



Química no cotidiano: relação entre o ensino e pesquisa
17 a 19 de junho de 2024

ELETRCATALISADORES SUPORTADOS EM QUITOSANA PARA A REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL

Jucilane de Souza Braga¹, Julianna Ferreira Cruz¹, Paulo José de Souza Maia², Gustavo Frigi Perotti¹, Elson Almeida de Souza¹

¹ Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia (ICET), Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

² Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ – Campus Macaé)

jucilanebraga@gmail.com

RESUMO

A maior parte das necessidades mundiais de energia é atualmente atendida pela queima de combustíveis fósseis em processos térmicos de baixa eficiência. Com base nesses aspectos, uma alternativa promissora para a produção de energia, são as células a combustíveis. As Células a Combustíveis de Metanol Direto (DMFC) são consideradas como fonte de energia alternativa e promissora para uso em sistemas móveis e estacionários. O presente trabalho utilizou o metanol como combustível, avaliando a eletro-oxidação de álcool usando eletrocatalisadores PtRu/Q, Pt/Q. Os catalisadores foram preparados via Método do Ácido Fórmico (MAF). O comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores foi verificado via técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria em meio ácido. Diante dos resultados, o catalisador Pt/Q foi o que apresentou o melhor desempenho na atividade catalítica em meio ácido na ausência e presença do álcool. No teste de estabilidade feito pela técnica de cronoamperometria com tempo de 1800 s verificou-se que Pt/Q obteve maior valor da corrente ao fim do teste, $0,28 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Palavras-Chave: Células a combustíveis; metanol; eletrocatalisadores.

1. INTRODUÇÃO

A sociedade atual encara sérias dificuldades devido a diversos fatores. Existem dois problemas relacionados que são de crucial importância para o futuro da sociedade: o esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente. Estes problemas estão relacionados porque uma das principais fontes de poluição ambiental é o uso indiscriminado de combustíveis fósseis para produzir energia (Gonzalez, 2000). Uma alternativa que vem ganhando vários destaques é a Célula a Combustível (CaC), que gera energia limpa. A busca por tecnologias capazes de produzir energia de fontes alternativas tem ganhado relevância. Surgem as Célula a Combustível de Álcool Direto (DAFCs), onde o combustível é um líquido e que oferecem elevada densidade energética (Sales, 2018).

A quitosana é obtida da quitina que é um polissacarídeo natural importantíssimo (Azevedo, 2007). Nos estudos eletroquímicos encontram-se várias razões para o estudo da quitosana como sustentação para os materiais catalíticos. Algumas pesquisas da aplicação da quitosana encontram-se na área da catálise, em que sua principal vantagem é na catálise heterogênea como suporte (Azevedo, 2007; Finashina *et al.*, 2006). Os catalisadores desempenham um papel crescente na busca de um meio ambiente mais limpo, tanto por meio da destruição de poluentes quanto do desenvolvimento de processos industriais mais limpos e que formam menos produtos secundários indesejados (Zhang, 2003). A platina é extensivamente utilizada como eletrodo em processos eletrocatalíticos por ser um metal nobre que além de apresentar estabilidade em diversos meios



Química no cotidiano: relação entre o ensino e pesquisa 17 a 19 de junho de 2024

eletrolíticos, possui alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas (Santos, 2001). A química dos complexos de rutênio tem atraído contínua atenção, pela grande variedade e versatilidade de estruturas e reatividades exibida pelos compostos desse metal (Scarlat; Dallemand; Motola; Monforti-Ferrario, 2013).

2. OBJETIVO GERAL

Sintetizar e avaliar a atividade electrocatalítica de catalisadores contendo metais suportados em polímero natural (quitosana) em reações de eletro-oxidação de metanol

3. METODOLOGIA

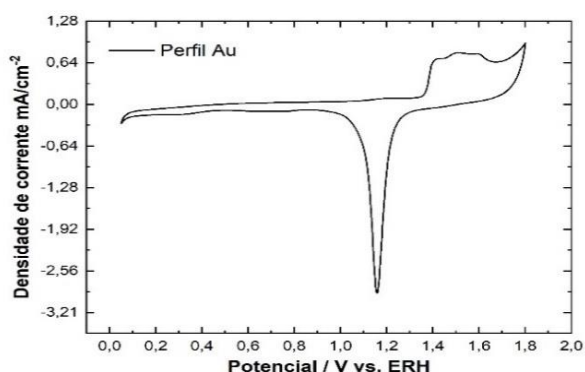
A preparação dos nanocompósitos de metal e quitosana se deu via adaptação da metodologia descrita por Ekrami-kakhki *et al.* (2011). Preparou-se uma solução de quitosana em ácido acético 1%, com o auxílio de um agitador, a solução depois foi filtrada. A produção de nanopartículas sobre o biopolímero foi feito da seguinte forma: as frações do volume, foram calculadas, da solução com os reagentes precursores, e em seguida foram misturados com a solução de quitosana, essa mistura foi agitada. Preparou-se uma solução aquosa de ácido fórmico, usada como agente redutor. Feito isto, a solução foi rapidamente adicionada a mistura e agitada, até completar a redução dos sais de metal.

A caracterização eletroquímica de PtRu/Q e Pt/Q (Q = Quitosana) foi realizada por meio da voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA), utilizando uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos, na ausência e presença de metanol a 1 mol L⁻¹. Fizeram parte da célula eletroquímica um eletrodo de trabalho (disco de ouro), foi usado como suporte, o eletrodo de referência reversível de hidrogênio (ERH) e o contra eletrodo (placa de platina), imersos em um eletrólito de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) (0,5 mol L⁻¹).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

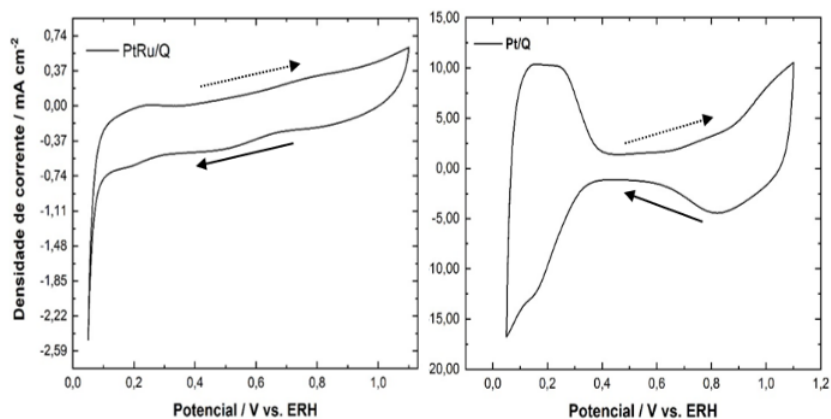
Na Figura 1, após a limpeza da superfície do ouro, foi realizada VC, com intuito de verificar a presença de impurezas (outras espécies químicas) na superfície do eletrodo. Diante disso foi verificado o comportamento voltamétricos de PtRu/Q e Pt/Q na ausência de metanol (Figura 2). O perfil voltamétrico de Pt/Q possui três regiões bem definidas: região de adsorção/dessorção de hidrogênio, região de dupla camada e região em que ocorrem os processos oxidativos sobre a platina e isso se dá em função do metal base, que possui um perfil característico (Ribeiro *et al.*, 2018).

Figura 1 - Voltametria cíclica do eletrodo de Au em meio ácido (H₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹), intervalo de potencial entre 0,05 a 1,8 V vs. ERH, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.



Fonte: A autora (2023).

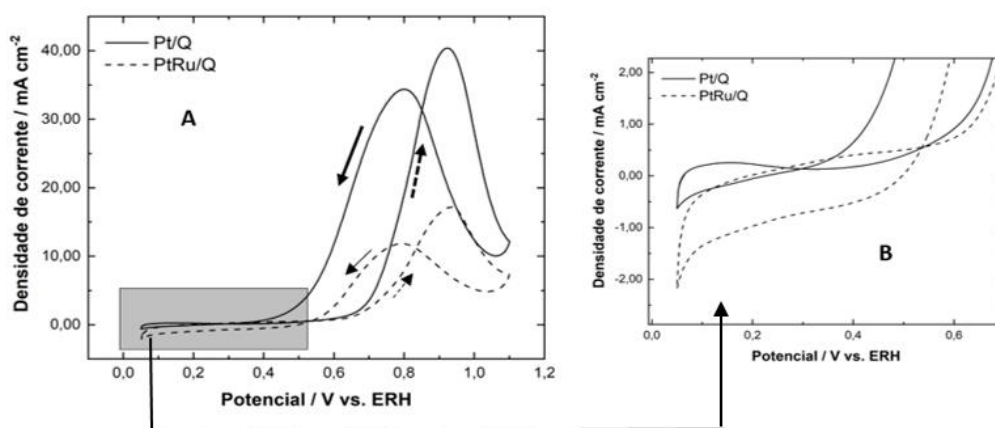
Figura 2 - VC dos eletrocatalisadores PtRu/Q, Pt/Q, em meio ácido, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ a 25°C . Varredura anódica ($\cdots >$) e varredura catódica (\rightarrow)



Fonte: A autora (2023).

O voltamograma cíclico de PtRu/Q e Pt/Q na presença do metanol a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 3A), apresenta picos bem definidos tanto na varredura anódica como na catódica, demonstrando a unânime atividade superficial dos eletrocatalisadores para a oxidação do metanol. Observa-se, na Figura 3B (é uma parte da figura 3A demarcado com o quadro cinza), uma breve antecipação do potencial inicial de oxidação do álcool para PtRu/Q, a qual se dá em função do aumento da densidade de corrente de oxidação desde o início da VC e que torna efetiva acima de $0,5\text{V}$.

Figura 3 - Voltametria cíclica na presença do metanol em meio ácido (H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol/L}$), intervalo de potencial entre $0,05$ a $1,1 \text{ V vs. ERH}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.

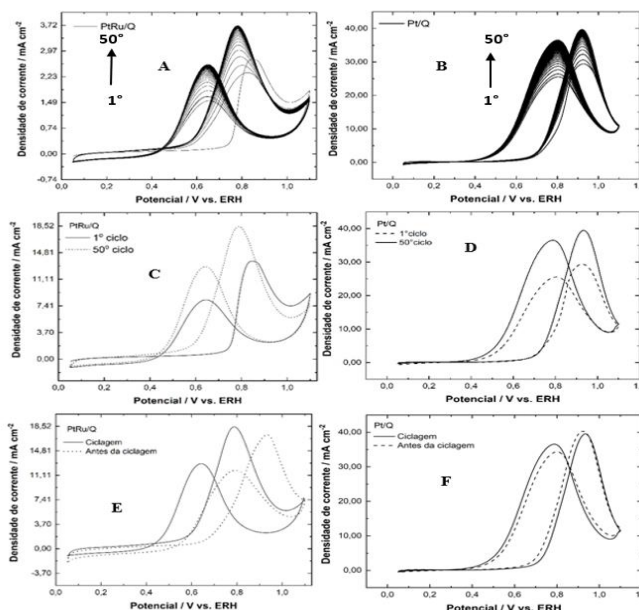


Fonte: A autora (2023).

O teste de ciclagem para PtRu/Q, Pt/Q em meio ácido (H_2SO_4) na presença do álcool pode ser observado na Figura 4. É possível observar nas Figuras 4A-D que houve um aumento de densidade de corrente e uma antecipação no potencial de oxidação do metanol ao longo da ciclagem, e que após os últimos ciclos o perfil do catalisador permaneceu estável. O que sugere uma ativação da superfície eletródica após a ciclagem, essa observação pode ser corroborada pelos perfis antes e depois da ciclagem, apresentando valores de densidade de correntes maiores (Figura 4E) ou

semelhantes pós a ciclagem (Figura 4F).

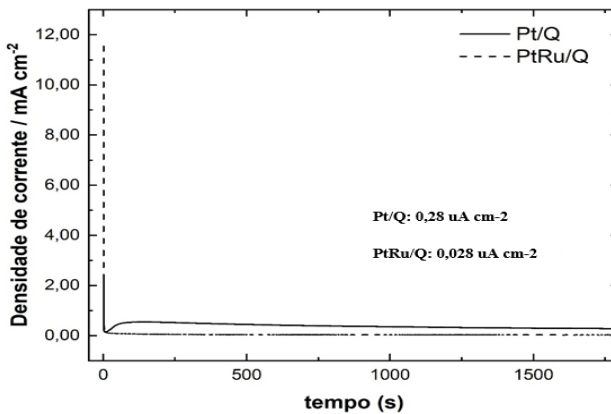
Figura 4 – VC do catalisador PtRu/Q e Pt/Q durante os 50 ciclos em solução ácida (H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e na presença de metanol. Intervalo de potencial entre 0,05 a 1,1 V vs. ERH, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. A) e B) 50 ciclos. C) e D) 1º e 50º ciclos. E) e F) Antes da ciclagem e após 50 ciclos



Fonte: A autora (2023).

Para avaliar a atividade do eletrocatalisador ao longo do tempo, foi utilizada a técnica de cronoamperometria, pois é importante para a averiguação da atividade catalítica em potencial fixo por um determinado tempo como mostra na (Figura 5).

Figura 5 - Cronoamperometria de PtRu/Q e Pt/Q em meio ácido na presença de metanol, a um potencial fixo de 600 mV, em um período de 30 minutos.



Fonte: A autora (2023).

5. CONCLUSÕES

Na voltametria cíclica dos eletrocatalisadores, Pt/Q apresentou ao longo da varredura um aumento significativo em sua densidade de corrente em relação a PtRu/Q. No teste feito para verificar o comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores frente à oxidação de metanol em múltiplos ciclos (uso prolongado de VC), foi observado que o catalisador Pt/Q, obteve um maior valor na corrente com o aumento dos ciclos quando comparado com o binário PtRu/Q. No teste de estabilidade feito pela técnica de cronoamperometria com tempo de 1800 s verificou-se que o catalisador metálico Pt/Q obteve maior valor da corrente ao fim do teste, $0,28 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.



Química no cotidiano: relação entre o ensino e pesquisa 17 a 19 de junho de 2024

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista eletrônica de Materiais e processos**, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007.

FINASHINA, E. D. et al. Catalytic synthesis of 1-arylethylphosphonates by the hydrogenation of unsaturated precursors in the presence of chitosan-based palladium catalysts. *Russian journal of organic chemistry*, v. 42, n. 7, p. 990-995, 2006. Disponível em: DOI 10.1134/S1070428006070116

GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, p. 262-266, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200019>

RIBEIRO, A. G. O. et al. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*. 2018, No. 50, 97–111. <https://doi.org/10.5327/z2176947820180398>

SALES, E. M et al. Estudo e avaliação do processo eletroquímico para obtenção do catalisador metilato de sódio utilizado na produção de biodiesel. 2018. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/7401>

SANTOS, V. P. TREMILIOSI, F. G., Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110). **Química Nova**, v. 24, p. 856-863, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600024>

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J. F.; MOTOLA, V.; MONFORTI-FERRARIO, F. Bioenergy production and use in Italy: Recent developments, perspectives and potential. *Renewable Energy*, v. 57, p. 448-461, 2013.

ZHANG, J., XIA, C. Natural biopolymer-supported bimetallic catalyst system for the carbonylation to esters of Naproxen. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 206, n. 1-2, p. 59-65, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00451-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00451-5)

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao grupo de pesquisa LEMAv, à UFAM bolsa concedida e ao Programa Áreas Prioritárias da FAPEAM, Edital nº 10-2021, para o desenvolvimento da pesquisa.