



Eletro-oxidação de glicerol em nanopartículas de Cu decoradas com Pt

Palavras-Chave: Eletro-oxidação, Glicerol, Nanopartículas

Autor:

Antonio Francisco Morino Neto - FEEC

Prof. Pablo Sebastián Fernández (Orientador) - IQ

INTRODUÇÃO:

A medida que o mundo se desenvolve e cria novas tecnologias cada vez mais avançadas, novas formas de produção de combustíveis são criadas buscando a maior eficiência e o menor custo e impacto no meio ambiente, sendo a eletrocatalise mais uma dessas técnicas. A partir desse processo, produtos como o glicerol podem ser transformados em subprodutos com alto valor agregado de forma limpa e econômica [1]. Com o uso de nanocatalisadores, esse processo se torna ainda mais interessante, uma vez que são necessárias quantidades pequenas de materiais para realizar as reações de eletro-oxidação. Nesse contexto, nanopartículas (NPs) com estrutura casca-núcleo (*core-shell*) se mostram uma boa alternativa para esse processo. O foco desse trabalho se direciona na síntese de NPs de Cu com superfícies modificadas por Pt, a caracterização desses catalisadores e o seu uso para a eletro-oxidação de glicerol.

O glicerol é um combustível de alta importância na indústria [2]. Por meio de vários processos, é possível transformar as moléculas desse combustível em diversos subprodutos, como ácido glicérico, gliceraldeído, di-hidroxiacetona, entre outros [1]. A eletro-oxidação com nanocatalisadores de diversos materiais é um dos desses processos, em especial as NPs de platina (Pt) por possuírem alta estabilidade e afinidade [3]. Porém, por ser um metal nobre, o uso da platina torna esse processo caro e pouco viável [4], incentivando a procura de materiais alternativos.

A estrutura *core-shell* consiste em um núcleo feito de um material mais barato e uma camada de Pt revestindo a estrutura em diferentes proporções, barateando o processo sem perder a qualidade na reação [5]. Como as reações ocorrem na superfície do catalisador, é necessário que o material mais eficiente, no caso a Pt, esteja apenas na parte mais externa da nanopartícula durante a reação, enquanto outro material menos nobre como o Cu possa ser usado como suporte, uma vez que ele não será o principal agente na reação. O presente projeto tem como foco o uso de NPs de Cobre (Cu) suportadas em Carbono com revestimento de Pt em diferentes proporções Pt/Cu

(0%, 1%, 5% e 10%), desde a síntese até a caracterização e outros processos para avaliar como esses materiais se comportam.

METODOLOGIA:

A metodologia adotada para a síntese das NPs de Cu foi baseada em Ávila-Bolívar, Beatriz, et al. [6].

Materiais utilizados para síntese de 1g de catalisador:

- 0,8g Carbon Vulcan XC-72
- 0,535g de CuCl_2 di-hidratado (99%);
- 0,119g de NaBH_4 (99%);
- 0,119g de Polivinilpirrolidona (PVP); /
- 40 mL de Dimetilformamida (DMF, 99,8%)

Sobre agitação magnética, misturar o DMF, PVP, catalisador (CuCl_2) e NaBH_4 . Por fim, adicionar o Carbono Vulcan após 30 minutos de agitação constante.. Usando um sistema de filtração a vácuo (figura 1), o catalisador deve ser lavado com acetona comercial com pelo menos quatro vezes o volume da solução. Ao fim da filtração, as NPs serão lavadas com água Milli-Q. Os resíduos serão levados à estufa com temperatura de 50 °C por uma noite.



Figura 1: sistema de filtração à vácuo para secagem das NPs.

A metodologia adotada para a substituição galvânica foi baseada em Geboes, Bart, et al [7]. O processo da substituição galvânica consiste em revestir as NPs com outros metais durante uma agitação magnética sob temperatura controlada. Uma solução de H_2PtCl_6 (concentração 0,1 M) foi preparada para o revestimento de Pt na superfície das NPs. As NPs de Cu foram dissolvidas em

água Milli-Q e aquecidas entre 50 °C e 70 °C sob agitação constante. O material foi repartido em três porções e para cada concentração de Pt (1%, 5% e 10%) foi adicionado uma quantidade da solução de H_2PtCl_6 de acordo com a proporção desejada. Por fim, deve-se deixar sob agitação magnética por 1h ~ 1h:30min. Após esse processo, a solução foi filtrada à vácuo usando água Milli-Q, levada à estufa a 50 °C durante uma noite e estocada em recipientes devidamente higienizados.

Após todo o processo de síntese das NPs, é necessário caracterizar esses catalisadores utilizando várias técnicas como Voltametria e HPLC. A voltametria é uma técnica que nos permite observar o comportamento dos catalisadores em diferentes potenciais em uma célula química controlada (figura 2). Para esse tipo de medida, é necessário dissolver as NPs e aplicar algumas gotas em um dos eletrodos (eletrodo de trabalho), que é onde de fato as reações acontecem, e esperar secar. Além disso, é necessário conectar outros componentes, como: eletrodo de referência, contra-eletrodo, capacitor, tubos de ar, etc. Com a ajuda de um software, a tensão aplicada na célula é variada e a corrente produzida é registrada, na forma de um voltamograma.

Além disso, o HPLC (figura 3) é uma técnica utilizada para identificar quais produtos foram formados durante a eletroxidação de glicerol utilizando os catalisadores, observando se há alguma seletividade para um certo produto, por exemplo



Figuras 2 e 3: À esquerda, um exemplo de célula eletroquímica utilizada para caracterizar catalisadores. À direita, o HPLC acoplado a uma célula eletroquímica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O primeiro resultado obtido se refere às voltametrias, gráficos que relacionam a tensão na célula e a corrente produzida, dos catalisadores de Cu revestidos por Pt em diferentes proporções:

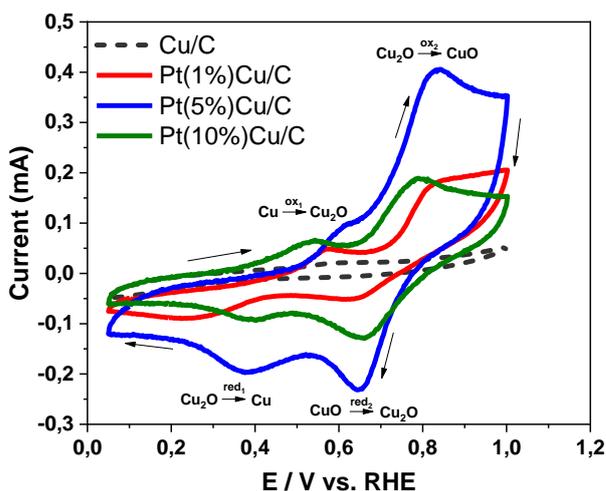


Figura 1: Voltametria dos nanocatalisadores de Cu com diferentes teores de Pt. Conforme as reações de oxidação e redução ocorrem, elétrons são liberados ou capturados pelos átomos, o que altera a corrente elétrica dentro das células.

Vemos a partir do Voltamograma que o catalisador de Cu com teor de 5% de Pt foi o que obteve maior corrente dentre os demais, atingindo cerca de 0,4 mA. Comparando com o catalisador puro de Cu (0%, linha tracejada), o aumento de corrente elétrica substancialmente maior. Além desses voltamogramas realizados sem a presença do glicerol (chamados de voltamogramas “Branco”), outros voltamogramas foram feitos com a presença do álcool:

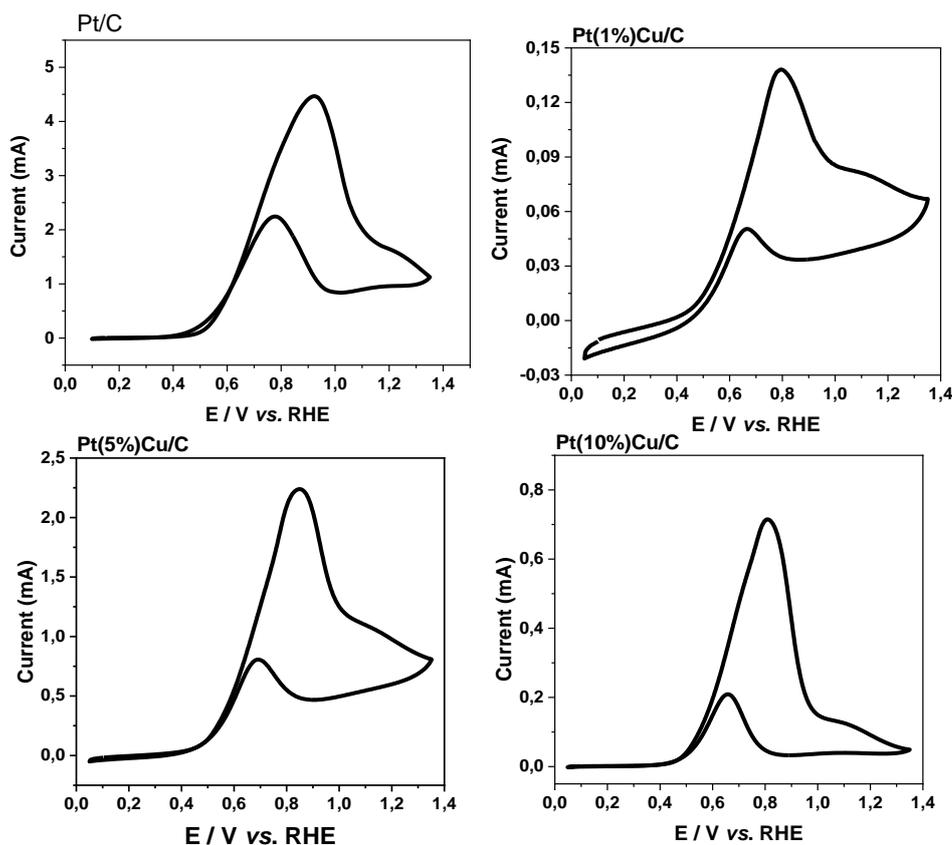


Figura 2: Oxidação de glicerol com catalisadores de Cu com diferentes teores de Pt. Note que apesar das curvas apresentarem formatos similares, por serem a mesma reação, os valores de corrente são diferentes, mostrando que o teor de Pt interfere diretamente na catálise. O primeiro gráfico se refere a um catalisador puro de Pt para fins comparativos.

A partir da figura 2, vemos que comparando com a corrente produzido com um catalisador puro de Pt, os catalisadores de Cu não apresentaram uma performance equivalente, porém considerando que a quantidade de Pt nesses catalisadores é muito pequena, os resultados obtidos com as NPs de Cu foram relativamente satisfatórios.

Além dessas análises, outro importante resultado é o HPLC, uma técnica capaz de identificar quais produtos da oxidação de glicerol foram formados utilizando esses catalisadores de Cu decorados com Pt, a fim de descobrir se algum desses catalisadores são mais seletivos para certos subprodutos. Como essa técnica é muito sensível e deve ser realizada com muito cuidado e seus dados serem devidamente tratados, esses resultados ainda não foram possíveis de serem obtidos, logo ainda não é possível caracterizar as NPs de Cu com respeito a sua seletividade.

BIBLIOGRAFIA

1- S. Carrettin , P. McMorn , P. Johnston , K. Griffin and G. J. Hutchings. **Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1329–1336

2 - A. Villa, N. Dimitratos, C.E. Chan-Thaw, C. Hammond, L. Prati, G.J. Hutchings. **Glycerol oxidation using gold-containing catalysts.** *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015), pp. 1403-1412

3 - 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.

4 - LEE, Young-Woo; CHA, SeungNam; PARK, Kyung-Won; SOHN, Jung Inn; KIM, Jong Min. **High Performance Electrocatalysts Based on Pt Nanoarchitecture for Fuel Cell Applications.** *Journal of Nanomaterials - Hindawi Publishing Corporation*, Volume 2015, pg. 1-20.

5- Silva, Rudyere Nascimento. **"Obtenção de catalisadores com estrutura Core–Shell para aplicação na reação de redução de oxigênio."** (2016).

6 - Ávila-Bolívar, Beatriz, et al. **"Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate on Easily Prepared Carbon-Supported Bi Nanoparticles."** *Molecules* 24.11 (2019): 2032.

7 - Geboes, Bart, et al. **"Surface and electrochemical characterisation of a Pt-Cu/C nanostructured electrocatalyst, prepared by galvanic displacement."** *Applied Catalysis B: Environmental* 150 (2014): 249-256.