



Estudio de la electro-oxidación de glicerol crudo con nanopartículas basadas en Pd/C, PdAu/C y Au/C sintetizados con líquidos iónicos



I. Velázquez-Hernández, V. Lair, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, y N. Arjona

Contacto e información:

* noe.arjona@yahoo.com.mx & wvelazquez@cideteq.mx

(CIDETEQ, Querétaro)



Laboratorio
Nacional de
Micro y Nano
Fluídica



ParisTech

Cuitláhuac, Veracruz. Marzo 2018



Antecedentes

Combustibles fósiles

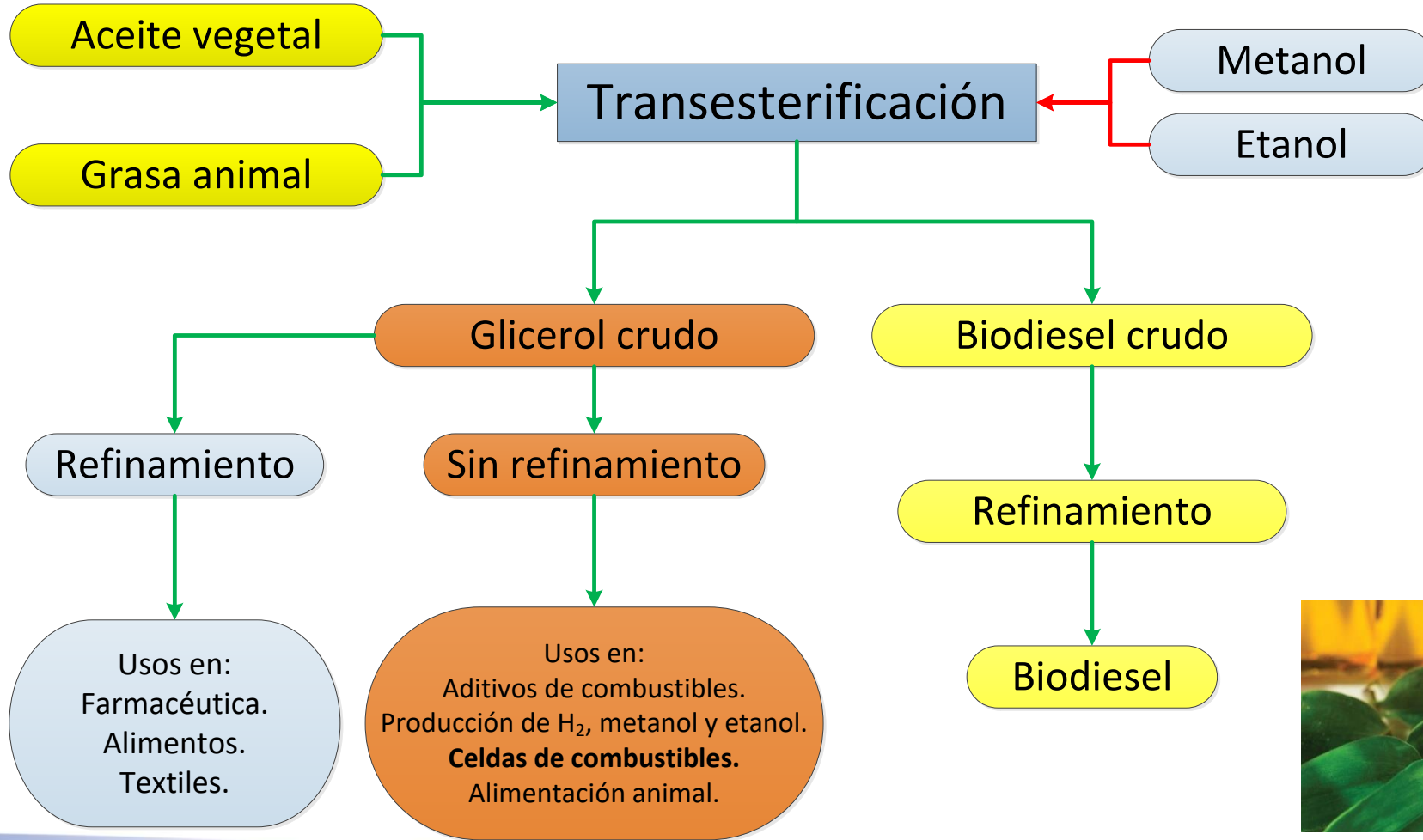


Biocombustibles



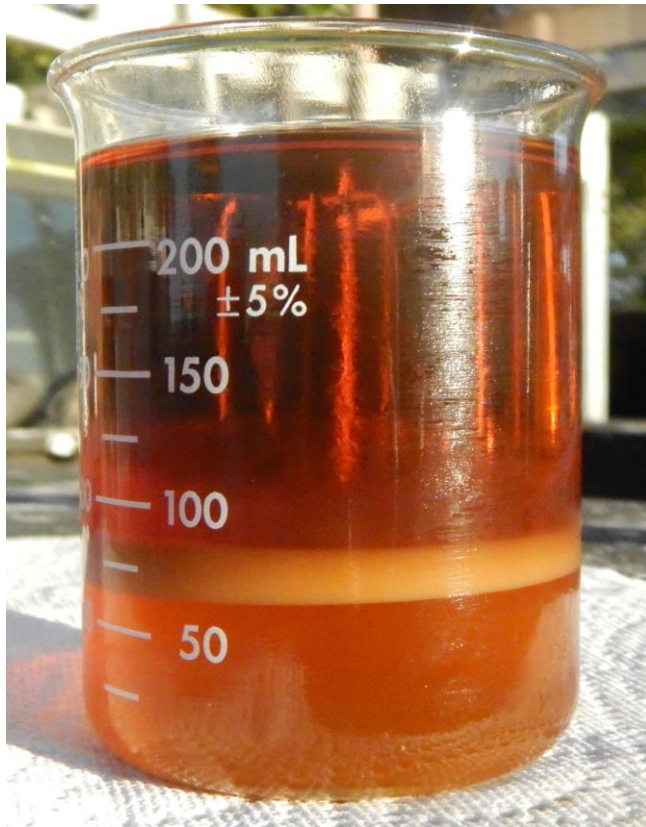


Producción de biodiesel





Glicerol crudo



Contenido

- 50 a 70% de glicerol.
- 10 a 20% de metanol.
- 5 a 10% de sales.
- <3 a 10% de agua.
- <1 a 5% de ácidos grasos.
- 5% de material orgánico sin glicerol.

- En el año 2011 se generaron aproximadamente 1.5 millones de Toneladas de glicerol crudo en el mundo.

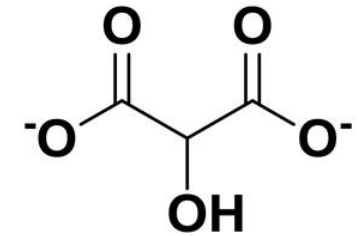
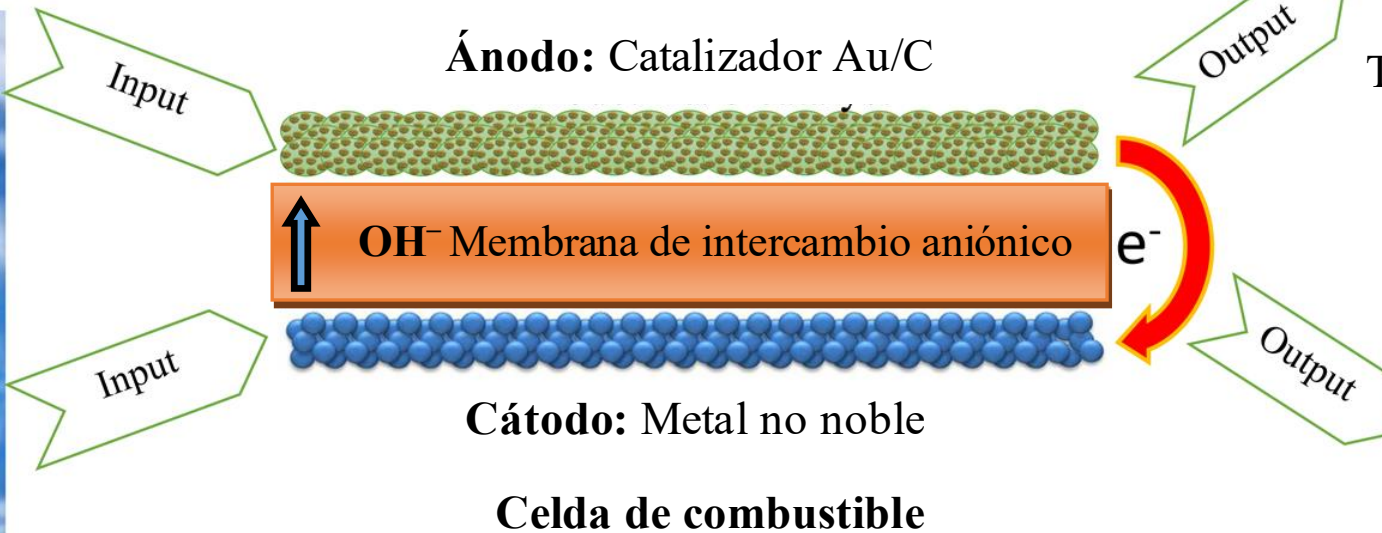
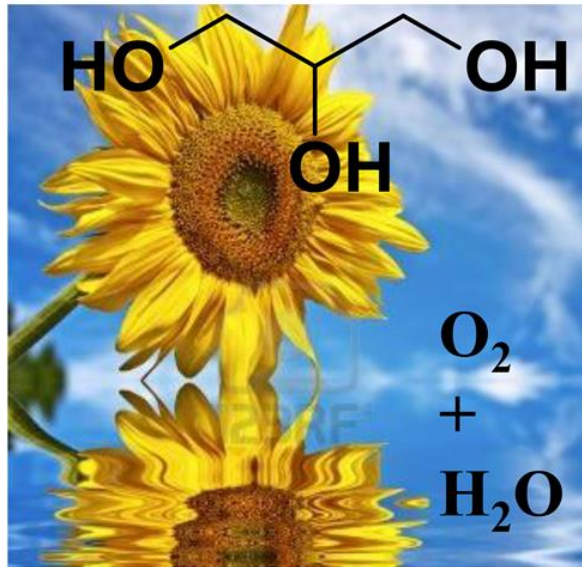


Celdas de combustible

Fuentes de energía limpia.

Dispositivos electroquímicos que convierten la energía química a energía eléctrica.

Glicerol derivado de la biomasa



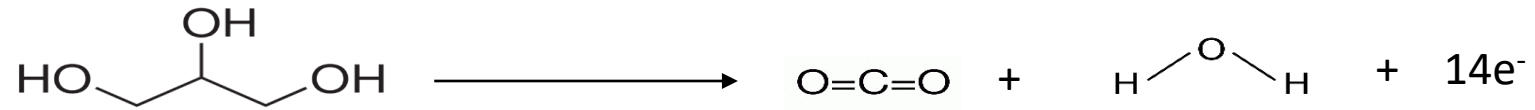
Tartrato: 61.8% yield
+



Electricidad



Glicerol como combustible



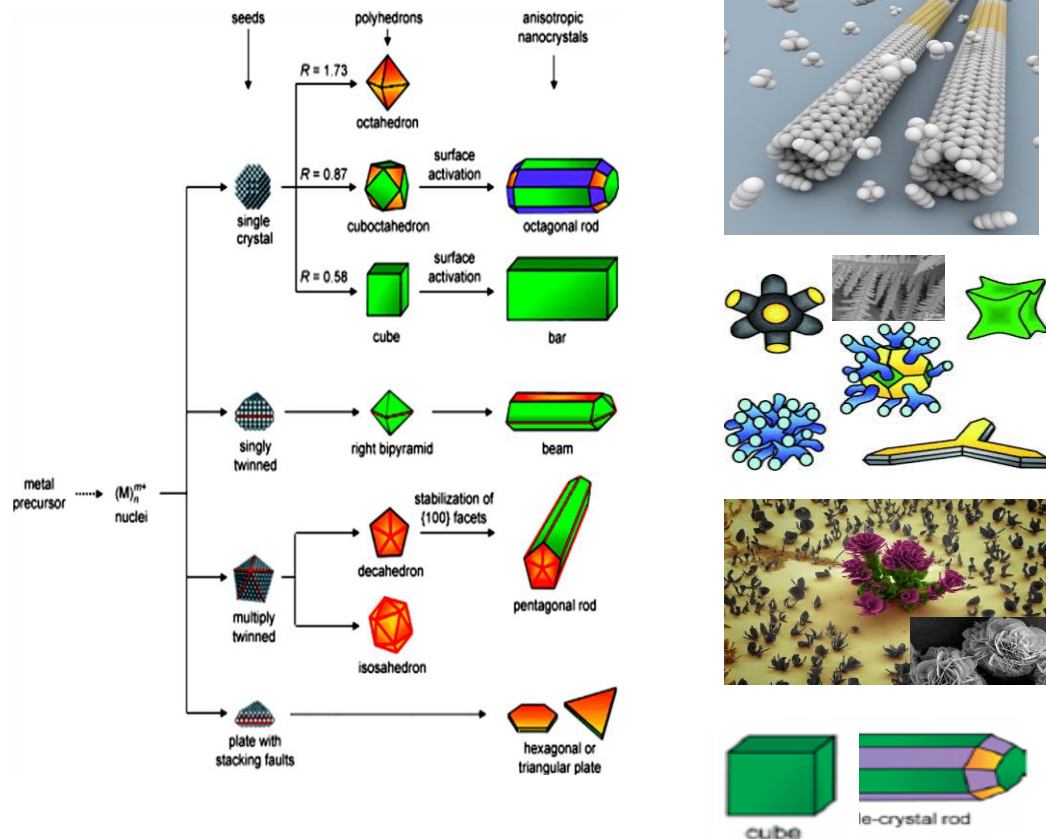
Glicerol:

- Densidad de energía teórica de 5965 Wh L⁻¹.
- Voltaje de celda de 1.21 V.
- Menos volátil y tóxico que el metanol.
- Alta disponibilidad.
- Bajo costo.
- Molécula altamente funcionalizada.



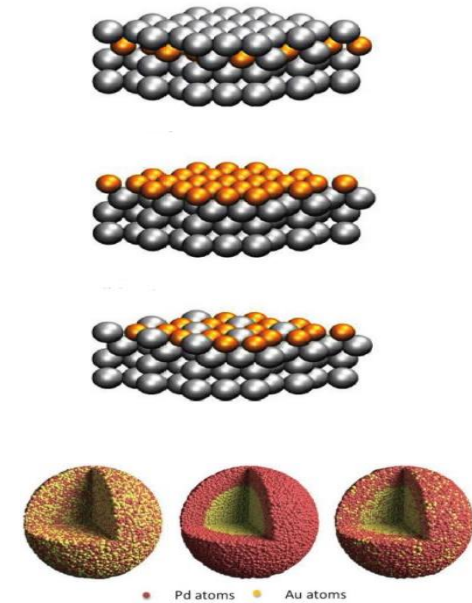
Modificación de la actividad electrocatalítica

Características morfológicas



Nature Chemistry, (2009), 1, 552 - 556

Características electrónicas



Catalysis 2013, 3, 543-562

Problemáticas asociadas con la reacciones de electro-oxidación de glicerol

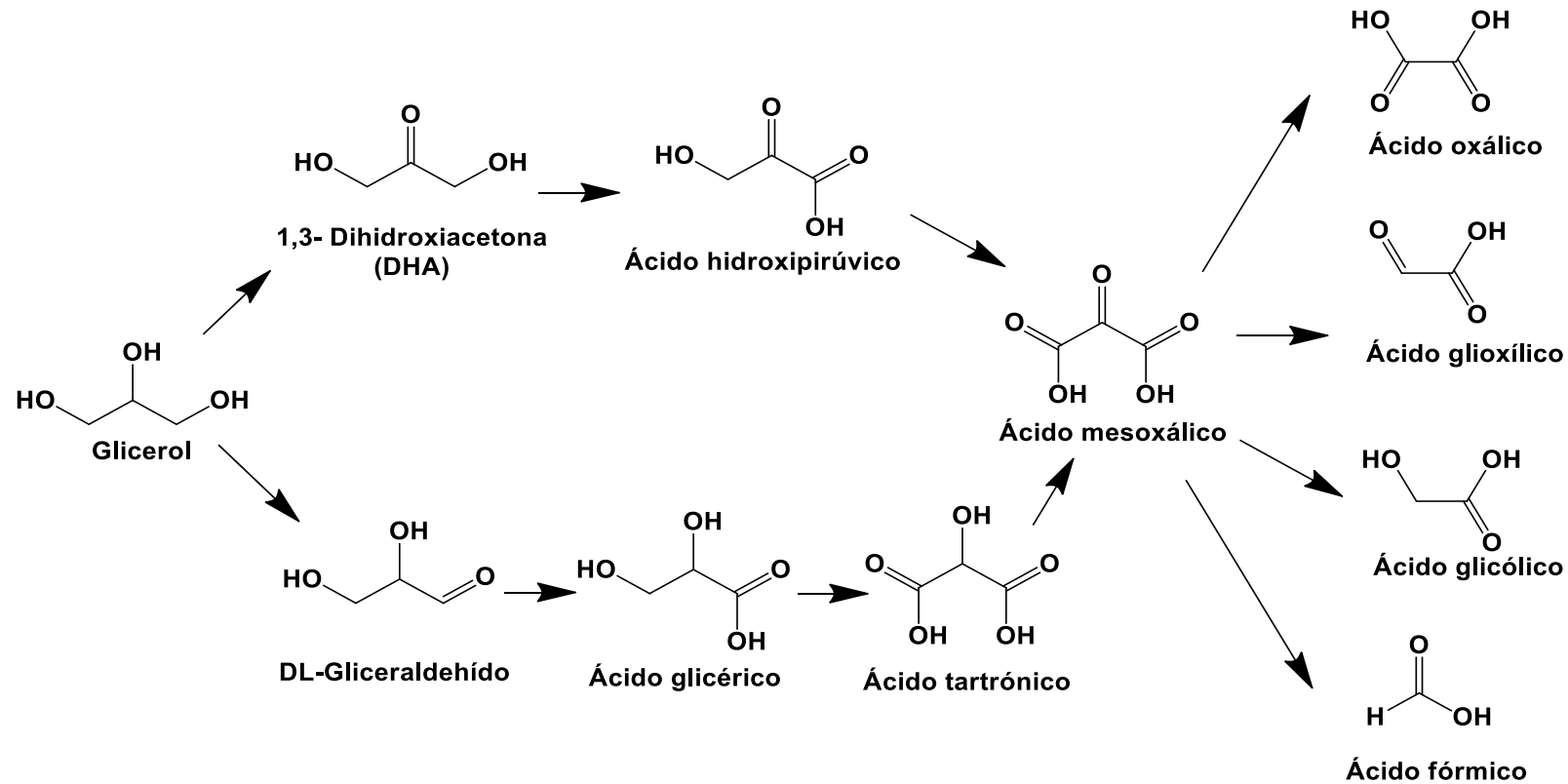


Figura 1. Posibles vías de la oxidación de glicerol



Hipótesis

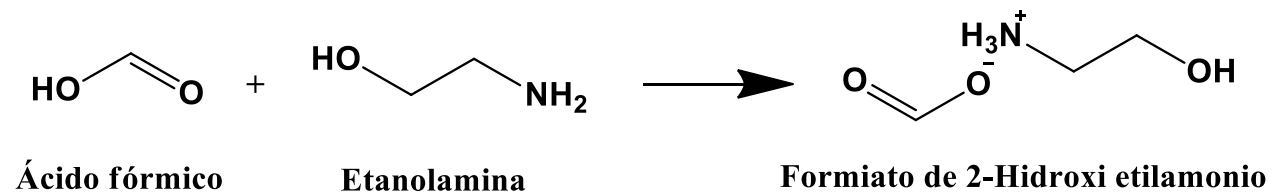
- La reacción de electro-oxidación de glicerol crudo será mejorada en materiales de PdAu debido al efecto combinado de ambos metales, siendo mas selectivos a oxidar al glicerol que el metanol en el glicerol crudo.

Objetivo

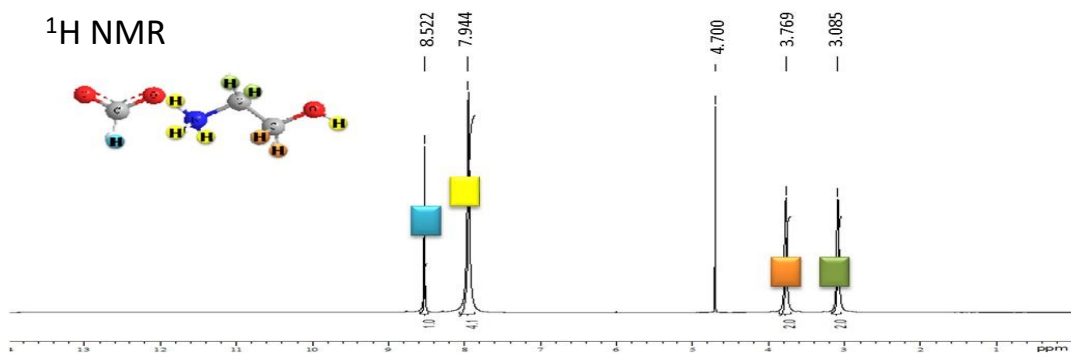
Estudiar el efecto de nanopartículas de Pd/C, PdAu/C y Au/C en la electro-oxidación de glicerol crudo.



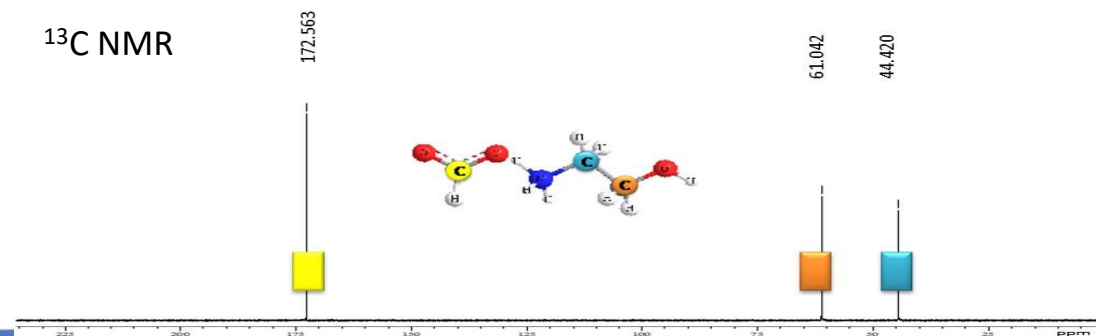
Síntesis del líquido iónico



¹H NMR



¹³C NMR



Síntesis de los electrocatalizadores

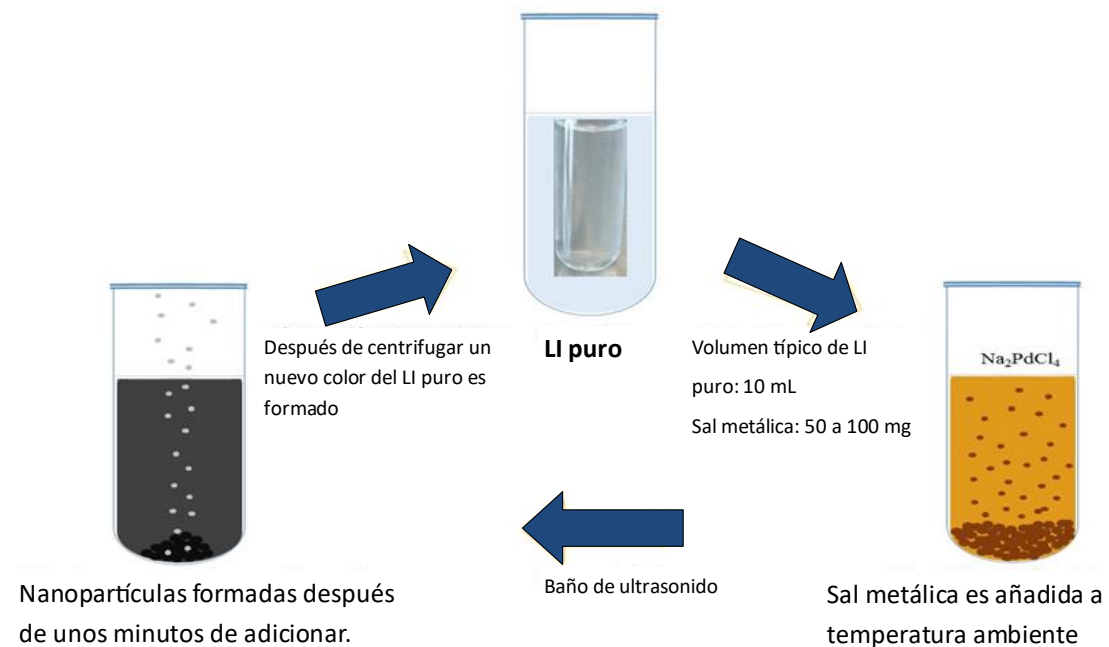


Figura 1. Esquema de síntesis

- Ion de tetraalquilamonio como estabilizador
- Grupo hidroxilo en el catión actúa como estabilizador y agente reductor
- Ion formiato actúa como agente reductor.

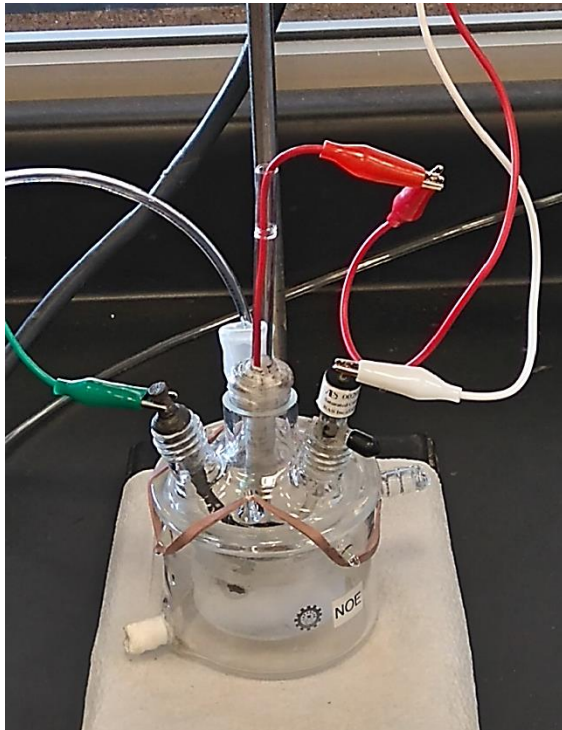
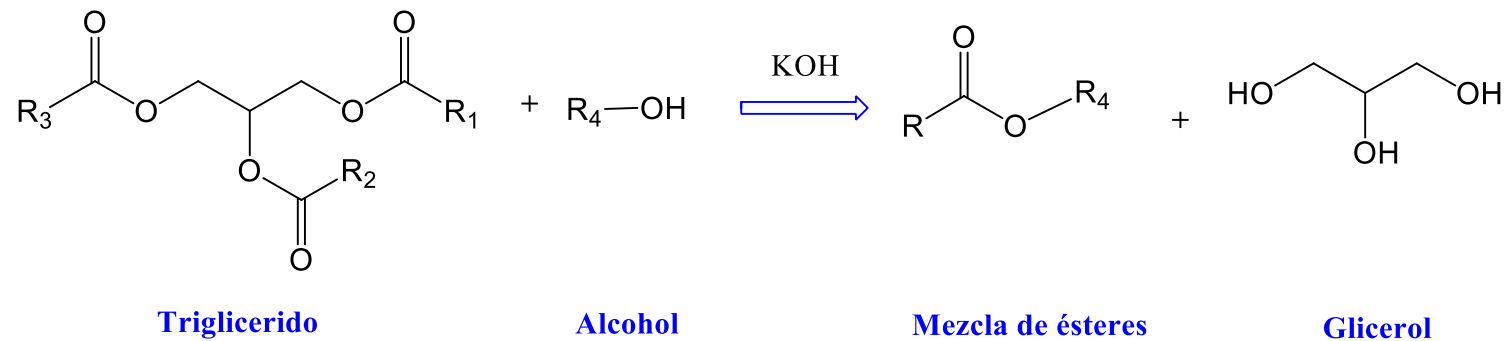


Figura 2. Celda electroquímica

- KOH 0.3 M (86%, Macron™ Fine Chemicals).
- Carbón vítreo (SPI Instruments, 1.56 cm²).
- Electrodo de Ag/AgCl.
- Barra de grafito.
- Glicerol (99.7%, BDH®)
- N₂ (99.999%, Infra)
- Velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹ por 10 ciclos.

Síntesis y caracterización de glicerol crudo

Reacción de transesterificación



- Aceite "1, 2, 3"
- Metanol
- KOH
- Temperatura
- Agitación

La producción de biodiesel genera una gran cantidad de glicerol como subproducto (10% w/w).



2 horas

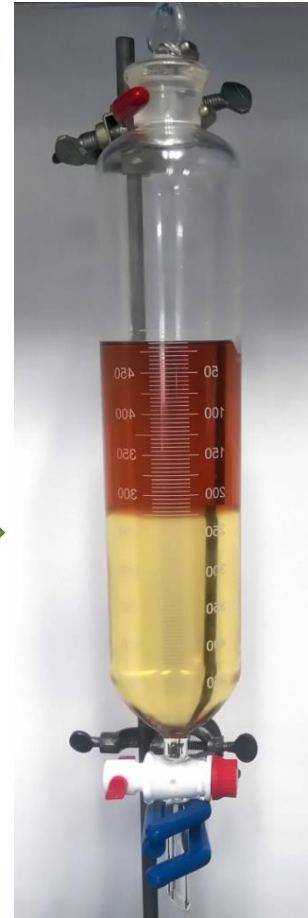


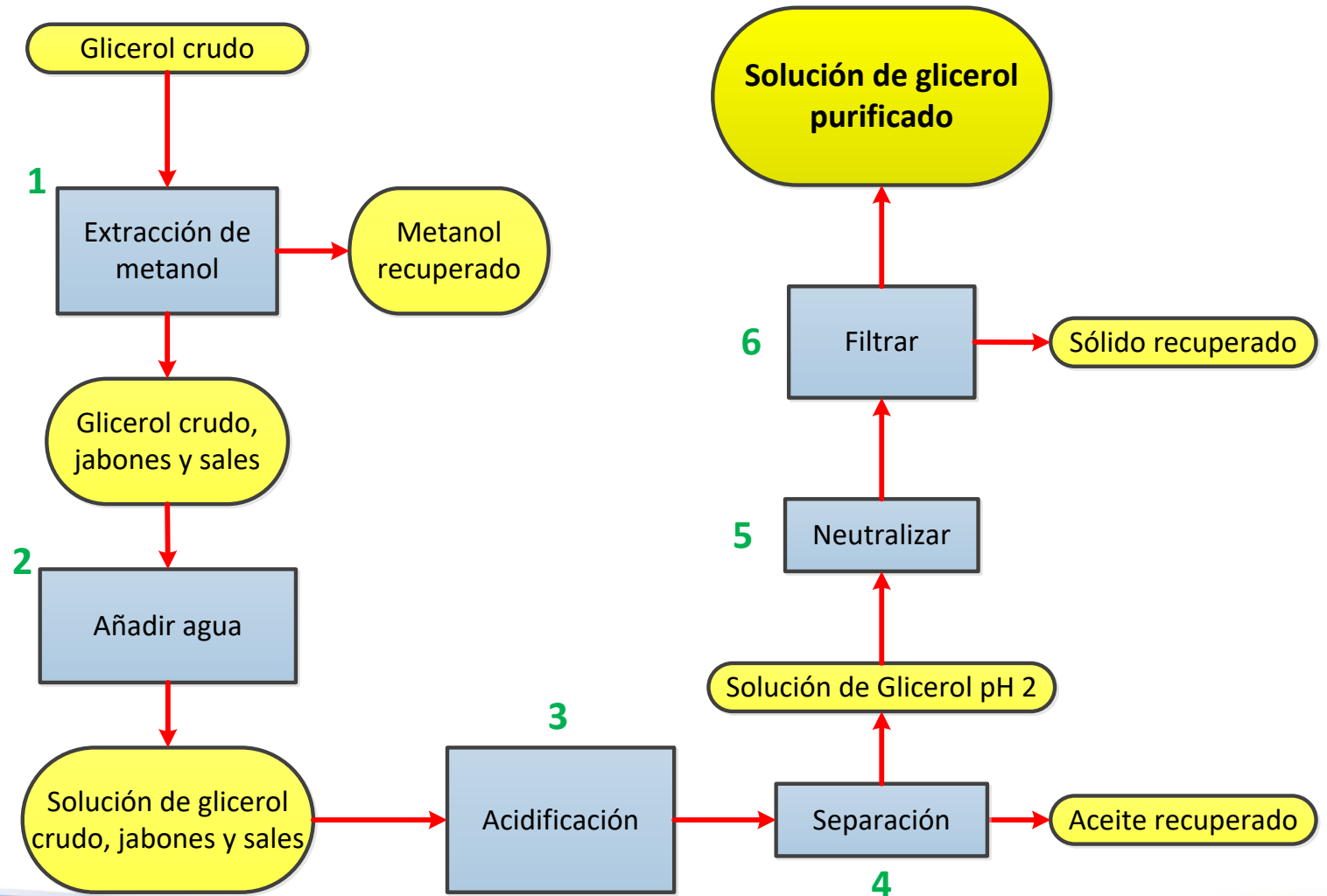
Figura 3. Esquema de síntesis de biodiesel



Caracterización del glicerol crudo por Raman

Espectroscopia Raman:

- Micro Raman HORIBA XploRA
- Microscopio Olympus BX41
- Detector: CCD
- Objetivo: 10X
- Laser: 785nm
- Rejilla holográfica: 1200 gr. mm⁻¹
- Anchura de la hendidura: 100 μm
- Agujero confocal: 300 μm
- Resolución: 2 cm⁻¹
- Software LabSpec6 ®



RESULTADOS





Síntesis y caracterización de glicerol crudo

Tabla 1. Síntesis de glicerol crudo

Síntesis	Aceite (g)	Metanol (mL)	KOH (g)	Biodiesel (mL)	Glicerol crudo (mL)	Relación: biodiesel / glicerol
1	219.899	219	2.19899	240	205	1.17
2	241.331	241	2.41331	255	210	1.21
3	229.592	229	2.29592	255	205	1.24
4	238.11	238	2.3811	265	215	1.23
Promedio						1.212
Desviación estándar						0.026



Glicerol crudo

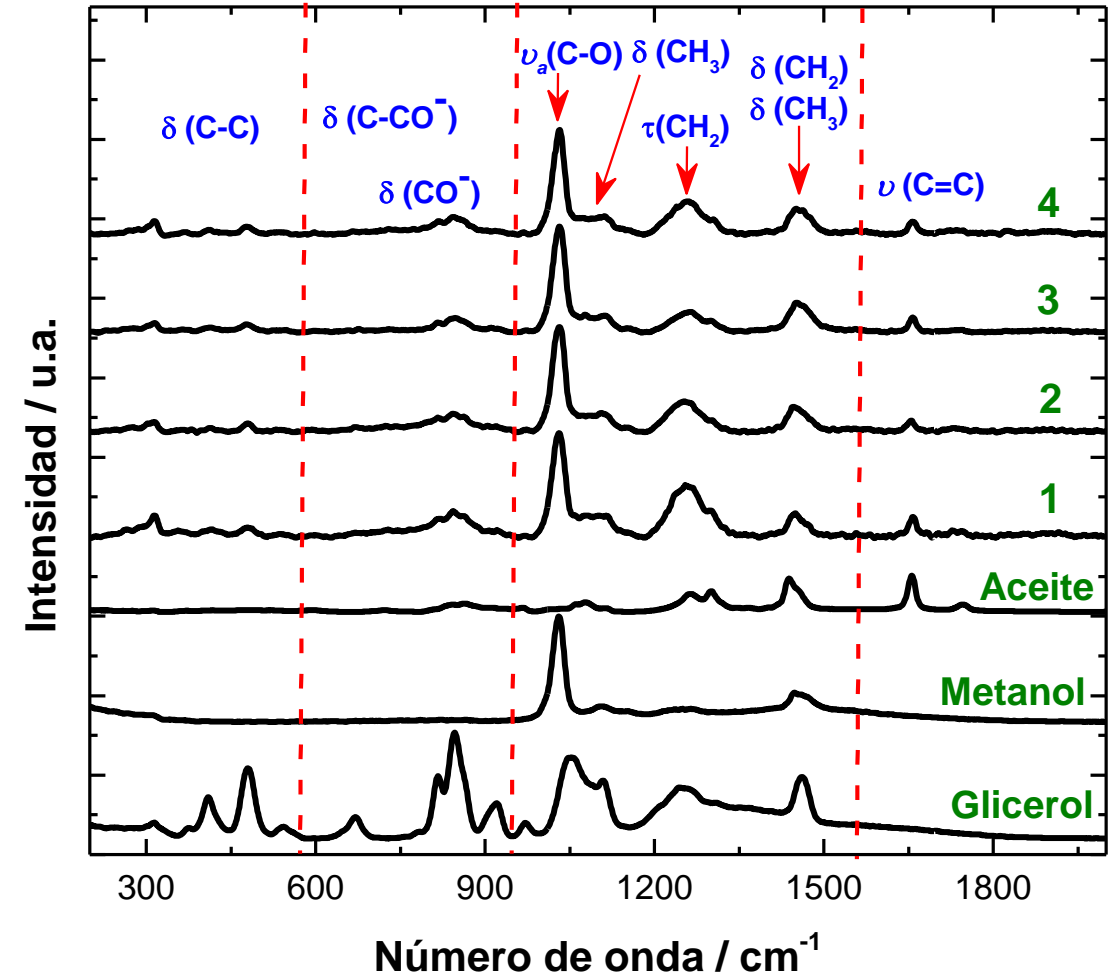
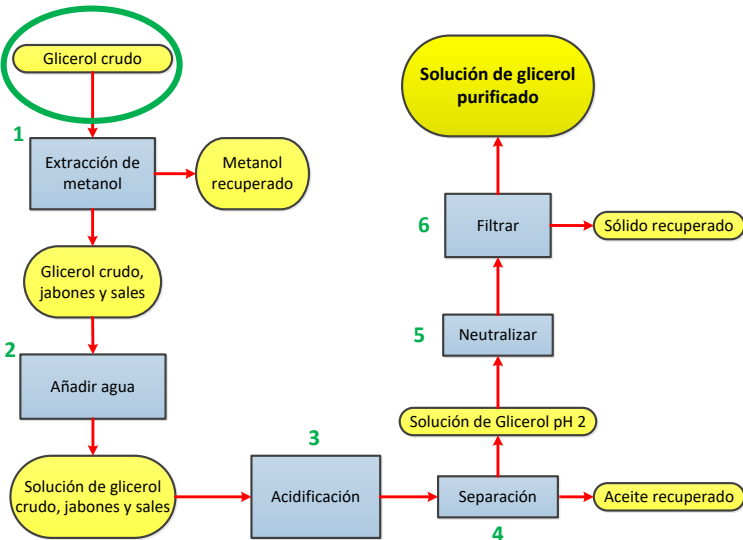


Figura 4. Glicerol crudo y espectro Raman del glicerol crudo a $\lambda 785$ nm

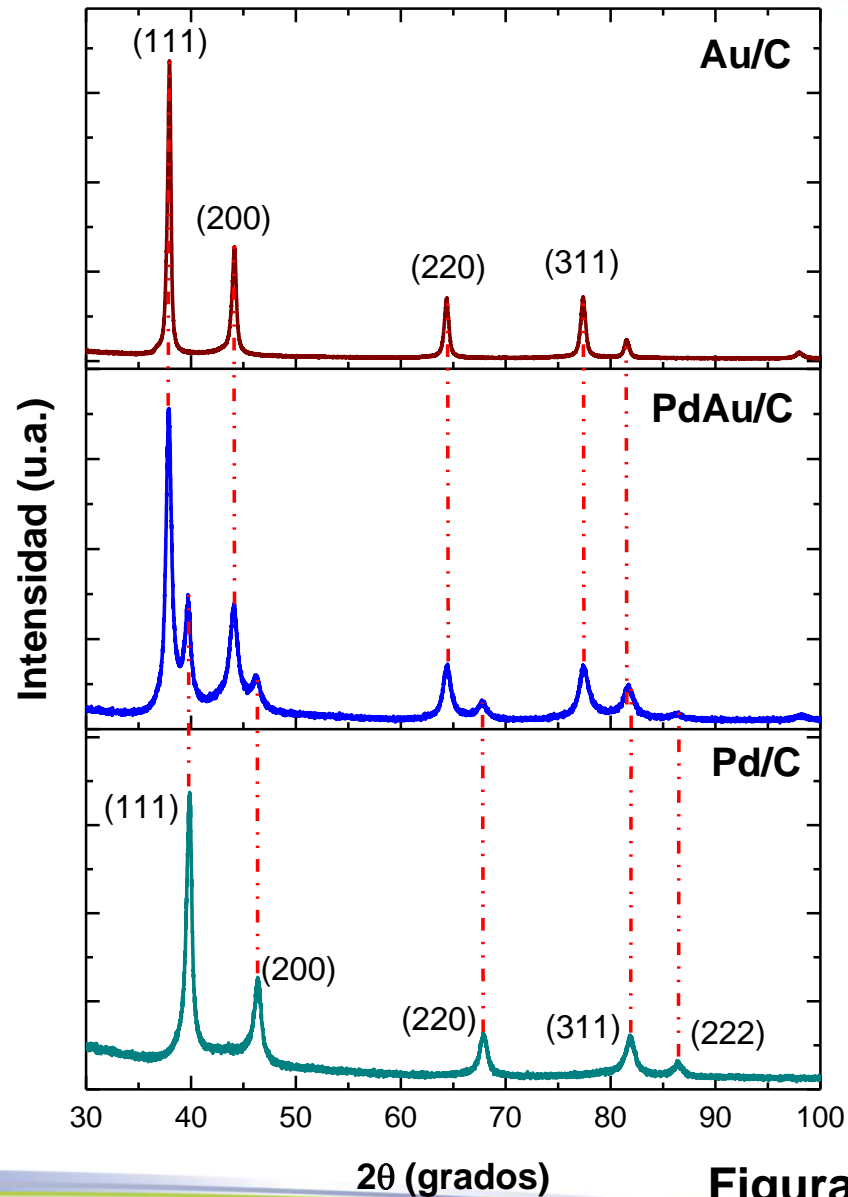


XRD

96-901-3037 (Au)

01-077-6999 (AuPd)

96-101-1107 (Pd)



Caracterización fisicoquímica

Debye-Scherrer:

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\beta 2\theta \cos \theta_{\max}}$$

Bragg's law:

$$a = \frac{\sqrt{2} \lambda}{\sin \theta_{\max}}$$

Material	Tamaño de cristal (nm)	Parámetro de red (Å)
Pd/C	8.8	3.9065
Au/C	16.90	4.0786
PdAu/C	17.3 (Pd) y 14 (Au)	4.0675 (Au)

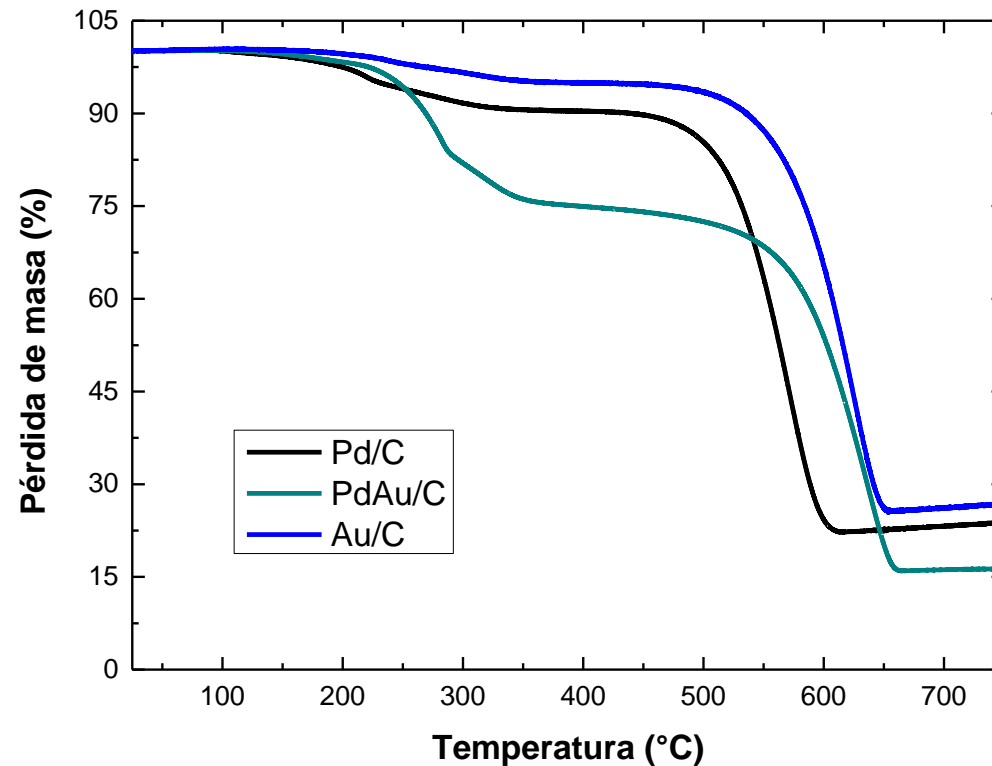
Figura 5. Difractogramas de los catalizadores



Caracterización fisicoquímica

TGA

Material	Masa residual %
Pd/C	23.30
Au/C	26.17
PdAu/C	16.18



XRF

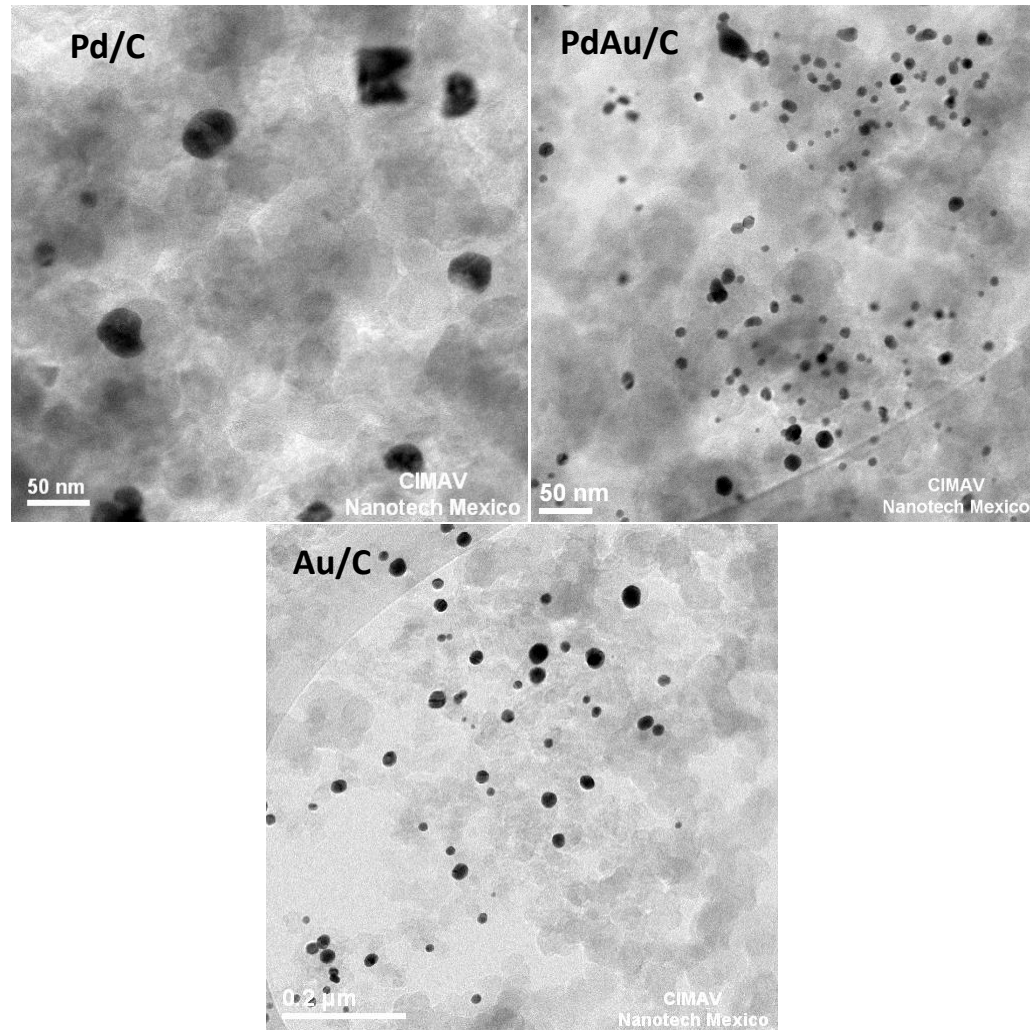
Material	% Masa Pd	% Masa Au
Pd/C	100	0
Au/C	0	100
PdAu/C	40.43	59.57

Figura 6. Termograma de los catalizadores

Caracterización morfológica



TEM



Material	Tamaño de partícula/ nm
Pd/C	22
Au/C	30
PdAu/C	16

Figura 7. Imágenes TEM de los catalizadores

Perfiles electroquímicos

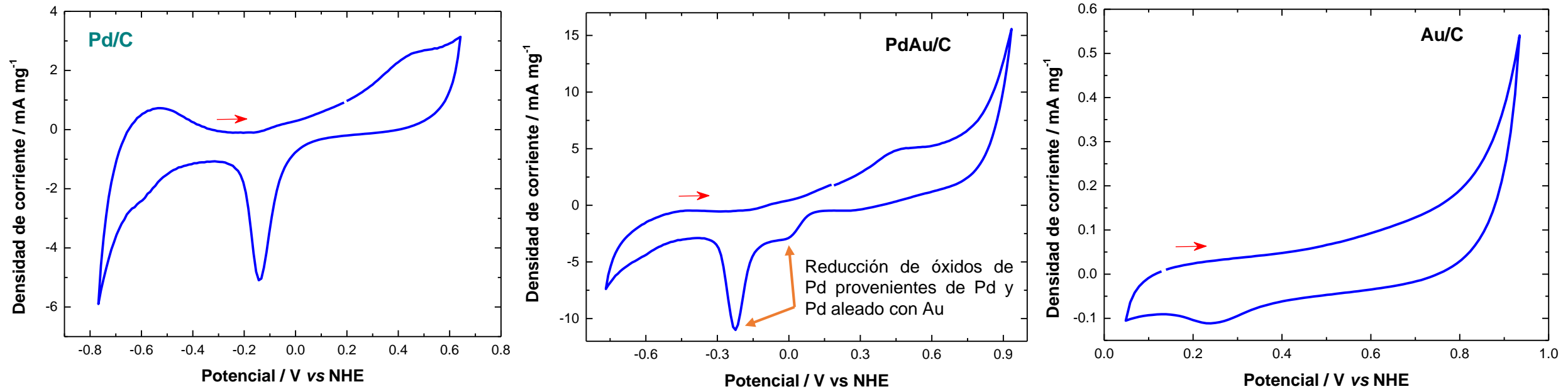


Figura 8. Perfiles electroquímicos en KOH 0.3M, velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹

Electro-oxidación de glicerol analítico

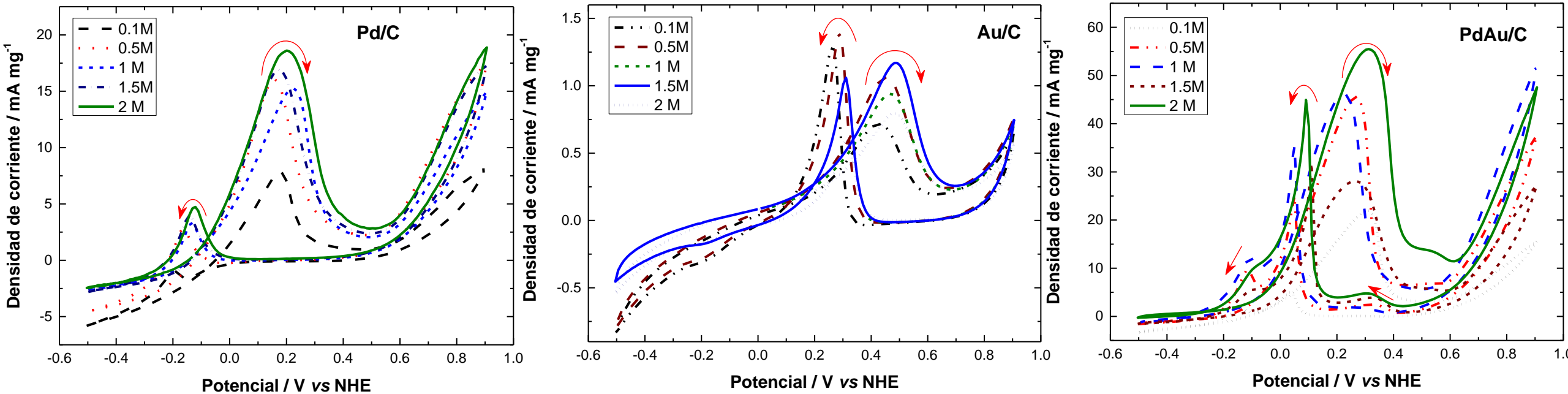


Figura 9. Evaluación electrocatalítica de glicerol analítico en KOH 0.3M, velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹

Electro-oxidación de metanol analítico

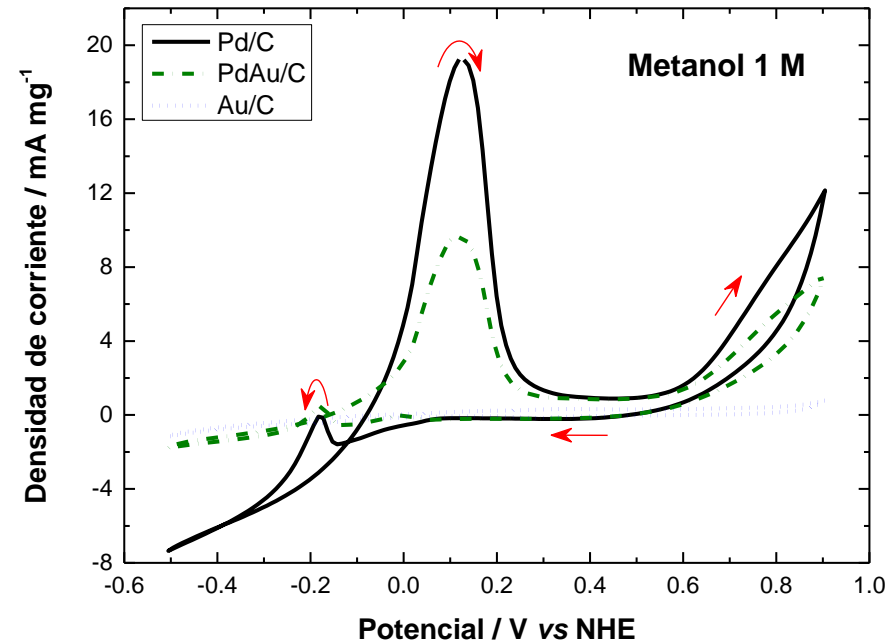


Figura 10. Evaluación electrocatalítica de metanol analítico en KOH 0.3M, velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹

Electro-oxidación de glicerol crudo

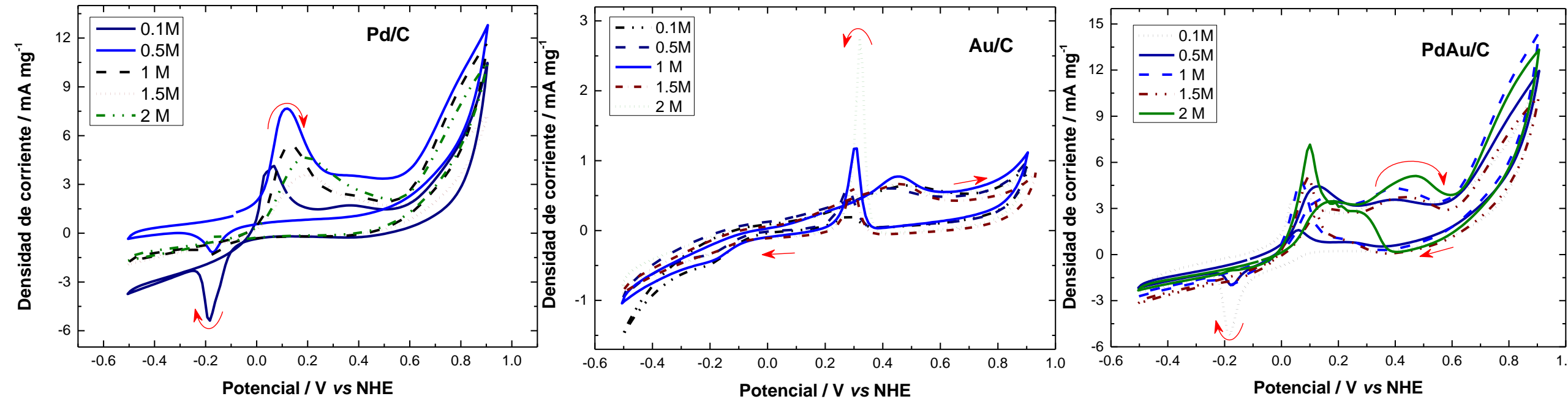


Figura 11. Evaluación electrocatalítica de glicerol crudo en KOH 0.3M, velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹



CONCLUSIONES



- Se sintetizó biodiesel y glicerol crudo por medio de una reacción de transesterificación en medio alcalino con temperatura y agitación. El glicerol crudo fue caracterizado por espectroscopia Raman mostrando las señales características de un glicerol analítico y sus componentes.



- Se sintetizaron nanopartículas de Pd/C, Au/C y PdAu/C con tamaños de 16 a 30 nm con forma semiesférica a través de un método de reducción química con un líquido iónico “todo en uno”.
- El PdAu/C mostró una mayor densidad de corriente (55 mA mg^{-1}) en el glicerol analítico comparado con los metales individuales, sin embargo, en el glicerol crudo el PdAu/C presentó dos señales de oxidación que pueden ser debido a un efecto combinado de los metales con el glicerol crudo (glicerol y metanol).



Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación. CONACyT SENER-Sustentabilidad Energética- INNOVATE UK Grant no. 269546. Agradecimientos a los laboratorios de otras instituciones que contribuyen con CIMAV NANOTECH, LABMyN

Por favor visite:

www.cideteq.mx

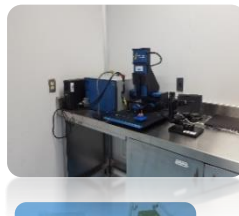
www.seqe.mx

Para facilidades de cuartos limpios y colaboraciones contactar con:

wvelazquez@cideteq.mx

minbalca@yahoo.com.mx

larriaga@cideteq.mx



Laboratorio
Nacional de
Micro y Nano
Fluídica

