de descoberta de materiais com melhores áreas eletroativas, resultando em uma melhor atividade catalítica em comparação aos materiais já estudados, e assim o principal subproduto da produção de biodiesel via reação de transesterificação, o glicerol, poderá ser diretamente utilizado na produção de energia limpa.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Cálculos em Massa do Catalisador

Inicialmente foram realizados os cálculos das quantidades, em gramas, de reagentes utilizados, partindo dos pesos moleculares dos respectivos metais (Quadro 1).

Quadro 1: Pesos moleculares do Cério e do chumbo

COMPOSTO	PESO MOLECULAR (g/mol)
Chumbo (Pb)	207,2
Cério (Ce)	140,116

Utilizando Cério e Chumbo puros nas seguintes porcentagens

Cério = 20%

Chumbo = 20%

Para uma massa total de compósito catalisador de 0,1 g, temos:

0,1g _____ 100%

X _____ 20%

X= massa de catalisador (cério ou chumbo) = $m_{\text{catalisador}} = 0,02\text{g}$

Massa de carbono = $0,1 - 0,02 = m_{\text{carbono}} = 0,08\text{g}$

Para o Cério:

Precursor Metálico: $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 437,44 g/mol

1 mol _____ 140,116 g

X _____ 0,02 g

$X = 0,000142738$ moles

Massa do precursor = $n \cdot PM$

Massa do precursor = $0,000142738$ moles $\cdot 437,44$ g/mol = $0,06243$ g

Para o Chumbo

Precursor Metálico: $Pb(C_5H_7O_2)_2$

Peso molecular: 405,41 g/mol

1 mol _____ 207,2 g

X _____ 0,02 g

$X = 0,000096525$ moles

Massa do precursor = $n \cdot PM$

Massa do precursor = $0,000096525$ moles $\cdot 405,41$ g/mol = $0,03913$ g

Reagentes Utilizados

Quadro 2: Reagentes utilizados e formulas química e marca dos mesmos.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA
Água Milli-Q	H_2O	Millipore
Acetil acetato de chumbo	$Pb(C_5H_7O_2)_2$	Sigma-Aldrich
Acetil acetato de cério	$Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot H_2O$	Sigma - aldrichSigma-Aldrich
Nafion®	$C_7HF_{13}O_5S.C_2F_4$	Sigma-Aldrich
Ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	Vetec
Álcool isopropílico	$CH_3CHOHCH_3$	Vetec
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Sigma-Aldrich
Carbono Vulcan (Cabot, XC-72)	C	E-Tek

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura do sistema Millipore (Milli-Q). Para a preparação da solução eletrólito suporte, foi utilizado o ácido sulfúrico (95-98%). Todos os reagentes empregados, tanto na síntese dos catalisadores, bem como na preparação posterior da dispersão utilizada sobre a área de estudo, ou seja, da superfície do eletrodo de suporte, são mostrados no Quadro 2. Para purgar a solução foi utilizado majoritariamente N_2 .

Figura 1: Catalisador Pd sintetizado pelo método sol-gel

Para a síntese dos eletrocatalisadores contendo apenas Ce e Pb obtidos pelo método de sol-gel, partiu-se da adição de quantidades apropriadas de álcool isopropílico e ácido acético glacial ao carbono Vulcan XC-72R e consequente adição de acetilacetato de cério e acetilacetato de chumbo em quantidades pré-determinadas, afim de se obter um eletrocatalisador com carga metálica de 20 % de metal em carbono. A solução foi homogeneizada em banho de ultrassom por uma hora e submetida a tratamento térmico em 400 °C (no forno EDG 3P-S) para eliminação da fase orgânica por uma hora em atmosfera de N₂. As Figuras 1 e 2 abaixo mostram os catalisadores depois de realizado todo o processo de síntese.

3 CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DOS ELETROCATALISADORES

Os materiais foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 N. Utilizar-se-á uma célula eletroquímica convencional composta de três eletrodos, sendo uma placa de Pt de 1 cm² como contra-eletrodo, eletrodo de diamante dopado com boro (grau de dopagem 800 ppm) de área geométrica (0,6 cm x 0,6 cm) como suporte para os eletrocatalisadores, será utilizado como eletrodo de trabalho. E como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) que se encontra imerso em um capilar de Luggin. Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência utilizamos uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, que é a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente -3,0 V, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo aproximado de 10 segundos. Para utilização dos eletrocatalisadores em testes físicos e eletroquímicos foram necessárias duas etapas: a primeira é a produção de uma dispersão contendo os eletrocatalisadores em carbono de alta área superficial e a segunda a aplicação no eletrodo de suporte.

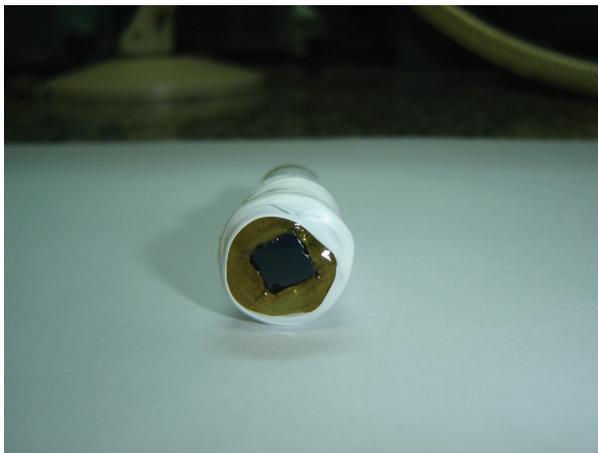
Todo o material utilizado para as análises eletroquímicas está mostrado na Figura 3. Às dispersões utilizadas no eletrodo de trabalho (eletrodo de diamante) serão adicionadas 0,008 g do eletrocatalisador sintetizado a 200 µL de uma solução de Nafion® 0,5 % (Aldrich®, solução a 5 % em álcoois alifáticos) e 1000 µL de água deionizada. Na fase seguinte, a dispersão contendo o eletrocatalisador foi levada a agitação em banho de ultrassom para homogeneização com um mínimo de duração de 30 minutos, até a formação de uma espécie de "tinta preta". Após isso, 40 µL desta tinta serão transferidos para o eletrodo de

52 | trabalho de diamante, como mostrado na Figura 4, de forma a recobrir toda área superficial. Finalmente o eletrodo foi colocado em estufa (SOLAB) à 60 °C para evaporação dos solventes, por aproximadamente 20 minutos.

Figura 3: Imagem do material de trabalho



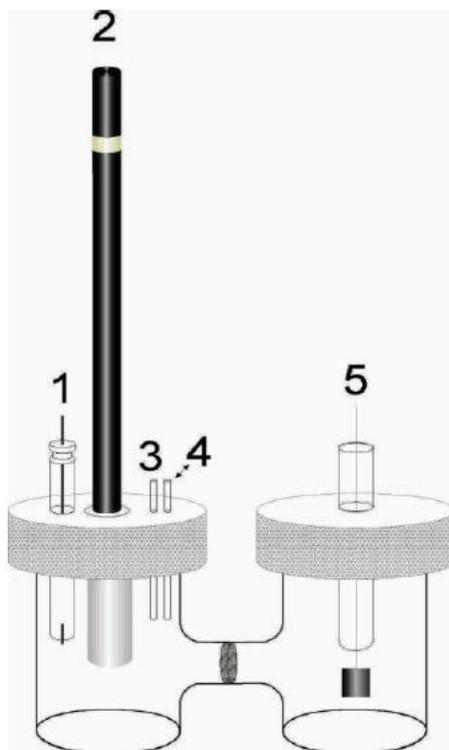
Figura 4: Eletrodo de trabalho com suporte de diamante



4 EXPERIMENTOS EM CÉLULA ELETROQUÍMICA

Os experimentos em célula a combustível foram realizados em uma célula comercial com dois compartimentos separados por uma membrana porosa, confeccionada em vidro Pirex®, com tampas de Teflon, como mostrado na Figura 5, as quais possuem orifícios para os eletrodos. A solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizada nas análises é purgada com nitrogênio, para remoção do oxigênio dissolvido. Para os ensaios eletroquímicos, a célula necessitará estar conectada ao potenciostato (Autolab PGSTAT302N), e este conectado a um micro computador que registra e armazena todos os dados obtidos.

Figura 5: Representação esquemática da célula eletroquímica de dois compartimentos, com os eletrodos: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho, (3) e (4) Borbulhador, (5) Contra-eleto.



Além das leituras e análises de artigos também foram preparadas duas soluções de 1000 ml, uma solução de NaOH a 0,1 M e outra solução de H_2SO_4 0,5 M, estas soluções foram preparadas para serem utilizadas como eletrólito de suporte nos testes utilizando voltametrias cíclicas potenciostáticas. A voltametria cíclica foi utilizada para determinar o comportamento eletroquímico dos eletrodos na ausência e na presença do Paládio, Cério e para determinar os potenciais de oxidação desta espécie. Logo, as voltametrias foram realizadas usando diferentes potenciais (1,5; 2,0; e 3,0 V) para a degradação de alcoóis (Glicerol). Foram feitos voltamogramas cíclicos em uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio, o contra eletrodo uma placa de platina e o eletrodo de trabalho empregado foi o eletrodo de diamante. Na execução das voltametrias foram utilizadas as soluções de H_2SO_4 0,5M, no eletrodo de hidrogênio e NaOH 0,5M, na célula eletroquímica.

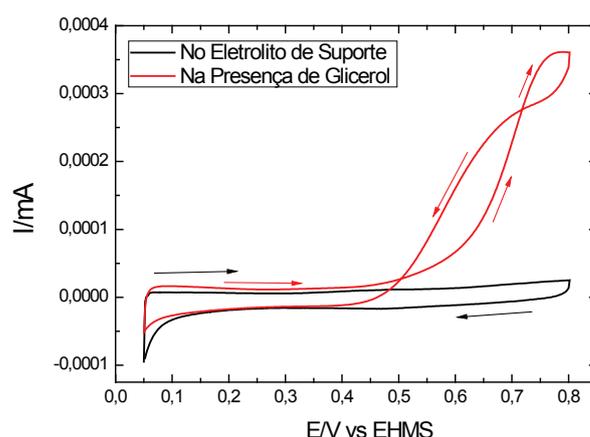
6 RESULTADOS

Uma vez concluídas as etapas de preparação dos catalisadores, as análises de voltametrias cíclicas, foi possível observar as etapas dos potenciais em meio ao material em oxidação do glicerol com formações dos gráficos, estes resultados foram submetidas e analisados em cada área específica. Os resultados obtidos podem ser vistos nas voltametrias cíclicas da Figura 6.

Observa-se na Figura 9 a caracterização eletroquímica superficial do catalisador de paládio, depositado sobre carbono como condutor, preparados pelo método sol-gel é realizada por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Os voltamogramas foram obtidos em solução de NaOH de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ num intervalo de potencial de 0,5 a 0,8 V (EHMS).

PALÁDIO

Figura 6: Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) para o electrocatalisador de Pd/C preparado pelo método sol-gel, em meio básico de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de 5 mV s^{-1} . $T=25^\circ\text{C}$.

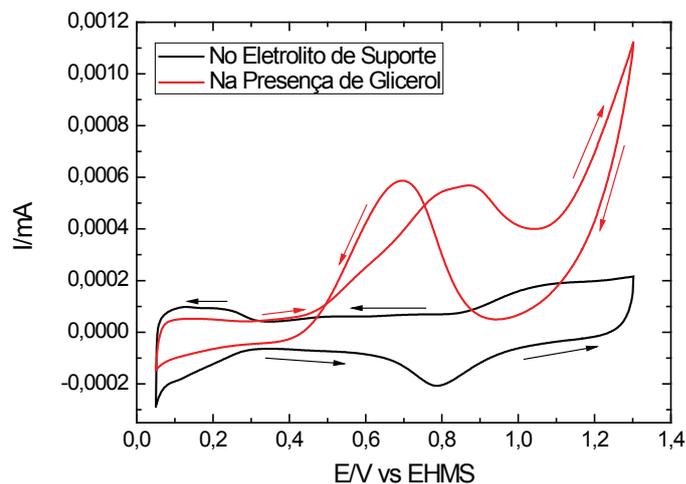


Nestas figuras podemos observar os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pd/C/DDB preparado pelo método sol-gel e calcinado a uma temperatura de 400°C . Um ponto importante é ausência de envenenamento no período da oxidação. Já na curva preta

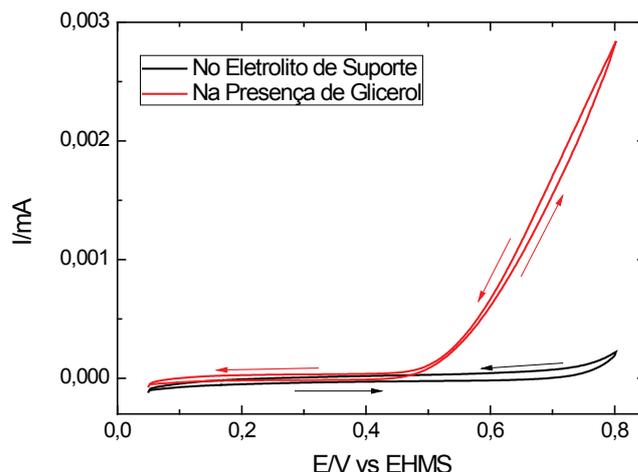
54 | observa-se o perfil voltamétrico do Pd em meio básico. No qual se observa os picos típicos do Pd em meio básico. Neste sentido, alguns colaboradores têm desenvolvido catalisadores eficientes para a reação de oxidação de glicerol (reação anódica da célula a combustível de glicerol direto) é bastante investigado na área científica. Bambagioni e colaboradores (SIMÕES, M. et al., 2010) descreveram a síntese e caracterização de novos eletrocatalisadores (Pd e Pt–Ru) suportados em nanotubos de carbono e seu uso para a fabricação ânodos para a oxidação de metanol, etanol ou glicerol (COUTANCEAU C. et al., 2006). Nas mesmas condições experimentais, mas com o acréscimo do glicerol, podem-se observar os picos de potencial da oxidação para o glicerol (curva vermelha), onde foi observado o potencial de início da oxidação do glicerol em $\sim 0,45$ V.

Na Figura 7 se observa a caracterização eletroquímica superficial do catalisador de paládio depositado sobre carbono, como condutor preparado pelo método sol-gel, é realizado por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Os voltamogramas obtidos em solução de NaOH de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ num intervalo de potencial de 0,5 a 1,3 V (EHMS).

Figura 7: Voltamogramas cíclicos para o eletrocatalisador de Pd/C preparado pelo método sol-gel, em meio básico de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de 20 mV s^{-1} . $T=25^\circ\text{C}$.



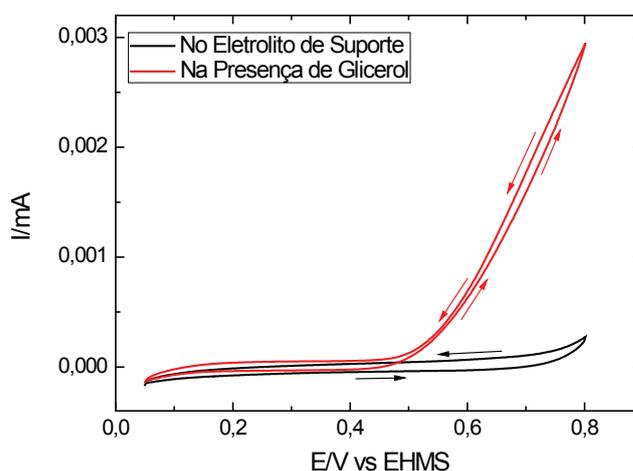
No período entre os intervalos de potencial $\sim 0,3$ a $0,8$ V temos um pico de oxidação; já no intervalo de $\sim 0,8$ a $1,1$ V acontece uma redução de oxidação devido a formação de óxidos no material ocasionado por prováveis formação de CO e OH no contra eletrodo (platina), reduzindo a atividade catalítica do material. Em seguida entre os potenciais $1,1$ a $1,3$ V a uma provável formação de oxigênio. Já entre o intervalo $0,95$ a $0,85$ V de potencial, tem uma redução do envenenamento do material através da redução de oxidação onde se tinha prováveis OH e CO, reduzindo a atividade catalítica.



Na formação do intervalo 0,85 a 0,30V a diminuição do potencial e finalmente se tem concluído o período de oxidação do glicerol.

Na Figura 8 se observa a caracterização eletroquímica superficial do catalisador de paládio depositado sobre carbono, como condutor preparados pelo método sol-gel, é realizada por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Os voltamogramas foram obtidos em solução de NaOH de suporte 0,1 mol L⁻¹ num intervalo de potencial de 0,5 a 0,8 V (EHMS).

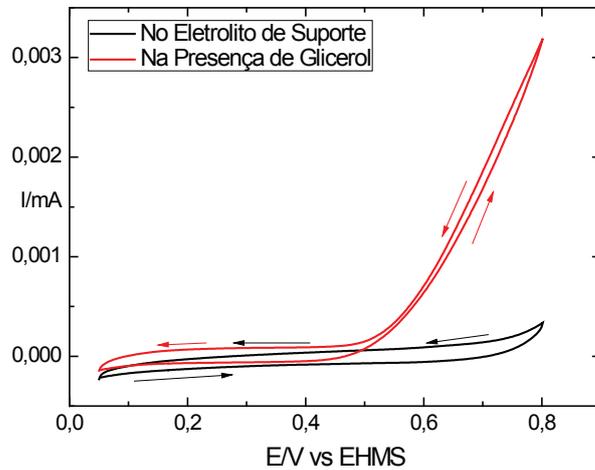
Figura 9: Voltamogramas cíclicos para o electrocatalisador de Pd/C preparado pelo método sol-gel, em meio básico de NaOH 0,1 mol L⁻¹ com velocidade de 10 mV s⁻¹. T=25°C.



Na Figura 9 se observa a caracterização eletroquímica superficial do catalisador de paládio depositado sobre carbono, como condutor preparado pelo método sol-gel, é realizado por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Os voltamogramas foram obtidos em solução de NaOH de suporte 0,1 mol L⁻¹ num intervalo de potencial de 0,5 a 0,8 V (EHMS).

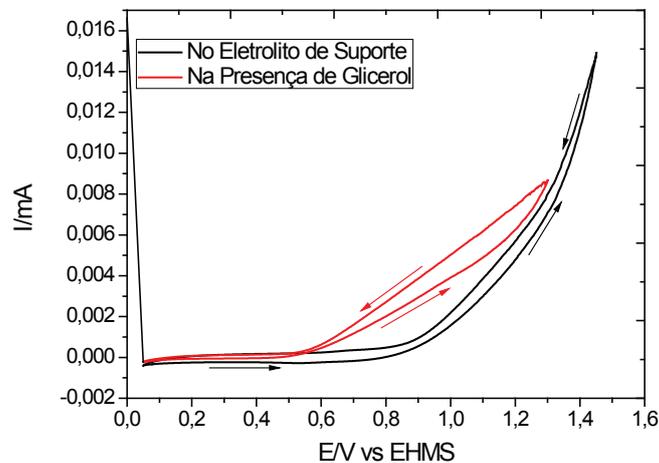
Na Figura 10 se observa a caracterização eletroquímica superficial do catalisador de paládio, depositado sobre carbono como condutor preparado pelo método sol-gel, é realizada por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Os voltamogramas foram obtidos em solução de NaOH de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ num intervalo de potencial de 0,5 a 0,8 V (EHMS).

Figuras 10: Voltamogramas cíclicos para o electrocatalisador de Pd/C preparado pelo método sol-gel, em meio básico de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com 20 mV s^{-1} velocidade de. $T=25^\circ\text{C}$.



Com o acréscimo do glicerol pode-se observar a oxidação do glicerol (curva vermelha), onde foi observado o potencial de início da oxidação do glicerol em $\sim 0,43 \text{ V}$.

Figuras 11: Voltamogramas cíclicos para o electrocatalisador de Pd/C preparado pelo método sol-gel, em meio básico de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de 50 mV s^{-1} . $T=25^\circ\text{C}$.

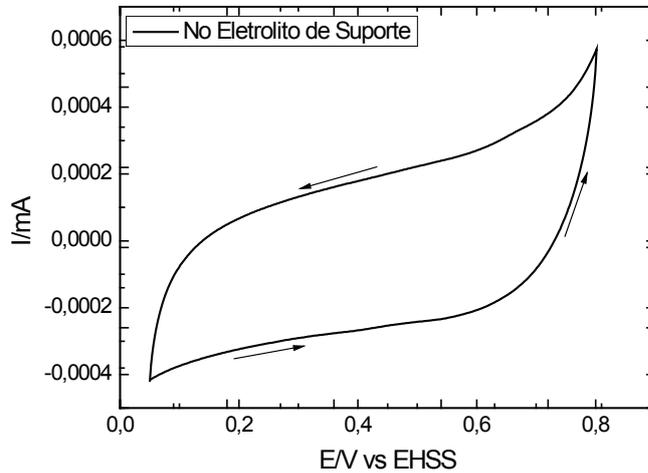


Na Figura 11 se observa a caracterização eletroquímica superficial do catalisador de paládio, depositado sobre carbono como condutor preparado pelo método sol-gel, é realizada por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Os voltamogramas foram obtidos em solução de NaOH de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ num intervalo de potencial de 0,5 a 1,45V (EHMS).

Neste intervalo de potencial $\sim 0,5$ a $1,45\text{V}$ temos a partir do potencial $\sim 1,3\text{V}$ a possível formação do oxigênio.

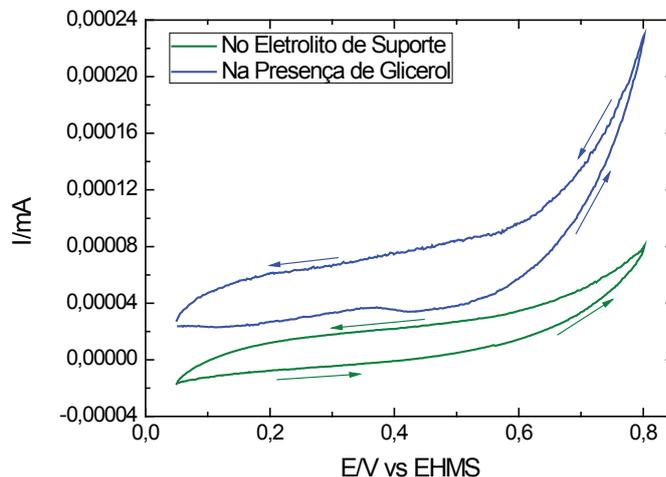
A Figura 12 demonstra a caracterização eletroquímica superficial do catalisador de paládio, depositado sobre carbono como condutor preparado pelo método sol-gel, é realizada por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Os voltamogramas foram obtidos em solução de NaOH de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ num intervalo de potencial de 0,5 a 0,8 V (EHMS).

Figura 12: Voltamogramas cíclicos para o electrocatalisador de Pd/C preparado pelo método sol-gel, em meio básico de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de 100 mV s^{-1} . $T=25^\circ\text{C}$.



CÉRIO

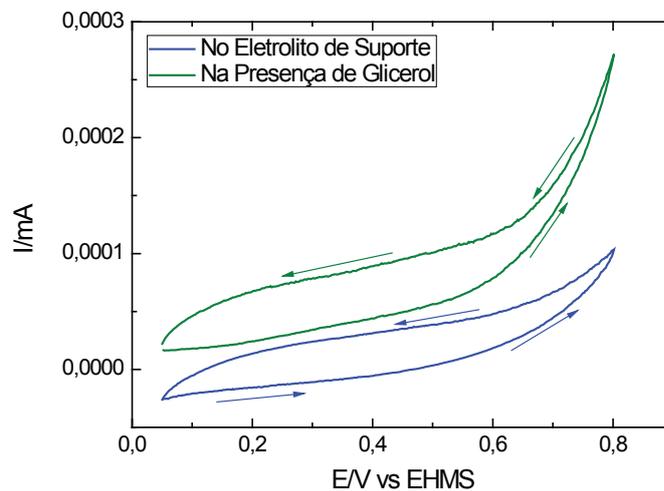
Figura 13: Voltamogramas cíclicos para o electrocatalisador de Pd/C preparado pelo método sol-gel, em meio básico de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de 5 mV s^{-1} . $T=25^\circ\text{C}$.



Na Figura 13 se observa a caracterização eletroquímica superficial dos eletrodos de Cério, depositados sobre carbono como condutores preparados pelo método sol-gel, é realizada por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Os voltamogramas foram obtidos em solução de NaOH de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ num intervalo de potencial de 0,5 a 0,8v (EHMS).

Observa-se na figura os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de Ce/C preparados pelo método sol-gel, calcinados a uma temperatura de 400 °C. Aplicado na análise da oxidação do glicerol em meio básico (curva verde). Nos quais foram observados os picos iniciais da oxidação em relação ao potencial e a corrente aplicada. Já com as condições de preparação com o acréscimo do glicerol pode-se analisar aplicação dos picos de potencial da oxidação para o glicerol (curva azul), onde se tem fase de redução e oxidação do glicerol no intervalo de potencial 0,50 ate 0,80V.

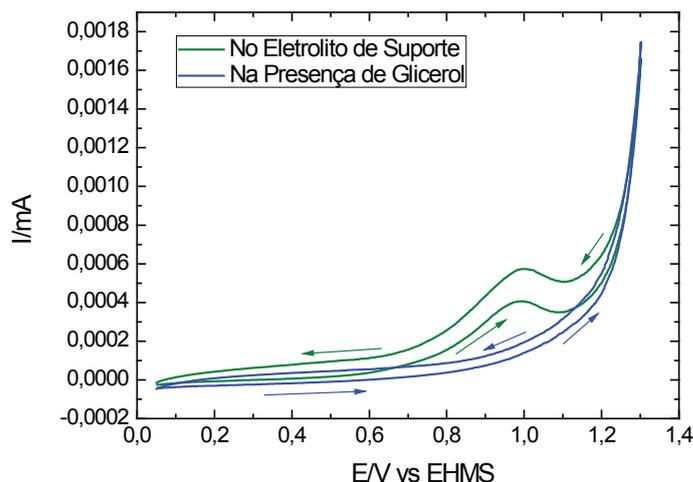
Figura 14: Voltamogramas cíclicos para o eletrocatalisador de Pd/C preparado pelo método sol-gel, em meio básico de NaOH 0,1 mol L⁻¹ com velocidade de 10 mV s⁻¹. T=25°C.



Na Figura 14 se observa a caracterização eletroquímica superficial dos eletrodos de Cério, depositados sobre carbono como condutores preparados pelo método sol-gel, é realizada por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Os voltamogramas foram obtidos em solução de NaOH de suporte 0,1 mol L⁻¹ num intervalo de potencial de 0,5 a 0,8V (EHMS).

Com o acréscimo do glicerol pode-se observar no potencial da redução da oxidação do glicerol (curva azul), onde a fase entre o intervalo do potencial ~ 0,5 a 0,8V em seguida a uma redução do potencial, ocasionado a diminuição da redução da oxidação do glicerol que tem como iniciada a oxidação nos ponto de potenciação 0,5 ate 0,8V.

Na Figura 15 se observa a caracterização eletroquímica superficial dos eletrodos de Cério, depositados sobre carbono como condutores preparados pelo método sol-gel, é realizada por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Os voltamogramas foram obtidos em solução de NaOH de suporte 0,1 mol L⁻¹ num intervalo de potencial de 0,5 a 1,3V (EHMS).



No intervalo de potencial para a presença de glicerol foi observado a fase de início e final da oxidação do glicerol, que tem como iniciada a oxidação nos ponto de potenciação 0,5v ate 1,3v e tendo uma redução da oxidação em devido à diminuição do potencial.

6 CONCLUSÃO

A partir deste estudo foi possível concluir que, o método eletroquímico pode realmente representar uma forma viável de estudo na preparação de catalisadores, para análise de redução de oxidação de alcoóis, neste caso o glicerol. Nesse sentido, o desenvolvimento de catalisadores eficientes para a reação de oxidação de glicerol (reação anódica da célula a combustível de glicerol direto) é bastante investigado e estudada na área científica. Bambiagioni e colaboradores (SIMÕES, M. et al., 2010) descreveram a síntese e caracterização de novos eletrocatalisadores (Pd e Pt-Ru), suportados em nanotubos de carbono e seu uso para a fabricação ânodos para a oxidação de metanol, etanol ou glicerol. No caso do glicerol, os melhores resultados foram obtidos sobre o catalisador contendo Pd na sua composição. Isto foi verificado pelos resultados de alguns experimentos.

REFERÊNCIAS

COUTANCEAU C., DEMARCONNAY L., LÉGER J.-M., LAMY C., Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC), **Journal of Power Sources**. V 156, p 14 – 19, 2006.

LAMY, C.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M., Recent advances in the development of direct alcohol fuel cell (DAFC), **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.

SIMÕES, M., BARATON, S., COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration, **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 93, p. 354–362, 2010.

SUFFREDINI, H. B., SALAZAR-BANDA G. R., AVACA L. A., Carbon supported electrocatalysts prepared by the sol-gel method and their utilization for the oxidation of methanol in acid media, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, p. 131–136, 2009.

60 | SUFFREDINI, H. B., SALAZAR-BANDA, G. R., AVACA, L. A. Enhanced ethanol oxidation on PbOx-containing electrode materials for fuel cell applications, **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 355–362, 2007.

WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI, M., Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p. 538-546, 2000.

Recebido em: 15 de outubro de 2012
Avaliado em: 20 de novembro de 2012
Aceito em: 12 de janeiro de 2013

1 Graduandos em Engenharia de Petróleo - Universidade Tiradentes

2 Doutorado em Química - USP, professor da Universidade Tiradentes. Email: giancarlo_richard@itp.org.br