

DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES DE PD SUPORTADOS EM GRAFENO MODIFICADO PARA OXIDAÇÃO DE ETANOL

David Vinicius Arruda

Thiago de Moraes Mariano

Joelma Perez

Instituto de Química de São Carlos - USP

arrudadavid@usp.br

Objetivos

Sintetizar e avaliar eletrocatalisadores de Pd suportados em grafeno, grafeno dopado com nitrogênio e grafeno dopado com fluorocarbono. Os materiais serão avaliados frente à reação de oxidação de etanol e o desempenho comparado ao catalisador de Pd/C comercial.

Métodos e Procedimentos

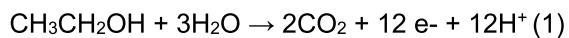
Para a realização deste trabalho, foram efetuadas pesquisas nas bases de dados SciFinder® e portal de periódicos da CAPES.

Resultados

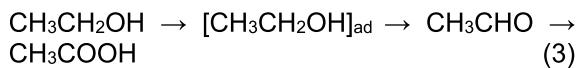
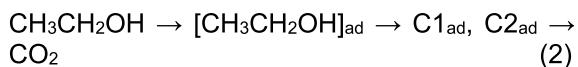
Neste período foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o assunto.

As células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) [1] estão entre os mais promissores dispositivos para geração de energia elétrica, sendo que as mais eficientes geram energia a partir da oxidação de hidrogênio no ânodo e da redução de oxigênio no cátodo. Por outro lado, a estocagem e distribuição do hidrogênio apresentam dificuldades que poderiam ser evitadas pela substituição do hidrogênio por combustíveis líquidos. Assim, as células a combustível de álcool direto (DAFC) [2] são uma alternativa vantajosa e interessante.

A reação de oxidação do etanol (ROE) em teoria possui uma alta densidade energética, pois libera 12 elétrons:



Na prática a reação demonstra ser mais complexa, além de ser uma reação mais lenta com a formação de intermediários e produtos, e a difícil ruptura da ligação C-C para a completa oxidação para CO₂. Essa reação pode ser descrita geralmente de duas formas, em meio ácido para catalisadores a base de Pt:



É possível ver que para a formação de CO₂ é possível partindo de intermediários C1 e C2 com diferentes graus de desidrogenarão, entretanto, romper a ligação C-C dificulta o processo e favorece a formação de acetaldeído e do ácido acético. Inúmeras pesquisas já foram feitas com o objetivo de desenvolver catalisadores bi e trimétálicos de Pt a fim de propiciar um aumento na combustão completa, tentando evitar, deste modo, esses e outros intermediários.^[2, 3]. Dentre os materiais de Pt estudados, os catalisadores a base de Pt-Sn^[3] têm apresentado os melhores resultados, entretanto a quantidade de intermediários formados é muito superior à quantidade de CO₂ produzida.

Catalisadores a base de paládio em meio alcalino são uma possibilidade que vêm sendo estudada para a oxidação do etanol, apresentando bons resultados. Uma vantagem do meio alcalino é diminuir o crossover do etanol, crossover é quando o etanol flui do ânodo pela barreira de eletrólito chegando ao

cátodo, assim bloqueando sítios ativos do catalisador.

Um estudo para avaliar o desempenho frente a ROE em meio alcalino foi realizado sobre catalisadores sintetizados a base de Pd com adição de Ni e Sn suportados em carbono. A efetividade do Pd foi comparada aos outros metais, a atividade catalítica do Pd aumentou com a adição do Ní e ao adicionar Sn foi notável. Um outro componente muito importante na preparação dos eletrocatalisadores é o seu suporte. Na última década o grafeno vem ganhando destaque devido a promessa de uma elevada estabilidade associada a um ganho na atividade eletrocatalítica.^[4, 5]

Nanopartículas de PtPd foram avaliadas para a ROE por Yang et al.^[5], as nanopartículas suportadas em um compósito grafeno-nafion, obtiveram superior atividade comparado a nanopartículas monometálicas de Pt ou Pd. Ren et al.^[6] utilizaram óxido de grafeno reduzido como suporte obtendo uma boa atividade e boa tolerância ao envenenamento, indicando que houve a formação de CO₂.

A figura 1 ilustra os perfis voltamétricos característicos de catalisadores de Pd/C na ausência (A) e na presença de etanol (B).

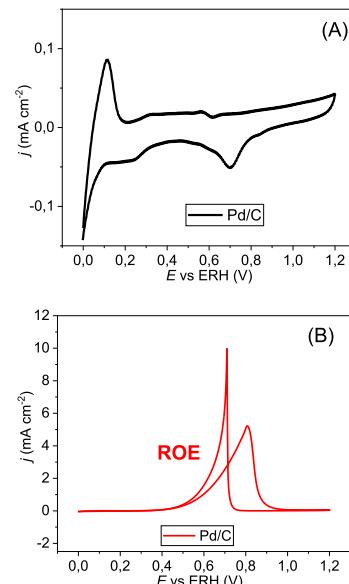
Dentro deste contexto, começaremos pela síntese e avaliação dos eletrocatalisadores de Pd suportados em grafeno dopado com nitrogênio e grafeno dopado com fluorocarbono para posterior avaliação da ROE em meio básico. Visando aumentar a eficiência da ROE, entender as variações nas atividades catalíticas em virtude da modificação do suporte.

Conclusões

Este projeto foi prejudicado pela Pandemia da COVID-19, não foi possível realizar as medidas experimentais. Apesar disso, foi possível: a execução de um levantamento bibliográfico sobre eletrocatalisadores de Pt e Pd suportados em grafeno e grafeno modificados para a reação de oxidação de etanol; realizar um aprendizado sobre os cálculos de área eletroquímica ativa para eletrodos de Pd, utilizando a voltametria cíclica nas regiões de hidrogênio e com a técnica de *stripping* de CO. Aprendizado de como fazer a análise de atividade eletrocatalítica de vários catalisadores,

utilizando resultados já disponíveis do grupo de pesquisa.

Figura 1- Catalisador Pd/C A) Voltamogramas cíclicos dos em NaOH 1,0 mol L⁻¹, 20 mV s⁻¹. B) Voltamogramas cíclicos em NaOH 1,0 mol L⁻¹ + 1,0 Mol L⁻¹ EtOH, 20 mV s⁻¹.



Referências Bibliográficas

- [1] G. Andreadis, V. Stergiopoulos, S. Song, P. Tsakarais, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *100*, 157-164; A. Arshad, H. M. Ali, A. Habib, M. A. Bashir, M. Jabbal, Y. Yan, *Thermal Science and Engineering Progress* **2019**, *9*, 308-321.
- [2] E. Antolini, *Journal of Power Sources* **2007**, *170*, 1-12.
- [3] J. M. Jacob, P. G. Corradini, E. Antolini, N. A. Santos, J. Perez, *Applied Catalysis B-Environmental* **2015**, *165*, 176-184.
- [4] E. Antolini, *Applied Catalysis B-Environmental* **2012**, *123*, 52-68; Jiamin Liua, H. J. Choib, L.-Y. Menga, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *in press*; D. Rajesh, P. I. Neel, A. Pandurangan, C. Mahendiran, *Applied Surface Science* **2018**, *442*, 787-796.
- [5] X. Yang, Q. D. Yang, J. Xu, C. S. Lee, *J Mater Chem* **2012**, *22*, 8057-8062.
- [6] F. F. Ren, H. W. Wang, C. Y. Zhai, M. S. Zhu, R. R. Yue, Y. K. Du, P. Yang, J. K. Xu, W. S. Lu, *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 3607-3614.