

INFORME de PERSONAL DE APOYO

PERÍODO 2013 - 2014

Dra. MARTA M.E. DUARTE

| | | |
|------|---|---|
| 1. | DATOS PERSONALES | 2 |
| 2. | OTROS DATOS | 2 |
| 3. | PROYECTOS DE INVESTIGACION EN LOS CUALES COLABORA | 2 |
| 4. | DIRECTOR | 2 |
| 5. | LUGAR DE TRABAJO | 2 |
| 6. | INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA LA TAREA DOCENTE | 3 |
| 7. | EXPOSICIÓN SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERÍODO | 3 |
| 8. | OTRAS ACTIVIDADES | |
| 8.1. | PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC. | 5 |
| 8.2. | ASISTENCIA A REUNIONES CIENTÍFICAS | 5 |
| 9. | TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO | 5 |
| 10. | OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES | 5 |
| 11. | FOTOCOPIAS DE LOS TRABAJOS REALIZADOS | 6 |



INFORME PERIODO..2013 -2014.

1. APELLIDO....DUARTE.....

Nombre(s)...MARTA MARIA ELENA

Título(s)....Ing. Química - Dra. en Química.....Dirección Electrónica...

2. OTROS DATOS

INGRESO: Categoría. Asistente.....Mes..abril.....Año...1981...

ACTUAL: Categoría..Principal.....Mes.diciembre.....Año..1996....

3. PROYECTOS DE INVESTIGACION EN LOS CUALES COLABORA

a) Estudio de catalizadores nanoestructurados para la conversión directa de metanol en celdas de combustible

4. DIRECTOR

Apellido y Nombre (s)..Dra. Verónica Bucalá

Cargo Institución. Investigadora Principal CONICET y Prof. Asoc. UNSur

Dirección:..... Ciudad Bahía Blanca

C. P...8000..Prov. .Bs. As. ...

5. LUGAR DE TRABAJO

Institución.. Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión.....

Dependencia... Universidad Nacional del Sur, Depto. Ing. Química.....

Dirección: Calle... Av. Alem..... N °...1253.....

Ciudad..Bahía Blanca.....C. P...8000..Prov..Bs.As.....Tel..(0291) 4595101

6. INSTITUCION DONDE DESARROLLA TAREAS DOCENTES U OTRAS

Nombre...UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR.....

Dependencia...Depto. Ing. Química.....

Dirección: Calle....Av. Alem.....Nº..1253.....

Ciudad...Bahía blanca.....C. P...8000....Prov...Bs. As.....Tel...(0291)4595101.....

Cargo que ocupa..Profesor asociado dedicación exclusiva

7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO

CATALIZADORES Cu@Pt-Ru PARA LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ALCOHOLES. INFLUENCIA DEL SUSTRATO CARBONOSO. Vanina Comignani, Andrea Alvarez, Juan Manuel Sieben, Marta M.E. Duarte

Con el objetivo de reducir el contenido de Pt en celdas de combustible, se está trabajando en el desarrollo de catalizadores trimetálicos con estructura core-shell formado por un núcleo de cobre y una capa externa de platino y rutenio (Pt-Ru@Cu/C). Estudios previos han determinado que estos sistemas presentan una elevada actividad catalítica para la electro-oxidación de metanol y etanol en medio ácido a temperatura ambiente.

En este trabajo se evalúa la influencia del sustrato carbonoso, utilizando una serie de carbones con propiedades químicas, morfológicas y estructurales bien diferenciadas. Los materiales soporte para la preparación de los sistemas trimetálicos utilizados son: carbón grafitizado (CG) (Vulcan XC 72-R, Cabot) sin tratamiento previo, carbón grafitizado activado por oxidación química (CGA), carbón jerárquico (CJ) y nanotubos funcionalizados en HNO₃ (NTC).

Los catalizadores Cu@Pt-Ru con estructura tipo "core-shell" son sintetizados por un proceso en dos pasos: 1) obtención de nanopartículas de Cu depositadas sobre el sustrato carbonoso por reducción química de iones Cu²⁺ y 2) posterior reemplazo galvánico parcial del Cu por Pt y Ru, a partir de soluciones precursoras de las sales de los metales. Se emplean soluciones acuosas de CuSO₄, H₂PtCl₆ y RuCl₃. Como reductor se utilizó NaBH₄ a temperatura ambiente. Los catalizadores son depositados en forma de tinta (20 µL de una dispersión con concentración 1 mg catalizador/mL solución) sobre carbono vítreo (GC) previamente pulido. La actividad catalítica se mide en soluciones acuosas 1 M EtOH + 0,5 M H₂SO₄ o 1 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄ por voltametría cíclica (VC) y por ensayos cronoamperométricos (CA). El área superficial activa de todos los catalizadores trimetálicos Cu@Pt-Ru/C se determina por deposición de cobre a subpotencial (Cu-UPD) empleando una solución 5 mM CuSO₄ + 0,1 M H₂SO₄. La morfología superficial de los catalizadores, el tamaño y distribución de tamaño de partículas son analizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), la estructura cristalina de los depósitos es caracterizada por difracción de rayos X (XRD). La composición de los catalizadores se analiza por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) y se utiliza espectroscopia de absorción atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) para determinar la masa de los distintos metales. Los ensayos electroquímicos de VC indica la siguiente tendencia en la actividad de los catalizadores examinados, a partir de la densidad de corriente de oxidación por unidad de área real: CG > CJ > CGA > NTC. La tendencia se modifica para el etanol, observándose CGA > CG > CJ > NTC. Las diferencias son bastante significativas, y no pueden explicarse por diferencias en la composición de los catalizadores, dado que para todos ellos se determinó por EDX una proporción Pt:Ru entre 0,86 y 1,0. La tendencia observada se atribuye a variaciones en la dispersión de las partículas depositadas sobre los distintos sustratos. Los ensayos de microscopía de transmisión muestran por ejemplo, aglomeración de partículas sobre el sustrato PCRX, y la existencia de estructuras dendríticas sobre NTC. Dado que el primer paso de la técnica involucra la formación de partí-

culas de cobre, es probable que el tipo de sustrato afecte la nucleación y crecimiento de las mismas.

EMPLEO DE ÓXIDOS DE DIFERENTES CARACTERÍSTICAS COMO PROMOTORES DE LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES EN MEDIO ÁCIDO (V. Comignani, A. Alvarez, J. M. Sieben, M. M.E. Duarte) - Se están examinando dos sistemas uno basado en TiO₂ dopado con CeO₂ (Pt-Sn/TiO₂-CeO₂) y el otro en NiO (Pt-NiO/C). El platino y/o el estaño se depositaron por reducción química con etilenglicol, asistida por calentamiento en microondas, utilizando soluciones diluidas de H₂PtCl₆ y SnCl₂. Las técnicas utilizadas en la caracterización y estudio de los catalizadores están descritas en el punto anterior. Los diferentes catalizadores se probaron para la oxidación de etanol y metanol. Los resultados preliminares indican que se obtienen mejoras notables con la incorporación del óxido de níquel en la oxidación de etanol en medio ácido. Los motivos aún no están claros, pero se postula que el óxido de níquel cumple una función similar a la del rutenio en los catalizadores de PtRu, facilitando la adsorción de grupos (-OH) que promueven la oxidación de los intermediarios a través de un mecanismo bifuncional. El sistema Pt-Sn/TiO₂ también mostró mejoras en la oxidación de metanol, pero el agregado de CeO₂ no dio resultados positivos.

EVALUACIÓN DEL EMPLEO DE GLICEROL EN CELDAS DE COMBUSTIBLE- El glicerol es un subproducto de la producción de biodiesel, en la cual se produce 1 mol de glicerol por cada 3 moles de metil ésteres sintetizados, representando aproximadamente el 10% en peso del producto total sintetizado. El aumento de la producción ocurrida en los últimos años ha producido una saturación del mercado. Encontrar nuevas aplicaciones que absorban los excedentes se ha convertido en una necesidad para aumentar la rentabilidad de los procesos productivos. Una de las opciones es su empleo en pilas de combustible de baja temperatura. La densidad energética es comparativamente alta (6,4 kWh L⁻¹ frente a 4,8 kWh L⁻¹ del metanol), y cuando se oxida a CO₂ se liberan 14 electrones por mol. Por este motivo se evaluó la posibilidad de iniciar una nueva línea de investigación, consistente en el desarrollo de catalizadores específicos para la oxidación de glicerol a baja temperatura. Se hizo un relevamiento de la bibliografía existente, y se determinaron los puntos salientes del sistema: a) La mayoría de los estudios existentes se llevan a cabo en medio alcalino porque existe evidencia que la reacción de oxidación ocurre a mayor velocidad que en medio ácido. Esto significa que el diseño más eficiente requiere de membranas de intercambio aniónico. Además hay mayor variedad de catalizadores posibles: Pt, Pd, Au, óxidos de níquel, bimetálicos y trimetálicos (Pd-Bi, Pt-Bi, Pd-Pt-Bi, Pd-Ni, Pt-Ru, Pt-Sn, PtRuSn, PdNi, etc); b) En medio alcalino, la reacción en condiciones normales no alcanza la oxidación completa a CO₂; c) en medio ácido, el catalizador más activo es Pt, cuya actividad puede mejorarse con la combinación con algún aleante como Bi o Ni. Sin embargo, la conversión total a CO₂ (que requiere la oxidación consecutiva de glicerol – gliceraldehído - ácido glicérico - ácido fórmico – CO₂¹) ocurre con baja conversión a los potenciales de interés en una pila de combustible, ya que pueden ocurrir varias reacciones paralelas. Se llegó a la conclusión que el desarrollo de la investigación de la oxidación de glicerol en medio ácido debe apoyarse en tres aspectos: a) desarrollo de catalizadores multifuncionales que faciliten la deshidrogenación de la molécula y la ruptura de los enlaces C-C para lograr una alta selectividad en la oxidación a CO₂; b) dado que los catalizadores deben incluir Pt, desarrollar técnicas que permitan optimizar su aprovechamiento (por ej. síntesis de catalizadores tipo core-shell); c) optimización del diseño de la estructura del ánodo, para aumentar la permanencia de los intermediarios disueltos y facilitar la continuidad de la reacción.

¹ Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes, Youngkook Kwon, Klaas Jan P. Schouten, and Marc T. M. Koper, ChemCatChem 2011, 3, 1176 – 1185

8. OTRAS ACTIVIDADES

8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.

1. Methanol and ethanol oxidation on carbon supported nanostructured Cu core Pt–Pd shell electrocatalysts synthesized via redox displacement. Sieben, J. M., Alvarez, A. E., Comignani, V., Duarte, M. M. E. International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 11547-11556
2. Synthesis and characterization of Cu core Pt–Ru shell nanoparticles for the electro-oxidation of alcohols. Sieben, J. M., Comignani, V., Alvarez, A. E., Duarte, M. M. E., International Journal of Hydrogen Energy, 39(16) (2014) 8667-8674.
3. Estudio de la electro-oxidación de etanol con catalizadores nanoestructurados Pt-NiO/C. Comignani Vanina; Brigante M.; Duarte M.M.E.; Sieben J.M. Resumen. III WORKSHOP NACIONAL SOBRE CELDAS DE COMBUSTIBLE. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. 2014.
4. Preparación de catalizadores Pt-Sn/TiO₂-CeO₂ para la electro-oxidación de alcoholes. Alvarez A.E.; Gravina A.N.; Sieben J.M.; Messina V.P.; Duarte M.M.E. Bahía Blanca. Resumen. III WORKSHOP NACIONAL SOBRE CELDAS DE COMBUSTIBLE. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. 2014.

9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.

2013- Dictado de la asignatura “Laboratorio de Procesos Químicos” en el segundo cuatrimestre.

2014- Dictado de las asignaturas “Seminario de Ingeniería Ambiental” y “Laboratorio de Procesos Químicos” en el primer cuatrimestre.

10. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.

- ◆ Codirección del Dr. Juan Manuel Sieben, investigador del CONICET. Tema: Estudio de nuevos catalizadores nanoestructurados para la conversión directa de metanol
- ◆ Dirección de la Ing. Química Vanina Comignani, beneficiaria de una beca del CONICET desde 1/4/2013. Tema: Catalizadores nanoestructurados con bajo contenido de platino para la oxidación de metanol y etanol.
- ◆ Participación en la organización del III WORKSHOP NACIONAL SOBRE CELDAS DE COMBUSTIBLE. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. 2014.

Bahía Blanca, 31 de agosto de 2014