

# ELETROOXIDAÇÃO DO GLICEROL EM MEIO ALCALINO UTILIZANDO ELETROCATALISADORES Pt/C-ITO SINTETIZADOS VIA REDUÇÃO POR BOROHIDRETO DE SÓDIO

**Carlos Eduardo Domingues Ramos, eduardodomingues04@gmail.com**

**Cristiane Angélica Ottoni, cris.a.ottoni@gmail.com**

**Rodrigo Fernando Brambilla de Souza, souza.rfb@gmail.com**

**Almir Oliveira Neto, aolivei@ipen.br**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - São Paulo-SP - Brasil

*RESUMO. Eletrocatalisadores (EC) de platina (Pt) suportada em diferentes razões de carbono Vulcan XC72 (C) e óxido de índio e estanho (ITO), Pt/C-ITO (85:15; 50:50; 85:15), foram sintetizados e avaliados na reação de oxidação do glicerol em meio alcalino. Os EC foram caracterizados por difração de raios X (DRX), voltametria cíclica e cronoamperometria utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa e em uma célula a combustível (CaC) alimentada diretamente com glicerol. Os resultados demonstraram que ocorreu uma interação metal-suporte entre nanopartículas de Pt e ITO. De acordo com os experimentos eletroquímicos em meio alcalino, o EC Pt/C-ITO (85:15) foi o mais promissor frente a oxidação do glicerol. Entretanto, nos testes em CaC os melhores resultados foram detectados para Pt-C-ITO (15:85) com potencial de circuito aberto de aproximadamente 0,95 V e densidade de potência máxima de aproximadamente 16 mW cm<sup>-2</sup>.*

*Palavras-chave:* 1. Glicerol. 2. Platina. 3. Óxido de índio e estanho. 4. Célula a combustível.

## 1. INTRODUÇÃO

A contínua redução das reservas de petróleo bruto, agregada ao fato do aumento no rigor que envolve questões ambientais promove a busca por fontes renováveis de energia. Dentre os combustíveis renováveis, destaca-se o biodiesel. O principal subproduto do biodiesel é o glicerol, sendo que, para cada 100 kg de biodiesel produzido são gerados 10 kg de glicerol (LEONETI *et al.* 2012). O glicerol tem sido considerado um combustível promissor a ser utilizado em células a combustível (CaC), devido ao seu preço relativamente baixo, purificação simples, fácil armazenamento, não-volátil e “amigo do ambiente” (ZHANG *et al.* 2012).

A utilização de CaC é uma abordagem promissora, uma vez que, são capazes de converter energia química em elétrica, além de, promoverem a formação de produtos. Neste contexto, o desenvolvimento de materiais que possam ser utilizados como EC nas reações que ocorrem nos compartimentos anódico e catódico das CaC torna-se imprescindível. A eletrooxidação de álcoois sobre EC sintetizados via redução por borohidreto de sódio em meio alcalino tem sido o ponto focal de diversos estudos realizados por nosso grupo (NETO *et al.* 2015; DA SILVA *et al.* 2014; HENRIQUE *et al.* 2012). Os EC baseados em Pt ainda permanecem como sendo um dos mais populares na literatura devido a sua comprovada combinação de alta estabilidade e atividade (ZHAO *et al.* 2015). O suporte mais utilizado para a deposição da Pt é o carbono. Entretanto, recentemente alguns estudos tem proposto a utilização de óxidos como suportes, devido a superior resistência à corrosão e as baixas taxas de degradação na região eletroquimicamente ativa inferior. A utilização do óxido de índio e estanho (ITO) como o substrato parece ser inovadora neste sentido, devido a características intrínsecas ao material como boa condutividade, alta transmissão de luz visível, ampla janela eletroquímica, propriedades eletroquímicas e físicas estáveis em comparação com os materiais condutores convencionais (LIU *et al.* 2015).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar fisicamente nanopartículas de Pt suportadas em uma mistura de carbono Vulcan XC72 (C) e ITO e, posteriormente, avaliar a atividade catalítica desses EC na reação de eletrooxidação do glicerol em meio alcalino.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação dos eletrocatalisadores via redução por borohidreto de sódio

As sínteses dos EC foram realizadas utilizando os suportes carbono Vulcan XC72 (C) e óxido de índio-estanho (ITO), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-(Sigma-Aldrich), nas seguintes proporções Pt/C (0:100) e Pt/C-ITO (85:15, 50:50 e 15:85). A carga metálica utilizada foi fixada em 20% em massa a partir dos sais de Pt, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O (Aldrich).

Inicialmente foi realizada uma mistura física dos suportes de estudo e, posteriormente, os mesmos foram dispersos em uma solução de álcool isopropílico/água (50/50, v/v) contendo os íons metálicos de Pt, sendo mantidos sob agitação contínua. Após a homogeneização da mistura, foi adicionada uma solução de boroidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) diluído em 10 mL de solução  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  permanecendo em agitação contínua por 30 min à temperatura ambiente. Após este período, a mistura foi filtrada e o produto resultante foi lavado com 2L de água destilada e seco a  $70^\circ\text{C}$  durante 2 h.

### **Difração de raios X (DRX)**

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras ocorreu em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II com fonte de radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $0,15406 \text{ nm}$ ), sendo utilizada para a análise uma pequena quantidade de cada EC previamente depositada em um suporte de vidro contendo graxa de silicone.

### **Caracterização eletroquímica**

Os experimentos de voltametria cíclica (VC) foram realizados usando uma célula de três eletrodos. Para a análise da eficiência de cada EC, o material sintetizado foi depositado no eletrodo de trabalho, o eletrodo de  $\text{Ag/AgCl}$  foi utilizado como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra-eletrodo. Uma solução  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KOH}$  foi utilizada como eletrólito suporte.

Os estudos decorreram em um intervalo de potencial de  $-0,85 \text{ V}$  a  $0,05 \text{ V}$  com uma velocidade de varredura igual a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Inicialmente, os experimentos foram executados na ausência de glicerol e, posteriormente, na concentração de  $1,0 \text{ mol/L}$  de glicerol, em solução saturada com  $\text{N}_2$  a temperatura ambiente. Esses experimentos foram executados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 30. Nos estudos cronoamperométricos (CA) os valores de correntes foram obtidos no potencial de  $-0,35 \text{ V}$  ( $\text{Ag/AgCl}$ ) considerando o tempo de operação de 30 minutos, tendo a mesma estrutura experimental das VC.

### **Testes em células a combustível alcalina**

Para os estudos iniciais em célula a combustível unitárias alimentadas diretamente por glicerol foi utilizada a membrana Nafion® 117 (DuPont™) como eletrólito.

A camada catalítica do cátodo foi preparada utilizando o catalisador comercial  $\text{Pt/C}$  (BASF) com  $2 \text{ mgPt cm}^{-2}$  e 30% de Nafion®, já para a preparação da camada catalítica do ânodo foram utilizados  $2 \text{ mgPt cm}^{-2}$  dos eletrocatalisadores e 30% de Nafion® (dispensão 5%, Aldrich).

As tintas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono pela técnica de pintura por pincel até a total transferência da carga catalítica. Após a pintura os eletrodos foram colocados na estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 2 horas para secagem. Em seguida para a formação do MEA os dois eletrodos preparados foram prensados junto à membrana de Nafion, previamente tratada, a  $125^\circ\text{C}$  por 10 min a uma pressão de  $100 \text{ kgf cm}^{-2}$ .

A temperatura da célula foi ajustada em  $80^\circ\text{C}$ , sendo que o ânodo da célula foi alimentado com uma solução de glicerol na concentração de  $2 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{KOH}$  ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) com fluxo de alimentação de combustível de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  e o cátodo abastecido com  $\text{O}_2$  gasoso previamente umidificado a  $85^\circ\text{C}$  em um fluxo de  $150 \text{ mL min}^{-1}$ .

Os testes para avaliar a eficiência dos catalisadores foram feitos em célula unitária com placas de grafite, onde a distribuição do combustível é feita do tipo serpentina ( $5 \text{ cm}^2$  de área geométrica). Os experimentos foram conduzidos em um painel de testes especialmente projetado pela empresa Eletrocell e o potencial da célula em função da densidade de corrente foi obtido com auxílio de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 N.

## **3. RESULTADOS**

### **Difração de raios X (DRX)**

A Figura 1 possibilitou a identificação na interação metal-suporte entre as nanopartículas de Pt e ITO.

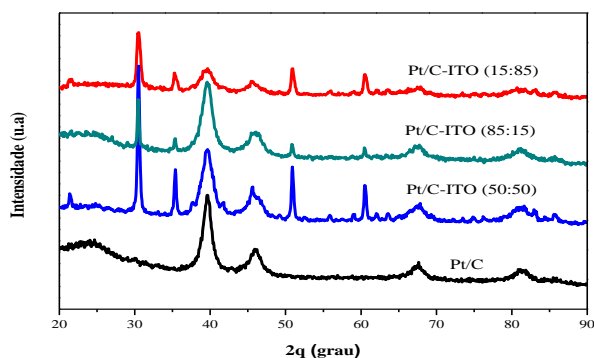


Figura 1. Padrões de difração de Raios-X dos eletrocatalisadores preparados a partir de Pt/C e Pt/C-ITO

### Caracterização eletroquímica

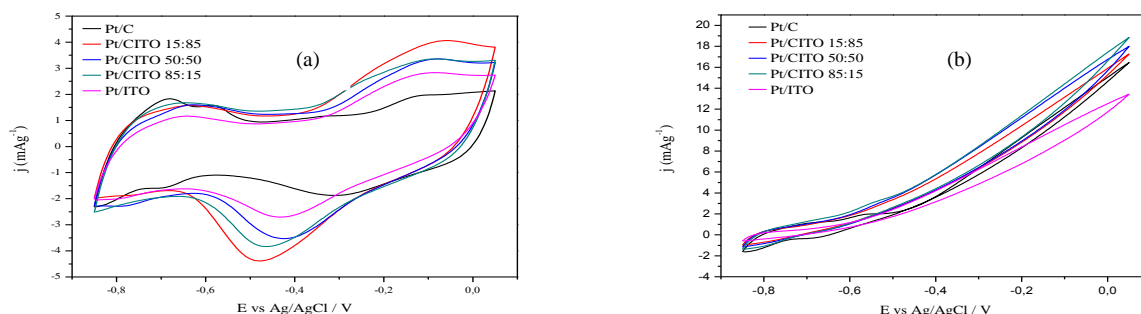


Figura 2- Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de Pt/C e Pt/C-ITO em diversas proporções em solução de KOH 1 mol L<sup>-1</sup> a uma velocidade de varredura 10 mV s<sup>-1</sup>, na ausência e presença de glicerol, respectivamente.

Os voltamogramas contidos na Figura 2a não apresentaram uma região de adsorção-dessorção de hidrogênio bem definida em comparação a Pt/C, assim como também é possível observar o crescimento dos picos de oxidação e redução do par Sn<sup>2+</sup>/Sn<sup>4+</sup> na região de potencial -0,1 e -0,5V. Na Figura 2b, é visto que todos os eletrocatalisadores apresentaram densidades de corrente muito próximas, excetuando-se pelo material Pt/ITO, que apresentou uma menor corrente devido a alta resistência a transferência de cargas. Também é possível observar que nos materiais contendo ITO o potencial de início de oxidação glicerol é deslocado para potenciais mais negativos devido a ação do oxido contido no suporte, conforme visto em trabalhos de materiais contendo PtSn.

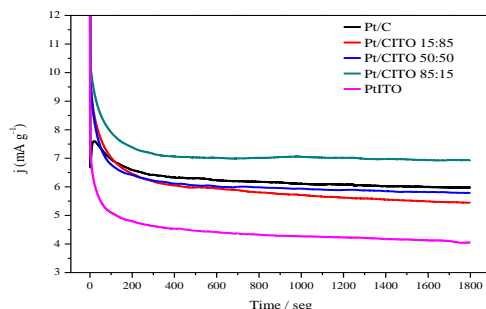
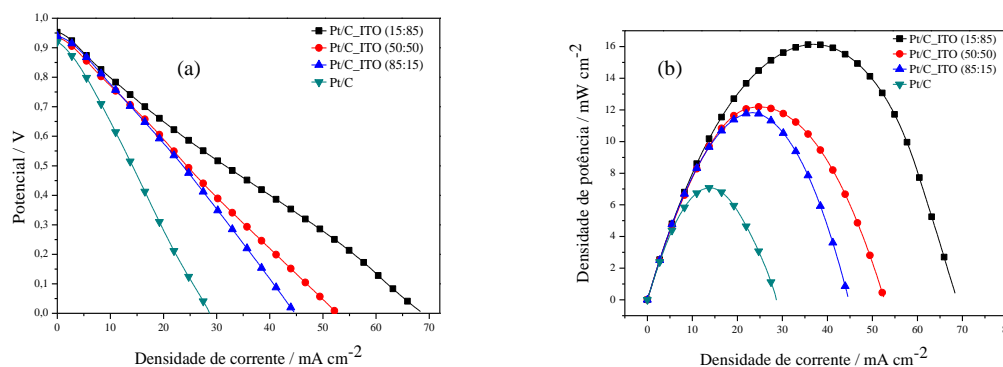


Figura 3- Resultados de cronoamperometria da oxidação do glicerol em -0,35 V sobre eletrocatalisadores de Pt/C-ITO em diversas proporções e Pt/C.

Na figura 3, é observar que conforme se aumenta a quantidade de ITO no catalisador de 100:0 para 85:15 a atividade aumenta, devido ao efeito do suporte, no entanto, o ITO apresenta maior resistência a transferência de cargas por isso, com o aumento na quantidade de ITO, no lugar de realçar o efeito do suporte na atividade a resistência a transferência de carga anula os ganhos de corrente causados pelo suporte e diminuindo a corrente total do material.

### Testes em células a combustível alcalina

Na Figura 4a, é possível observar-se que o potencial de circuito aberto da célula a combustível para Pt/C-ITO (15:85), Pt/C-ITO (50:50), Pt/C-ITO (85:15) e Pt/C foram entre 0,92-0,95 V, sendo que o maior valor obtido ocorreu para Pt/C-ITO (15:85). O EC Pt/C-ITO (15:85) também apresentou o maior valor de densidade de potência máxima de  $16 \text{ mW cm}^{-2}$ , seguido do Pt/C-ITO (50:50) que apresentou um valor de  $12 \text{ mW cm}^{-2}$ , Pt/C-ITO (85:15) obteve  $11 \text{ mW cm}^{-2}$ , Pt/C foi de  $7 \text{ mW cm}^{-2}$ . Os testes em célula a  $90^\circ\text{C}$  mostraram que a densidade de potência para EC Pt/C-ITO (15:85) foi quase três vezes superior aos obtidos utilizando Pt/C.



**Figura 4**-Desempenhos eletroquímicos de uma DMFC  $5\text{cm}^2$  em  $90^\circ\text{C}$  usando eletrocatalisadores anódicos Pt/C e Pt/C-ITO em diferentes proporções, com uma carga de  $2 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ , membrana Nafion<sup>®</sup> 117, glicerol ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ).

### 4. CONCLUSÕES

O método da redução via borohidreto de sódio foi efetivo para a produção dos eletrocatalisadores. Os padrões de difração de Raios-X destas misturas mostraram que houve uma interação entre os suportes. Para os testes da eletrooxidação de glicerol foi possível observar que o catalisador Pt/C-ITO (85:15) foi o mais promissor. Entretanto, os resultados em célula alcalina unitária alimentada com glicerol observou-se que a maior densidade de corrente foi obtida pelo EC Pt/CITO (15:85), seguido do Pt/C-ITO (50:50) e Pt/C-ITO (85:15) quando comparados a Pt/C. Diante dos resultados onde a melhor performance ocorreu para o EC Pt-C-ITO (15:85) obtidos nos experimentos em célula, torna-se necessária uma avaliação mais rigorosa dos parâmetros operacionais utilizados para identificar as possíveis causas desta diferença existente.

### 5. REFERÊNCIAS

- DA SILVA, S.G.; SILVA, J.C.M.; BUZZO G.S.; DE SOUZA, R.F.B.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; ASSUMPÇÃO, M.H.M.T. Electrochemical and fuel cell evaluation of PtAu/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p.10121-10127, 2014.
- HENRIQUE, R.S.; DE SOUZA, R.F.B.; SILVA, J.C.M.; AYOUB, J.M.S.; PIASENTIN, R.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; SANTOS, M.C.; NETO, A.O. Preparation of Pt/C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SnO<sub>2</sub> electrocatalysts by borohydride reduction process for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v.7, p.2036-2046, 2012.
- LEONETI, A.B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA S.V.W. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v.45, p.138-145, 2012.
- LIU, J.; ZHONG, C.; YANG, Y.; WU, Y.Y.; JIANG, A.K.; DENG, Y.D.; ZHANG, Z.; HU, H.B. Electrochemical preparation and characterization of Pt particles on ITO substrate: Morphological effect on ammonia oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.8981-8987, 2012.
- NETO, A.O.; DA SILVA, S.G.; BUZZO, G.S.; DE SOUZA, R.F.B.; ASSUMPCAO, M.H.M. T.; SPINACE, E.V.; SILVA, J.C.M. Ethanol electrooxidation on PdIr/C electrocatalysts in alkaline media: electrochemical and fuel cell studies. **Ionic**, v.21, p. 487-495, 2015.
- ZHAO, S.; WANGSTROM, A.E.; LIU, Y.; RIGDON, W.A.; MUSTAIN, W.E. Stability and activity of Pt/ITO electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v.157, p.175-182, 2015.
- ZHANG, Z.; XIN L.; LI W. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.119-120, p.40-48, 2012.