

Desenvolvimento de catalisadores a base de Pd dispersos em pó de carbono para a reação de oxidação de etanol em meio alcalino.

Pollyana F. da Silva*¹ (IC), Sérgio Antônio S. Machado¹ (PQ), Marcelo L. Calegari¹ (PQ)

¹GMEME – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – Av. Trabalhador São Carlense 400, Centro – São Carlos, SP. CEP 13566-000, CP. 780.

*pollyana@iqsc.usp.br

Palavras Chave: Eletrocatalise, Células combustíveis, Oxidação de Etanol.

Introdução

Células a combustível operando diretamente com etanol são alternativas viáveis para a geração de energia, devido, principalmente, ao apelo ecológico, uma vez que este combustível possui uma cadeia de abastecimento que já está em vigor e sua densidade energética é maior que a do metanol, utilizado nas DMFC's: 8,0 kWh / kg e 6,1 kWh / kg, respectivamente. A viabilidade comercial de uma célula combustível depende da densidade de corrente gerada pela oxidação do combustível e esta deve ocorrer em baixos sobrepotenciais, o que pode ser otimizado pela utilização de catalisadores.

Um dos possíveis candidatos que poderiam ser utilizados como catalisadores para oxidação de etanol é o Pd, entretanto, este metal é capaz de ativar a reação de oxidação desse álcool apenas em soluções alcalinas ($\text{pH} \geq 12$)[1]. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre compósitos de pó de carbono modificados com Pd, e óxidos de Ce, Ni e Co pelo método sol-gel.

Resultados e Discussão

Sintetizaram-se pelo método sol-gel quatro diferentes catalisadores, todos contendo aproximadamente 20% em massa de Pd e com proporções de 1:1 entre o paládio e óxidos modificadores: Pd/C, PdCeO₂/C, PdCo₃O₄/C e PdNiO/C.

A partir de voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol foi possível selecionar diferentes parâmetros que permitiram construir a Tabela 1. Em eletrocatalise tem-se que o efeito catalítico é maior quanto mais próximo do potencial termodinâmico ocorrer a oxidação do álcool. Deste modo, os catalisadores PdCeO₂/C e PdCo₃O₄/C apresentam melhores resultados dentre os materiais analisados, enquanto que PdNiO/C o pior. As variações dos valores de corrente de pico de oxidação devem-se

provavelmente a diferenças nas áreas superficiais dos catalisadores.

Tabela 1. Comparação do desempenho dos eletrocatalisadores.

Catalisador	Potencial de início da oxidação (V)	Corrente de pico de oxidação
Pd/C	0,417	20,27
Pd-CeO ₂ /C	0,344	2,970
Pd-Co ₃ O ₄ /C	0,350	7,368
Pd-NiO/C	0,560	1,586

Os resultados obtidos com as medidas cronoamperométricas são apresentados na Figura 1. Observa-se que o decaimento de corrente para todos os catalisadores ocorre com diferentes intensidades até 300 s, devido ao envenenamento do catalisador.

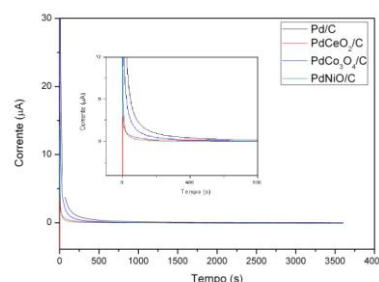


Figura 1. Medidas cronoamperométricas a 0,6 V dos diferentes catalisadores de paládio.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a adição dos óxidos CeO₂ e Co₃O₄ contribuiu para melhorar o desempenho eletrocatalítico do catalisador de paládio mas não evitam o envenenamento da superfície.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo financiamento (Processo N^o).

¹ C. Bianchini, P.K. Shen, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4183-4206.