

XI - 256 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA PARA O DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A PARTIR DE ÓXIDOS E PRECURSORES MISTOS DE NIÓBIO E TÂNTALO NANOESTRUTURADOS DOPADOS COM COBALTO

Felipe Narto da Silva Pereira ⁽¹⁾

Formação: Graduando em engenharia civil pelo IFRN.

Endereço(1): Rua João Fabrício, 23 – Barra de Tabatinga - Nísia Floresta - RN - CEP: 59164-000 - Brasil - Tel: (84) 987592469 - e-mail: fnarto93@gmail.com

Cleonilson Mafra Barbosa ⁽²⁾

Formação: Licenciado em Química; Especialista em Docência no Ensino Superior; Mestre e Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais

Endereço(2): Rua Marise Bastier, 1845, Residencial Lorena Tahim - Apt 504. Bairro Lagoa Nova. Natal-RN CEP: 59.075-070 - Brasil - Tel: (84) 9 99459729 - cleonilson.mafra@ifrn.edu.br

Elias Nunes Filho ⁽³⁾

Formação: Técnico em Mineração

Endereço(3): Avenida Presidente Getúlio Vargas, 1057, Currais Novos-RN - CEP: 59.308-000 - Brasil - Tel: (84) 9 9137-4139 - elias.nunes@ifrn.edu.br

Luana Carla de Santana Silva ⁽⁴⁾

Formação: Técnica em Mineração

Endereço(4): Rua Hermes Albino de Freitas, 308, Bairro Paizinho Maria, Currais Novos-RN - CEP: 59.308-000 - Brasil - Tel: (84) 9 9637-0649 - luanacss26@gmail.com

Maria Julia de Araújo Dutra ⁽⁵⁾

Formação: Estudante do curso técnico em edificações pelo IFRN.

Endereço(1): Avenida Xavier da Silveira, 19 – Lagoa Nova - Natal - RN - CEP: 59056-700 - Brasil - Tel: (84) 92001-7007 - e-mail: dutra.mariaju@gmail.com

RESUMO

No contexto industrial, as células a combustível vêm sendo utilizadas na produção de energia elétrica de maneira limpa, silenciosa e eficiente. As células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) estão entre as mais promissoras dentre esses dispositivos, sendo as mais eficientes aquelas que geram energia elétrica a partir da oxidação de hidrogênio no ânodo e da redução de oxigênio no cátodo. Visando agregar valor à abundância mineral da qual o Brasil dispõe, aliado a busca por novas fontes de energia que forneçam alta eficiência a custos relativamente baixos, o presente estudo objetivou uma rota alternativa para síntese de eletrocatalisadores para reação de oxidação do metanol e etanol à base de precursores e óxidos mistos de nióbio e tântalo nanoestruturados dopados com cobalto a partir do mineral de base columbita/tantalita. Após o preparo da matéria prima, seguido por sua caracterização, apresentando resultados favoráveis, foi realizado o tratamento do mineral. Os resultados obtidos através das técnicas realizadas, revelam a eficiência da metodologia adotada no processo de síntese e dopagem do óxido e do precursor, e na obtenção de materiais com estrutura nanométrica e características favoráveis à sua aplicação em processos eletrocatalíticos.

Palavras-chave: Cobalto, Nióbio, Tântalo, Eletrocatalisadores, Alcóis.

INTRODUÇÃO

A demanda energética é uma necessidade crescente dos seres humanos e o estudo de novos materiais e metodologias que apresentem melhores resultados na geração de energia elétrica de forma eficiente e ambientalmente adequada passa a desempenhar um papel crucial para a manutenção dos atuais ritmos de produção industrial e demais atividades que envolvam certa demanda de energia elétrica.

No contexto industrial, as células a combustível vêm sendo utilizadas na produção de energia elétrica de maneira limpa, silenciosa e eficiente. As células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) estão entre as mais promissoras dentre esses dispositivos, sendo as mais eficientes aquelas que geram energia elétrica a partir da oxidação de hidrogênio no ânodo e da redução de oxigênio no cátodo. Contudo, a utilização do hidrogênio implica em certos inconvenientes, como a geração do CO que acaba por reduzir o desempenho das células (VIELSTICH; LAMM; GASTEIGER, 2003; SRINIVASAN, 2006).

Visando a superação de tais inconvenientes, existe a possibilidade de utilização de um combustível líquido através das células de álcool direto (DAFC). Estas células utilizam álcool líquido como combustível, apresentando também um sistema mais simples e barato em relação as células a combustível de membrana de troca de prótons.

Dentre os álcoois que podem ser usados como combustível nas DAFC está o metanol que por apresentar uma estrutura simples, permite sua oxidação quase que total a CO_2 . Por outro lado, a produção de etanol já bem estabelecido no Brasil, sendo este um combustível totalmente renovável e menos tóxico, faz desse álcool uma alternativa interessante a ser empregada nas células a combustível. Outro fator que favorece o etanol é sua maior densidade energética teórica por unidade de massa quando comparado ao metanol.

No entanto, há vários fatores que ainda limitam o desempenho das DAFC, um deles é o desempenho dos eletrocatalisadores. A platina e o ouro são apontados pela literatura como os metais mais ativos para catalisar as reações que se processam nas células de baixa temperatura de operação. Contudo, as reações de oxidação tanto do metanol quanto do etanol sobre a platina e o ouro são relativamente lentas, produzindo perdas substanciais dos potenciais de operação, o que favorece o estudo e desenvolvimento de eletrocatalisadores a partir de novos materiais que tenham suas propriedades de interesse na oxidação do metanol e etanol aprimorados.

O nióbio e o tântalo são metais com propriedades bastante parecidas e que possuem grande potencial na atividade catalítica. Ambos podem ser encontrados como constituintes do mineral columbita – tantalita, da qual o Brasil é detentor das maiores reservas mundiais, contabilizando um total de 842.460.000 toneladas com um teor médio de 0,73% de Nb_2O_5 , respondendo por 98% da produção mundial (RODRIGUES, 2009).

OBJETIVO

Visando agregar valor à abundância mineral da qual o Brasil dispõe, aliado a busca por novas fontes de energia que forneçam alta eficiência a custos relativamente baixos, o presente estudo objetivou uma rota alternativa para síntese de eletrocatalisadores para reação de oxidação do metanol e etanol à base de precursores e óxidos mistos de nióbio e tântalo nanoestruturados dopados com cobalto a partir do mineral de base columbita/tantalita extraída da região seridó do estado do Rio Grande do Norte no Brasil.

METODOLOGIA UTILIZADA

Após o preparo da matéria prima, seguido por sua caracterização, apresentando resultados favoráveis, foi realizado o tratamento do mineral de base a columbita/tantalita, sendo realizado nesta etapa dois ciclos de fundição e lavagem, para uma melhor obtenção dos resultados. Nesta etapa foi possível obter o óxido misto de nióbio e tântalo totalmente purifica, sendo este o material de partida para a síntese do precursor oxálico tris(oxalato)oxiniobio-tantalato de amônio hidratado $[(\text{NH}_4)_3(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x)\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$.

O material resultante do tratamento mineral foi dissolvido e precipitado em água deionizada quente (65°C – 80°C) sob agitação durante um período de 100 minutos. A solução foi então mantida em repouso por 24h para melhor aglomeração das partículas, obtendo-se o óxido de nióbio monohidratado ($\text{NbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o óxido de tântalo ($\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

A etapa seguinte se deu por meio da filtração da solução que posteriormente foi dissolvida em solução de ácido oxálico de amônio sob placa aquecedora com a temperatura variando entre 65°C e 80°C. A solução complexante foi obtida por evaporação lenta na estufa sob condições controladas, chegando-se ao precursor oxálico $(\text{NH}_4)_3(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x)\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Após a síntese do precursor, foi realizada a dopagem do material por via úmida com o nitrato de cobalto. A solução dopante foi preparada em um volume de 30 mL contendo 10% em massa, sob agitação e aquecimento. Em seguida, foi adicionado o precursor e esperou-se até que todo o líquido houvesse evaporado. O produto desta etapa foi seco em estufa a 80 °C por 24h.

De modo semelhante ao precursor, o óxido obtido por meio de um eficiente processo de purificação do mineral, foi dopado com nitrato de cobalto por via úmida. A solução dopante foi preparada considerando-se 10% em massa de um volume total de 30 mL sob aquecimento e agitação. Posteriormente, foi adicionado o óxido e esperou-se até a completa evaporação do líquido. O material foi então seco em estufa a 80°C por 24h.

O tratamento térmico tanto do óxido quanto do precursor foi realizado em três diferentes temperaturas (110°C, 400°C e 600°C) por 120 minutos com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Sendo deixado o material a 50°C por 10 minutos antes e depois do tratamento térmico para estabilizar a amostra no início e evitar sua oxidação com o meio externo ao fim do procedimento. Essas temperaturas foram determinadas com base em reações modelos de compostos de nióbio para oxidação de álcoois (SILVA, 2010).

Ao final do tratamento térmico as amostras foram caracterizadas através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e voltametria de pulso diferencial (DPV).

RESULTADOS OBTIDOS

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma análise com duração de 10 segundos a 24 horas, a depender do potencial de redução apresentado pelo material analisado. Um maior potencial de redução implica em um tempo menor de análise em decorrência da redução da amostra mediante exposição a incidência de raios X, ou seja, melhor será o seu desempenho como agente oxidante e melhores serão suas propriedades catalíticas na oxidação dos materiais.

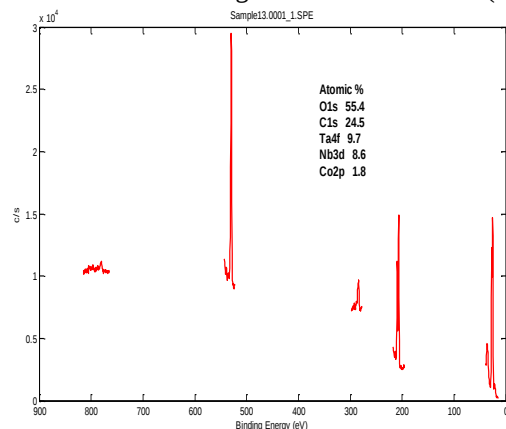
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite observar a microestrutura do material, bem como as fases formadas. A Figura 2 apresenta os resultados desta técnica para o óxido dopado com cobalto submetido a diferentes temperaturas durante o tratamento térmico.

A voltametria de pulso diferencial (DPV) foi utilizada para caracterização elétrica nas oxidações do metanol e etanol. Essa técnica determina a relação entre a corrente elétrica (A) e o potencial (V) em um contra eletrodo, à base de ouro e o eletrodo de trabalho, sendo estes os catalisadores produzidos.

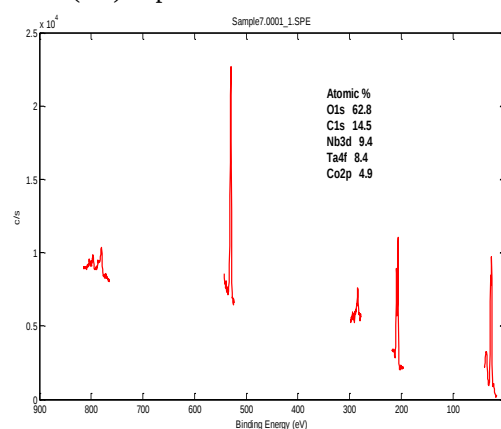
ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Abaixo são apresentados os resultados da análise de XPS para os óxidos (Figura 1.1) e para os precursores (Figura 1.2), ambos dopado com cobalto

Figura 1 – XPS do óxido (1.1) e precursor (1.2) dopados com Co



(1.1)

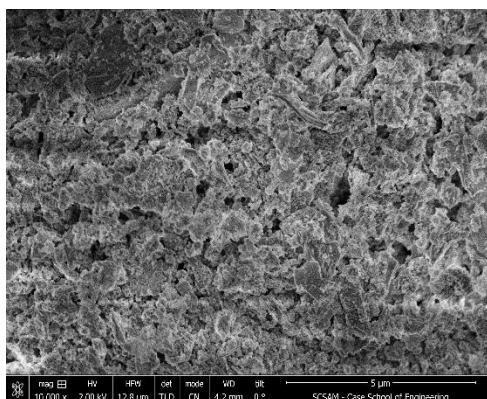


(1.2)

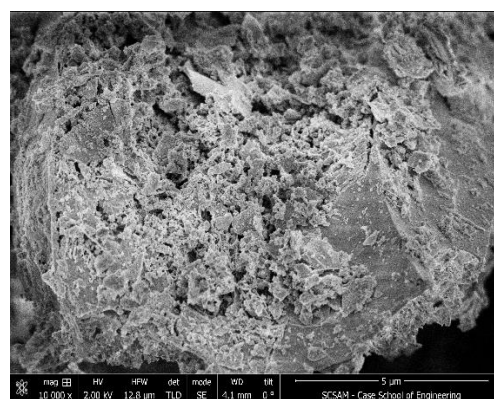
Fonte: Elaborado pelo autor

A análise dos dados fornecidos pelo XPS revela uma eficiência no processo de dopagem dos materiais com cobalto, conforme indicado pela composição em porcentagem atômica para o óxido (Figura 1.1) e para o precursor (Figura 1.2). No decorrer de todo o tempo de análise, indo de 10 segundos a 24 horas, foram realizados teste que revelam que em ambos os casos as amostras reduziam em 51 segundos. Esse resultado permite concluir que os materiais possuem propriedades catalíticas que levam a um excelente desempenho em reações de oxidação.

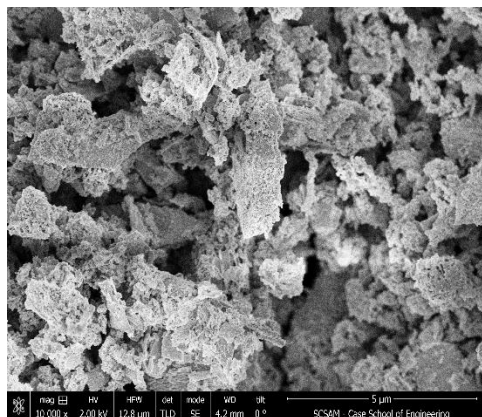
Figura 2 – MEV dos óxidos dopados com Co tratados a 110°C (2.1), 400 °C (2.2) e 600°C (2.3)



(2.1)



(2.2)

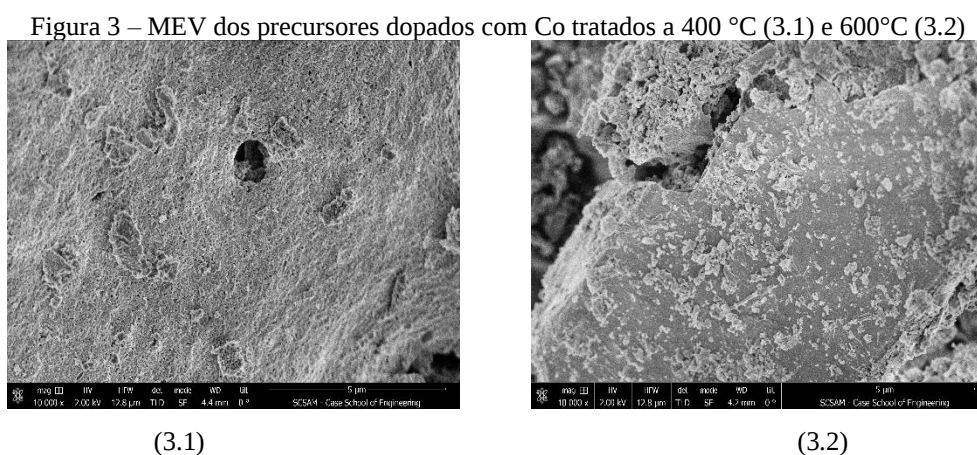


(2.3)

Fonte: Elaborado pelo autor

As análises dos óxidos nas diferentes temperaturas de tratamento térmico foram realizadas com uma mesma aproximação de 10 000X, o que permite visualizar a obtenção de um material na forma de pó com tamanhos de partículas nanométricas e estrutura porosa, resultado do eficiente processo de síntese. O óxido submetido a 110 °C (Figura 2.1) apresenta uma distribuição uniforme de partículas em forma de placas. Para os óxidos a 400 °C e 600 °C (Figura 2.2 e 2.3, respectivamente) nota-se uma distribuição irregular em forma de placas com aglomerados de partículas.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada com as amostras dos precursores dopados com cobalto nas diferentes temperaturas de tratamento térmico podem ser observadas na Figura 3, ressalta-se que em ambos os casos a aproximação adotada para a avaliação das amostras foi de 10 000X.

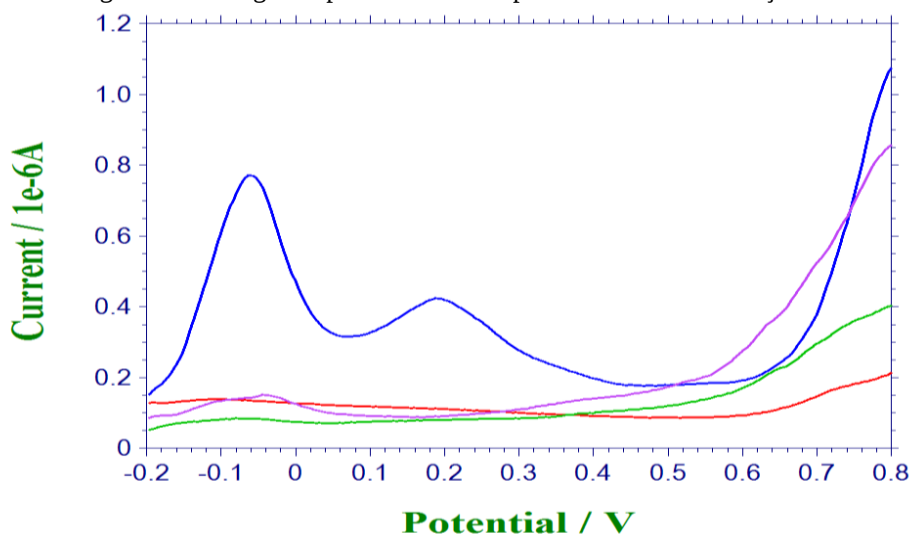


Fonte: Elaborado pelo autor

Para os precursores dopados com cobalto foi possível obter um pó com partículas nanométricas e estrutura porosa. Nas temperaturas de 400 °C e 600°C o material apresenta estrutura bastante similar entre si, com distribuição de partículas em forma de placas uniformes e de tamanhos variados.

Para o metanol, o catalisador tido como referência é o catalisador à base de ouro com uma corrente elétrica de $1,4 \times 10^{-7}$ A e um potencial de -0,1V. No voltograma para os óxidos dopados com cobalto (Figura 4) observa-se a relação entre a corrente elétrica e o potencial para os óxidos dopados nas três diferentes temperaturas adotados no tratamento térmico.

Figura 4 – Voltaograma para os óxidos dopados com Co na oxidação do metanol



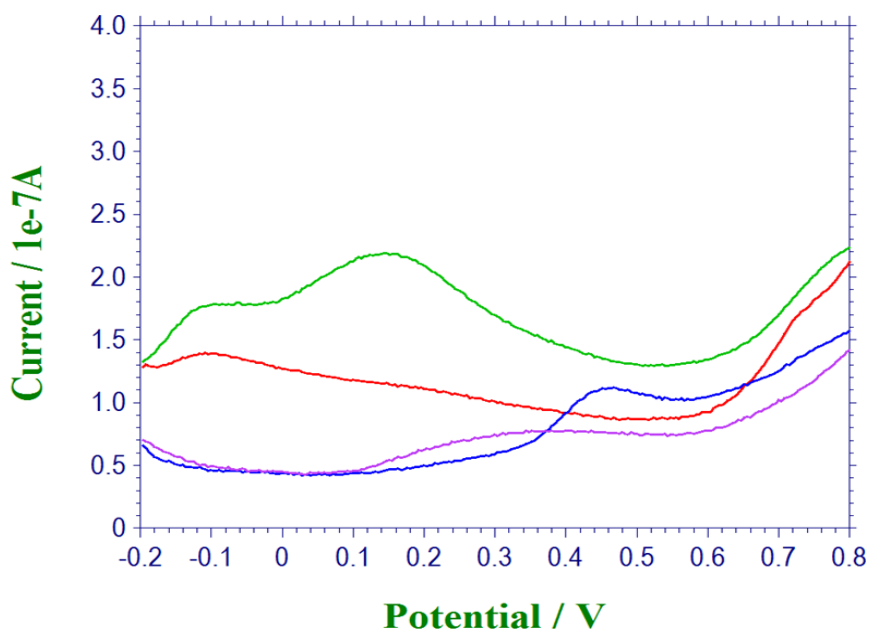
— ouro; — Óxido/Co 110 °C; — Óxido/Co 400 °C; — Óxido/Co 600 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor

A análise do voltaograma mostra que o óxido dopado com cobalto e tratado a 110 °C alcançou um desempenho consideravelmente superior ao do ouro, atingindo 8×10^{-7} A, com um potencial de -0,08 V. Na temperatura de 400 °C, o óxido apresenta um desempenho inferior ao ouro, já a 600 °C nota-se uma leve curva de corrente, mas ainda assim, inferior ao desempenho do ouro.

O desempenho dos precursores dopado com cobalto na oxidação do metanol é apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Voltaograma para os precursores dopados com Co na oxidação do metanol



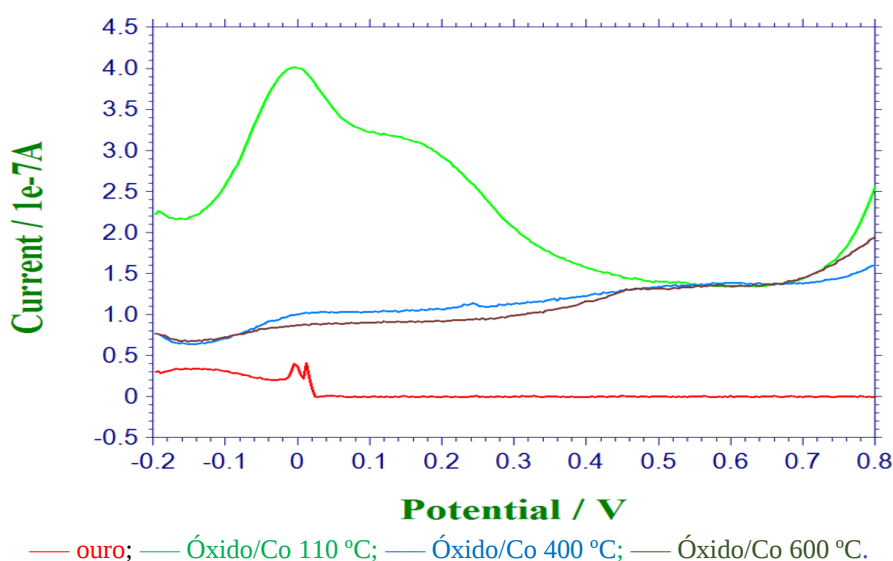
— ouro; — Prec/Co 110 °C; — Prec/Co 400 °C; — Prec/Co 600 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor

O voltograma mostra que na oxidação do metanol, o precursor dopado com cobalto apresenta melhores resultados na temperatura de 400 °C, alcançando valores em duas correntes, uma de $1,8 \times 10^{-7} \text{ A}$ em mesmo potencial do ouro e outra de aproximadamente $2,3 \times 10^{-7} \text{ A}$ com potencial de 0,15 V. Para as temperaturas de 110 °C e 600 °C o precursor apresentou resultados que não superam o do ouro.

Na oxidação do etanol, o catalisador de referência também foi o ouro, contudo para essa situação a referência foi adotada para o catalisador com corrente elétrica de $4,0 \times 10^{-8} \text{ A}$ e potencial variando entre -0,01 e 0,02 V. Na Figura 6 observa-se o desempenho dos óxidos dopados com cobalto na oxidação do etanol, nas diferentes temperaturas de análise.

Figura 6 – Voltograma para os óxidos dopados com Co na oxidação do etanol

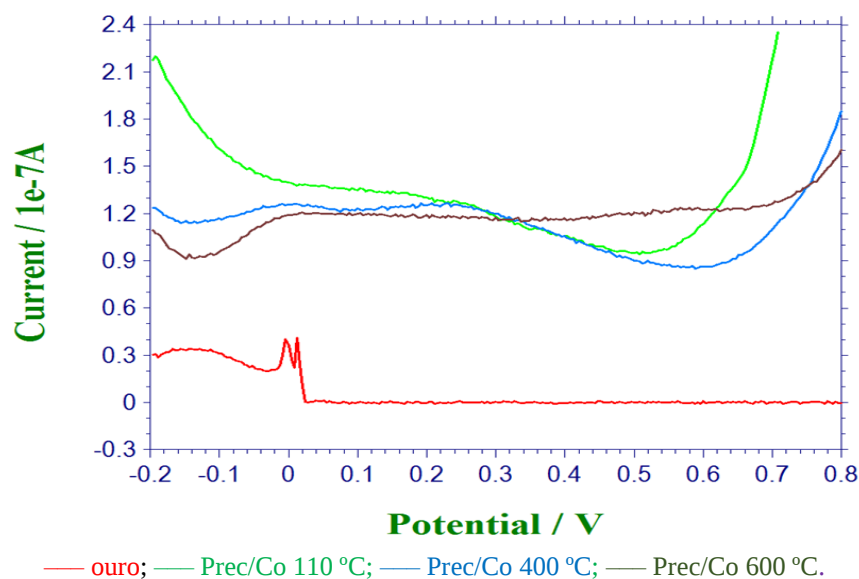


Fonte: Elaborado pelo autor

Na oxidação do etanol, o óxido dopado com cobalto apresentara desempenho superior ao ouro apenas na temperatura de 110 °C, alcançando valores superiores em 1 ordem de grandeza. A esta temperatura esse catalisador obteve uma corrente de $4 \times 10^{-7} \text{ A}$ em potencial de aproximadamente -0,01 V. Os óxidos analisados nas temperaturas de 400 °C e 600 °C resultaram em valores inferiores aos pertencentes ao catalisador à base de ouro.

Na Figura 7 encontra-se o voltograma para os precursores dopados com cobalto nas diferentes temperaturas de estudo para oxidação do etanol. Nota-se que nenhum dos três precursores apresentou comportamento reativo com a corrente na reação de oxidação, mesmo apresentando maior corrente que o ouro. Nesse caso, há de se considerar a condutividade do material, contudo não podem ser observados picos que representem condutividade em relação ao estudo de oxidação aqui realizado.

Figura 7 – Voltograma para os precursores dopados com Co na oxidação do etanol



Fonte: Elaborado pelo autor

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através das técnicas de XPS e MEV revelam a eficiência da metodologia adotada no processo de síntese e dopagem do óxido e do precursor, e na obtenção de materiais com estrutura nanométrica e características favoráveis à sua aplicação em processos eletrocatalíticos.

A avaliação do desempenho dos eletrocatalisadores através da DPV mostra que dentre os óxidos analisados, o óxido dopado com cobalto que passou pelo tratamento térmico de 110°C foi o único que apresentou desempenho superior aos catalisadores à base de ouro tido como referência nas reações de oxidação tanto do metanol, quanto do etanol. No caso dos precursores dopados com cobalto, só foi possível obter um desempenho que superasse o ouro na reação de oxidação do metanol para o precursor tratado a 400°C.

REFERÊNCIAS

- 1 - BARBOSA, C. M. Síntese e caracterização de eletrocatalisadores mistos de nióbio e tântalo dopados com Co, Cu e Ni a partir da columbita/tantalita. 105 f. 2017. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Natal, 2017.
- 2 - RODRIGUES, Antonio Fernando da Silva (coord.). Economia Mineral do Brasil. Brasília: DNPM, 2009.
- 3 - SILVA, Janiciara Botelho. Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo. 200 p. São José dos Campos: INPE, 2010.
- 4 - SRINIVASAN, S. Fuel cells from fundamentals to applications. New York: Springer, 2006. 691 p.
- 5 - VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. ISBN 0471499269.