



VI WORKSHOP Química Inorgânica

Das Macromoléculas aos Pontos Quânticos

06 a 08 de Novembro | Evento Nacional

Síntese e aplicação de M@Pt/C (M = Co, Ni e Sn) na eletrocatalise da reação de oxidação de glicerol em meio alcalino

Rudyere Nascimento Silva^{1*} (PG), Leandro Aparecido Pocrifka¹ (PQ), Raimundo Ribeiro Passos³ (PQ)

* rudyere.nascimento@gmail.com

¹ Laboratório de Eletroquímica e Energia – LEEN, Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, 69080-900, Manaus - AM, Brasil

Palavras-Chave: core-shell, eletro-oxidação, glicerol

Introdução

A utilização de glicerol em células a combustível tem despertado bastante interesse, pois trata-se de um álcool de fácil obtenção, de baixo custo e que pode gerar boas densidades de corrente. No contexto envolvendo o aprimoramento de Células a Combustível de Álcool Direto (DAFCs), catalisadores à base de platina (Pt) com estrutura do tipo *core-shell* demonstraram-se como alternativas promissoras na catálise da reação de oxidação de álcoois, inclusive na reação de oxidação de glicerol (ROG) (LIMA et al., 2023; KAHRAMAN e AKIN, 2024).

Com o intuito de contribuir com a busca por melhores catalisadores, este trabalho tem como objetivo a obtenção de catalisadores com estrutura *core-shell* combinando Pt com diferentes metais para então investigar suas atividades frente à ROG.

Material e Métodos

A síntese empregada consistiu na redução química sequenciada. Na qual, primeiramente obteve-se nanopartículas de metais menos nobres através da redução de seus precursores com NaBH_4 . Estas nanopartículas atuaram como núcleos para um posterior recobrimento de Pt pela redução de seu precursor através da utilização de ácido ascórbico. Os catalisadores sintetizados foram: Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C.

Os materiais sintetizados foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (MEV e MET, respectivamente) e caracterizações eletroquímicas. Também foram realizados ensaios de eletro-oxidação de glicerol

em meio básico utilizando a técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria. Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*) foram empregadas para observar a formação de subprodutos.

Resultados e Discussão

Figura 1. DRX de Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C comparados com Pt/C.

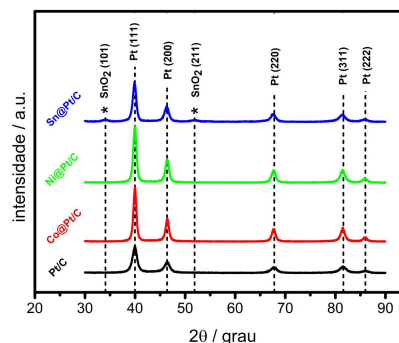
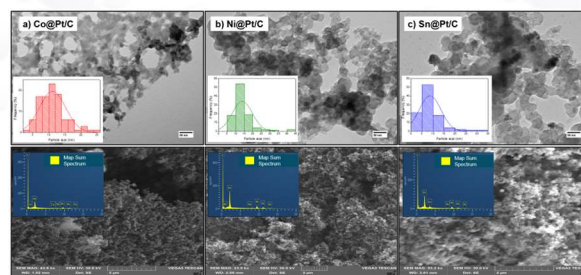


Figura 2. Micrografias MEV e MET de a) Co@Pt/C, b) Ni@Pt/C e c) Sn@Pt/C.





VI WORKSHOP Química Inorgânica

Das Macromoléculas aos Pontos Quânticos

06 a 08 de Novembro | Evento Nacional

As análises de DRX (Figura 1), MEV e MET (Figura 2) comprovam a característica nanoestrutural dos catalisadores sintetizados, bem como demonstraram indicativos que a superfície deles é constituída majoritariamente por Pt, corroborando o caráter *core-shell* (CASTAGNA et al., 2019; HAMMED et al., 2019).

Através das análises de voltametria cíclica com eletrólito alcalino contendo glicerol (Figura 3), observou-se que Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C demonstraram menor potencial de início de reação (E_{onset}), além de apresentarem maiores picos de densidade de corrente em comparação com Pt/C.

Figura 3. Voltamogramas de Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C comparados com Pt. Eletrólito: 1,0M KOH + 1,0M glicerol.

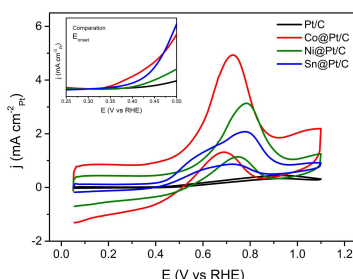
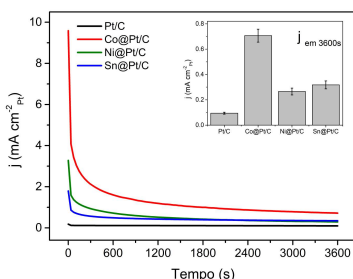


Figura 4. Ensaio de cronoamperometria em 0,6V por 3600 segundos. Eletrólito: 1,0M KOH + 1,0M glicerol.

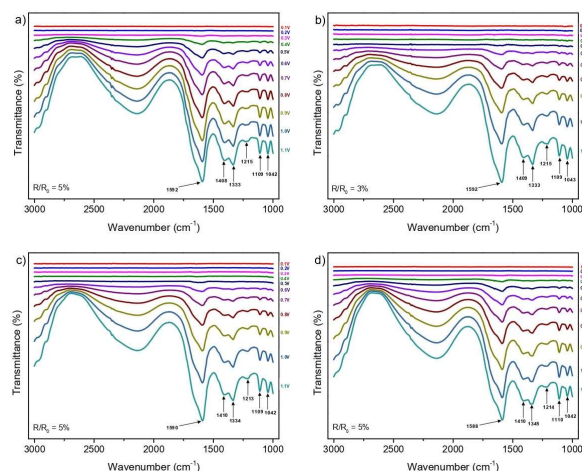


Ensaio de cronoamperometria realizados em potencial fixo de 0,6 Volts durante 3600 segundos (Figura 4) também demonstram melhor desempenho para os catalisadores Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C ao final do processo.

Os resultados de FTIR *in situ* (Figura 5), por sua vez, demonstram que, durante a varredura no

sentido positivo de potencial (entre 0,1V a 1,1V), os catalisadores formam subprodutos semelhantes para a ROG, o que indica que o mecanismo reacional para eles é bastante semelhante. Com o surgimento de bandas relacionadas à formação de íons formiato (1215 cm^{-1}) e carbonato (1409 cm^{-1}), há o indicativo claro de que a ROG sobre os catalisadores sintetizados promove a quebra de ligações C-C do glicerol (OTTONI et al., 2016).

Figura 5. Espectros FTIR *in situ* (eletrólito:1,0M KOH + 1,0M glicerol) entre 0,1 e 1,1V: a) Pt/C; (b) Co@Pt/C, (c) Ni@Pt/C e (d) Sn@Pt/C.



Conclusões

Após as análises eletroquímicas, observou-se que Co@Pt/C, Ni@Pt/C e Sn@Pt/C demonstraram maior desempenho frente à ROG em comparação com Pt/C. A reação sobre os catalisadores proporciona a formação de subprodutos C3, C2 e C1.

Agradecimentos

UFAM, LEEN, PPGQ, LTMOE, CMABio e IFAM..

¹CASTAGNA et al. International Journal of Hydrogen Energy, 44 (2019), 5970-5982.

²HAMEED et al. Microchemical Journal, 145 (2019), 354–366.

³KAHRAMAN e AKIN. Energy Conversion and Management, 304 (2024), 118244.

⁴LIMA et al. Nanomaterials, 13 (2023), 1173.

⁵OTTONI, et al. Ionics, 22 (2016), 1167–1175.