

INFORME de PERSONAL DE APOYO

PERÍODO 2012 - 2013

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	7



INFORME PERIODO..2012 -2013.

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

Nombre(s)...MARTA MARIA ELENA

Título(s)....Ing. Química - Dra. en Química.....Dirección Electrónica...mduarte@criba.edu.ar

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: Calle..Av. Alem.....N° .1253....Ciudad Bahía Blanca

C. P...8000..Prov. .Bs. As. ..Tel. (0291) 4595101 Dirección Electrónica . vbucala@plapiqui.edu.ar..

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

Nanotubos de carbon como material soporte para catalizadores de base Pt y su utilización en pilas de combustible de metanol.

Se efectuó un relevamiento bibliográfico del tema revisando 224 referencias para redactar una review que constituyó un capítulo del libro “Applications of Carbon Nanotubes”, editor Ajay Kumar Mishra, editorial Nova Science Publishers. La revisión cubre el empleo de nanotubos (de paredes múltiples y de pared simple) como soportes de catalizadores de Pt, considerando diferentes aspectos como la funcionalización de CNT y compuestos, pretratamientos, y la preparación de catalizadores, repasando los diferentes métodos utilizados y la actividad de los mismos para la oxidación de metanol en las condiciones utilizadas en las pilas de combustible de metanol de electrolito polimérico.

Catalizadores nanoestructurados con bajo contenido de platino

Los catalizadores usados en los electrodos de las pilas de combustible generalmente están constituidos por platino muchas veces aleado con otro metal como el rutenio. El costo y la escasez de los metales nobles es uno de los problemas a resolver para llegar a la comercialización y uso a gran escala de pilas de combustible. Recientemente, se han explorado diferentes métodos de síntesis para obtener nuevos tipos de nanoestructuras multimetálicas utilizando técnicas como el reemplazo galvánico o la deposición de capas atómicas. La producción de catalizadores por estas técnicas da lugar a la formación de estructuras tipo “core-shell” con un núcleo constituido por un metal no noble rodeado por una monocapa o unas pocas capas de Pt y Ru. En consecuencia, esta aproximación permite obtener catalizadores muy activos con un contenido de Pt muy bajo. Teniendo en cuenta esta tendencia, se ha encarado el desarrollo de catalizadores nanoestructurados multimetálicos con bajo contenido de platino.

CATALIZADORES Cu@Pt-Ru TIPO “CORESHELL” PARA LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ALCOHOLES (J. M. Sieben, Vanina Comignani, Marta M.E. Duarte)

Los catalizadores Cu@Pt-Ru con estructura core-shell fueron sintetizados por un proceso en dos etapas: i) reducción química de iones Cu^{+2} (NaBH_4 a temperatura ambiente) para generar nanopartículas de Cu depositadas sobre el sustrato carbonoso particulado (Vulcan XC-72R) y ii) posterior reemplazo galvánico parcial del Cu por platino y rutenio a partir de soluciones precursoras de las sales de los metales. Se usaron soluciones acuosas de CuSO_4 , H_2PtCl_6 y RuCl_3 .

La morfología superficial de los catalizadores, el tamaño y distribución de tamaño de partículas fueron analizados por SEM y TEM La estructura de los catalizadores fue caracterizada por difracción de rayos X. La composición de los metales fue determinada por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX). La masa de cada metal en el sistema ternario fue determinada por espectroscopia de absorción atómica por plasma acoplado, previa digestión de las muestras

con agua regia. El área superficial activa de todos los catalizadores trimetálicos fue determinada por deposición de cobre a subpotencial (Cu-UPD) [1].

La actividad catalítica de los diferentes materiales en la electro-oxidación de metanol y etanol en medio ácido fue evaluada mediante técnicas electroquímicas convencionales. Los electrodos fueron preparados dispersando unas gotas de tinta de catalizador (20 μ L de una dispersión de 1 mg/mL) sobre carbono vítreo (GC) de 3 mm de diámetro. La actividad catalítica fue medida por voltametría cíclica (VC) a 50 mV s⁻¹ de velocidad de barrido y por ensayos potencioestáticos (cronoamperometría (CA)) a diferentes potenciales durante 15 minutos, utilizando soluciones acuosas 1 M EtOH/0,5 M H₂SO₄ y 1 M MeOH/0,5 M H₂SO₄.

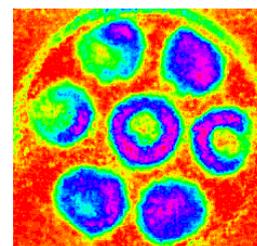
De los ensayos con TEM resulta que las partículas presentan mayoritariamente morfología semiesférica o irregular con tamaños que varían entre 2,4 y 2,7 nm, observándose que la distribución de las mismas sobre toda la superficie del sustrato es relativamente homogénea, aunque en algunos sectores del material aparecen algunos aglomerados de partículas con tamaños de entre 5 y 10 nm. Los catalizadores preparados tienen composiciones entre 68 y 77%at de Pt, 2%at de rutenio y 20 a 30 %at Cu, con un porcentaje en peso de Pt entre 6 y 15%. Los materiales obtenidos fueron comparados con un catalizador comercial de Pt-Ru (20:10 % en peso). Se encontró que los catalizadores trimetálicos eran mejores catalizadores para la oxidación de etanol que para la de metanol, y a su vez más eficientes que el catalizador comercial. El comportamiento observado puede ser asociado al efecto sinérgico del núcleo de Cu sobre el cascarón de los metales nobles, ya sea por modificación de la DOS en el nivel de Fermi del Pt o como consecuencia de la compresión de la red cristalina. Se ha notado que este efecto disminuye a medida que aumenta el contenido de Pt en el sistema trimetálico.

CATALIZADORES TRIMETÁLICOS Pt-Pd-Cu (A. E. Alvarez, J. M. Sieben y M. M. E. Duarte)

También se estudió la síntesis y caracterización de un sistema trimetálico, Pt-Pd-Cu/C con estructura "core-shell" para la electro-oxidación de alcoholes. El método de síntesis es similar al descrito más arriba, con la diferencia que el cloruro de rutenio se reemplazó por cloruro de paladio. Se utilizaron las técnicas de caracterización ya descritas. Este sistema presenta varias diferencias con el sistema Pt-Ru-Cu, debido principalmente a que el paladio se reduce fácilmente, lo que no ocurre con el rutenio, y forma aleaciones con el platino y con el cobre. Como consecuencia, los catalizadores obtenidos tienen una composición más variada, con concentraciones atómicas de platino entre 35 y 51%, 32 a 55% de paladio y 10 a 24% de cobre. Las partículas presentaban un tamaño bastante uniforme, entre 3-4 nm. El contenido en masa de platino estuvo entre un 2,6 y 23,5%. El catalizador más activo tenía una composición en peso Pt: 6,2%, Pd 2,2%, Cu 0,7%, y era muy activo tanto para la oxidación de etanol como para metanol, y más activo que el catalizador comercial Pt-Ru de referencia. Se piensa que la mejora en la cinética del proceso es consecuencia del efecto sinérgico que tiene el núcleo de Cu sobre el cascarón de unas pocas capas atómicas de Pt y Pd, debido a una modificación electrónica o a una variación de la distancia entre átomos en la red cristalina.

Actualmente se trabaja en el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis de catalizadores trimetálicos de diferente composición, con bajo contenido de platino, utilizando la técnica de reducción de etilenglicol asistido por microondas [2].

Por otro lado, se continúa con el desarrollo de una técnica óptica de evaluación de catalizadores, basada en la fluorescencia de quinina bajo luz ultravioleta, cuyos detalles se dieron en informes anteriores. En la figura se muestran resultados obtenidos con algunos de los catalizadores descritos anteriormente para la oxidación de metanol. En la imagen procesada las zonas más activas corresponden al color magenta. En la actualidad se busca determinar si la técnica óptica y las técnicas electroquímicas convencionales basadas en la medición de corriente por unidad de masa dan resultados equivalentes con respecto a la mayor o menor actividad de un catalizador.



¹ J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, Journal of Applied Electrochemistry, 38 (2008) 483-490.

² Weiyong Yu, Weixia Tu, and Hanfan Liu, Langmuir 15 (1999), 6-9

8. OTRAS ACTIVIDADES

8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.

1. Carbon Nanotubes as Material Support for Pt-Based Catalysts and their Use in Direct Methanol Fuel Cells, por J. M. Sieben y M. M.E. Duarte en Applications of Carbon Nanotubes, editor Ajay Kumar Mishra, Nova Science Publishers, Hauppauge NY, USA, 2013 (978-1-62081-918-0)
2. XXIX Congreso Argentino de Química, Mar del Plata, Argentina, 3 al 5 de octubre de 2012 - Evaluación rápida de catalizadores para pilas de combustible por un método óptico, M.M.E. Duarte, V. Comignani, J.M. Sieben
3. XXIX Congreso Argentino de Química, Mar del Plata, Argentina, 3 al 5 de octubre de 2012 - Preparación electroquímica de materiales híbridos RuO₂/tela de carbón activado para aplicación en supercondensadores, J.M. Sieben, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, M. M.E. Duarte
4. World Engineering Education Forum (WEEF) 2012, Buenos Aires, 15 al 18 de octubre de 2012 - Las problemáticas regionales de la provisión de agua potable como objetivo de proyectos de laboratorio de Ingeniería Química, M. Duarte, G. Foco, J. Merino, J. Sanchez, G. Tonetto, D. Damiani. Trabajo completo en <http://weef2012.edu.ar/papersFinal/information.php?doc=46>
5. Materials Today Virtual Conference: Nanotechnology. Elsevier.- Realización on line. http://ll1.workcast.net/10283/1686074537916730/documents/10283_hall_22.pdf - Nanostructured catalysts for alcohols electrooxidation. Catalytic activity evaluation by a rapid optical fluorescent method. V. Comignani, M. M. E. Duarte, J.M. Sieben
6. XVIII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica, Rosario (Arg.) 9 al 12 de Abril de 2013 - Evaluación rápida de catalizadores para la electrooxidación de alcoholes, Comignani, V.; Sieben, J.M.; Pilla, A.S.; Duarte, M.M.E.
7. XVIII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica, Rosario (Arg.) 9 al 12 de Abril de 2013 - Preparación electroquímica de catalizadores usando un proceso de transferencia por gel, Duarte, M.M.E.; Sieben, J.M.; Comignani, V.
8. XVIII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica, Rosario (Arg.) 9 al 12 de Abril de 2013 – Preparación y caracterización de catalizadores tipo "core-shell" para la electro-oxidación de alcoholes, Sieben, J.M.; Comignani, V.; Duarte, M.M.E.
9. HYFUSEN 2013, 5to. Congreso Nacional - 4to. Congreso Iberoamericano HIDRÓGENO Y FUENTES SUSTENTABLES DE ENERGÍA, Córdoba, Argentina, 10 - 14 de junio de 2013 – Síntesis de catalizadores "core-shell" Cu@Pt-Ru para la electro-oxidación de metanol y etanol, Sieben J.M., Comignani V., Duarte M.M.E. Resúmenes on line http://www2.cab.cnea.gov.ar/ieds/hyfusen_2013/extras/libro/3/sieben_jm_03_226.pdf
10. HYFUSEN 2013, 5to. Congreso Nacional - 4to. Congreso Iberoamericano HIDRÓGENO Y FUENTES SUSTENTABLES DE ENERGÍA, Córdoba, Argentina, 10 - 14 de junio de 2013 - Electro-oxidación de alcoholes con catalizadores trimetálicos Pt-Pd-Cu sintetizados por desplazamiento galvánico, Alvarez A.E., Sieben J.M. y Duarte M.M.E. Resúmenes on line http://www2.cab.cnea.gov.ar/ieds/hyfusen_2013/extras/libro/3/alvarez_a_03_225.pdf
11. 13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM – CONAMET, Puerto Iguazú, Argentina, 20 - 23 de Agosto, 2013 - Obtención de catalizadores trimetálicos aplicables en celdas de combustible para la conversión directa de metanol y etanol, Alvarez A.E., Sieben J.M. y Duarte M.M.E., trabajo completo en CD-Rom
12. 13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM – CONAMET, Puerto Iguazú, Argentina, 20 - 23 de Agosto, 2013 - Catalizadores nanoestructurados Cu@Pt-Ru tipo "core-shell" para la electro-oxidación de alcoholes, J. M. Sieben, V. Comignani, M. M.E. Duarte, trabajo completo en CD-Rom

9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.

- 2012- Dictado de la asignatura "Laboratorio de Procesos Químicos" en el segundo cuatrimestre.
 2013- Dictado de la asignatura "Seminario de Ingeniería Ambiental" en el primer cuatrimestre

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

- ♦ Codirección del Dr. Juan Manuel Sieben, investigador asistente 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 el proyecto de Extensión financiado por la UNS “Remoción de arsénico de agua para consumo humano en la zona de Bahía Blanca”, año 2012

Bahía Blanca, 31 de agosto de 2013