

EXATAS E DA TERRA

PURIFICAÇÃO E TRATAMENTO QUÍMICO DE CARBONO PARA APLICAÇÃO EM SÍNTESE DE CATALISADORES DE PLATINA

FLORES ARIAS, David Nahuel

Estudante do Curso de Engenharia de Energias- ILATIT- UNILA

E-mail: David.arias@aluno.unila.edu.br

SALGADO, Jose Ricardo Cezar

Docente/pesquisador do Curso de Licenciatura em Química – ILACVN-UNILA

E-mail: Jose.Salgado@unila.edu.br

1. Introdução

A célula combustível é um sistema eletroquímico com o objetivo de gerar energia elétrica por meio de reações entre um agente redutor e um agente oxidante as mesmas requerem o uso de eletrocatalisadores para promover a decomposição eletroquímica de maneira eficiente. Atualmente, a maioria dos catalisadores utilizados é à base de platina, devido a sua alta atividade catalítica. Apresenta alto desempenho para a reação de oxidação em meio alcalino ou ácido, e geralmente, são suportados em condutores de elétrons de elevada área de superfície específica, como o carbono, o qual pode ser submetido a funcionalização para a introdução de espécies oxigenadas em sua superfície que podem auxiliar nas propriedades eletrocatalíticas. No presente trabalho, catalisadores de platina suportados em carbono Vulcan XC-72R funcionalizado foram sintetizados pelo método de impregnação. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por voltametria cíclica e difratometria de raios X.

2. Metodologia

2.1 Tratamento do Carbono Vulcan XC-72R

Neste processo o carbono foi lavado diversas vezes com solução de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ com a finalidade de eliminar impurezas, como por exemplo, partículas de enxofre no composto comercial. *Etapa 1:* O Carbono Vulcan XC-72R e solução de HCl 6 mol L⁻¹ foram levados a agitação/aquecimento por um período de 2 h. Após atingir a temperatura ambiente o material foi filtrado. *Etapa 2:* O carbono da etapa 1 é lavado com H₂O destilada e submetido a agitação/aquecimento com um período de 2 h, filtrando-o novamente. A amostra resultante é colocada na estufa a 120 °C durante 3 h obtendo assim o carbono tratado.

2.2 Preparação do catalizador Pt/C

A preparação deste catalizador consiste na impregnação do carbono com solução de sais de platina e, posteriormente, redução destes metais com solução de borohidreto de sódio $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ (NaBH_4) [2]. A solução de NaBH_4 foi adicionada lentamente em pequenas porções, a seguir levado no banho ultra-som a temperatura ambiente por um período de 30 min. O catalisador obtido foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

2.3 Caracterização física

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi empregada com o objetivo de determinar os parâmetros estruturais dos catalisadores utilizados, especificamente a estrutura cristalina. A partir dos DRX foi possível determinar o tamanho médio das partículas calculado a partir da largura da metade da altura máxima de um dos picos que deve ser um que não seja afetado por interferências da banda larga do suporte de carbono. Para a estimativa do diâmetro das partículas fez-se um ajuste gaussiano do pico e empregou-se a equação de Scherrer [3].

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

Sendo d é o diâmetro médio das partículas de Pt. k é uma constante de proporcionalidade que cujo valor pode se situar entre 0,84 e 0,89, dependendo da geometria das partículas. λ é o comprimento de onda da radiação, no intervalo $30\text{-}90^\circ$. Foi utilizado o difratômetro de raios X da marca Pan Analytical com 2θ empregando radiação do cobre, $\text{Cu K}\alpha$.

2.4 Caracterização eletroquímica

O estudo em meia célula foi feito com o emprego das técnicas de voltametria cíclica em meio ácido na ausência e presença de metanol com o intuito de determinar a área eletroquimicamente ativa através da adsorção de hidrogênio e avaliar atividade catalítica frente ao metanol [1]. Usou-se um eletrodo de referência de hidrogênio (ERH), carbono vítreo como eletrodo auxiliar, e uma tinta de catalisador depositado sobre carbono vítreo, como eletrodo de trabalho. As soluções empregadas foram ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em presença e ausência de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Foi utilizada a técnica de voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB (modelo PGSTAT128N) para avaliar a superfície do catalisador obtido.

3. Fundamentação teórica

A matriz energética do País está completamente desbalanceada por conta da elevada dependência da energia hidráulica, além da grande dependência de fontes de combustíveis

fósseis para a transformação de energia. Isto tem causado uma preocupação permanente com relação a distribuição e suprimento destes combustíveis devido aos conflitos geopolíticos, assim como melhorar a qualidade de vida da sociedade moderna sem aumentar os danos causados a natureza. Dentre as tecnologias emergentes, as células a combustível têm se destacado como fonte alternativa de energia. Sendo dispositivos que convertem energia química de combustíveis e um oxidante, diretamente em eletricidade, através de reações de oxirredução, produzindo apenas água e calor como subprodutos. Existem diversos tipos de células a combustível, que são geralmente classificados pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação. Dentre as células a combustível de baixa temperatura (até 200 °C) destaca-se as células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estas células a combustível podem se utilizar álcoois (*Direct Alcohol Fuel Cell*) e a (*Direct Ethanol Fuel Cell*) que são combustíveis líquidos, como metanol e etanol. Os catalisadores empregados na atualidade são vários e dependem do meio, das propriedades do material e do tipo de combustível que é empregado. Entre os catalisadores a platina que é usualmente empregada nos eletrodos que são ancorados numa matriz hidrofóbica de carbono, sendo a mais ativa e mais estável para as reações de redução de oxigênio. Para esta finalidade, são usados materiais na forma de partículas suportadas em carbono de alta área superficial, onde as propriedades físico-químicas do carbono são fortemente dependentes da natureza inicial do material e das condições de tratamento.

4. Resultados

Os resultados mostraram também que foi possível a deposição do sal de platina e sua redução com a solução de borohidreto de sódio NaBH_4 na sua forma cristalina. O difratograma de raios X obtido para o catalisador Pt/C mostrou-se uma estrutura cristalina de platina suportada sobre as nanopartículas de carbono. Assim, estes resultados mostram claramente os cinco picos principais característicos da face centrada cúbica (FCC) cristalina de Pt, dos quais são aproximadamente 40° , 43° , 65° , 84° e 86° . O tamanho de partículas e a área superficial foram na ordem de 4,6 nm e $61,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Os resultados das voltametrias cíclicas mostraram comportamento eletroquímico relacionados a platina policristalina. Neste sentido, observaram-se os picos definidos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, e também, foi possível observar as regiões de desprendimento de oxigênio. Pela região de dessorção de hidrogênio, foi possível obter o valor da área eletroativa assumindo uma carga de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a superfície da platina. O valor foi de $0,0122 \text{ m}^2$. Esta área comparada com a literatura foi baixa devido a baixa adsorção de hidrogênio.

5. Conclusões

Na análise de difração de raios-x observou-se um tamanho de partícula que sugere um bom desempenho do eletrodo com Pt/C, referente as reações em células a combustível. Na voltametria cíclica para oxidação de metanol da platina sobre o carbono funcionalizado foi possível observar que houve densidades de corrente consideráveis para aplicações práticas. No entanto, falta avaliar as propriedades do carbono funcionalizado.

6. Agradecimentos

Ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica - PIBIC da UNILA. Ao Professor Doutor Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso do Instituto Latino-americano de Ciências da Vida e da Natureza pelas análises de difratometria de raios X.

6 Referências bibliográficas

[1] Salgado, J. R. C. **Desenvolvimento de catalisadores de Pt-Co/C para reação de redução de oxigênio em células a combustível de membrana de troca protônica**. São Carlos, 2005. 102p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Paulo/ Universidade de São Paulo

[2] Gonzalez E.R.; Ticianelli, E.A.; Pinheiro, A.L.N.; Perez, J.; **Processo de obtenção de catalisadores de platina dispersa através da redução com ácido fórmico**. /Patente Brasileira, INPI-SP n o 00321, 1997.

[3] NETO, A.O.; GIZ, M.J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **The Electro oxidation of Ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo Particles Supported on High Surface Area Carbon.** *J. Electrochem. Soc.*, v.149, p.A272-A279, 2002.

[4] Salgado, J., Quintana, J., Calvillo, L., Lázaro, M., Cabot, P., Esparbé, I. and Pastor, E. (2008). Carbon monoxide and methanol oxidation at platinum catalysts supported on ordered mesoporous carbon: the influence of functionalization of the support. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(45), p.6796.