



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM



INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – ICET

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA RECURSOS
AMAZÔNICOS – PPGCTRA**

**NANOPARTÍCULAS DE PLATINA SUPORTADAS EM QUITOSANA PARA
APLICAÇÃO COMO CATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

JULIANNA FERREIRA CRUZ

ITACOATIARA – AM

2024

JULIANNA FERREIRA CRUZ

**NANOPARTÍCULAS DE PLATINA SUPOSTADAS EM QUITOSANA PARA
APLICAÇÃO COMO CATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas como requisito para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia

Coorientador: Prof. Dr. Élon Almeida de Souza

ITACOATIARA – AM

2024

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C957n	<p>Cruz, Julianna Ferreira</p> <p>Nanopartículas de platina suportadas em quitosana para aplicação como catalisadores em células a combustível / Julianna Ferreira Cruz . 2024</p> <p>66 f.: 31 cm.</p> <p>Orientador: Paulo José de Sousa Maia Coorientador: Elson Almeida de Souza Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.</p> <p>1. Quitosana. 2. Síntese Verde. 3. Células a Combustível. 4. Guaraná. 5. Caranguejo Vermelho. I. Maia, Paulo José de Sousa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título</p>
-------	--

Julianna Ferreira da Cruz

Nanopartículas de platina suportadas em quitosana para aplicação como catalisadores em células a combustível

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Aprovado(a) em 05.03.24.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



PAULO JOSE DE SOUSA MAIA

Data: 05/03/2024 18:29:33-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia (Orientador/Presidente)

Documento assinado digitalmente



JOSEWILMO DA CRUZ JUNIOR

Data: 06/03/2024 07:48:36-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. José Wilmo da Cruz Júnior (Membro)

Profa Dra. Letícia Oliveira Laier (Membro)

Rua Nossa Senhora do Rosário, 3863, Tiradentes. CEP: 69103-128 – Itacoatiara/AM

Telefone: (92) 99271-8661 e-mail: secretariappgctra@ufam.edu.br

Em memória ao meu pai, Moisés de Souza Cruz, que sempre confiou, incentivou e torceu por minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu querido pai, Moisés de Souza Cruz, que em vida sempre confiou na minha capacidade de resiliência, me tornando mais forte com suas palavras de sabedoria e amor sempre prontas a nos afagar nos momentos de dúvida e aflição. Sinto saudades.

A minha mãe, Francineide Mota Ferreira, pelo apoio e compreensão mesmo nos momentos em que ela era a pessoa que precisava ser amparada e consolada. Te amo.

Ao meu irmão, Homero Ferreira Cruz, por ser forte e sempre segurar as pontas nos momentos mais difíceis. Tenho muito orgulho de você.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia e Prof. Dr. Elson Almeida de Souza, pela paciência, apoio e dedicação em contribuir com a minha formação e construção desse projeto.

Aos meus amigos, Me. João Lucas da Silva Rufino, Felipe Farias, Ewerton Bandeira, Dayana Torres Maciel, Josiele Viana, Sabrina Souza, Maria Aparecida, Jardel Ramos e Everton Martins, por escutarem, apoiarem, incentivarem e ajudarem durante essa jornada.

Aos meus filhos de quatro patas, Nami, Boris, Akali, Rengar e Andarilho. São meu remédio contra as ansiedades da vida.

Por fim, ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, Laboratório de Química e Eletroquímica 214 e a todos que contribuíram direta e indiretamente para realização dos estudos desse trabalho.

RESUMO

A limitação dos recursos energéticos e o aumento do consumo de energia favorecem pesquisas em sistemas alternativos de geração de energia. Nesse sentido, as células a combustível (CaC) representam uma abordagem para geração de energia limpa. Ao longo dos anos surgiram as células que utilizam álcoois como combustível denominadas de DAFC's (*Direct Alcohol Fuel Cells*). A oxidação seletiva de álcoois a aldeídos ou ácidos por abordagem eletroquímica é útil em química sintética. Os álcoois que têm sido mais estudados para este fim são o metanol e o etanol. Estas células apresentam inúmeras vantagens, tais como, a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos. Atualmente os estudos têm se direcionado para aplicação de materiais catalíticos com baixo conteúdo de platina no intuito de reduzir o seu custo operacional. As nanopartículas de platina (PtNPs) têm alta área superficial, alto ponto de fusão (1769°C) e boa resistência à corrosão e ataques químicos. Essas nanopartículas são eficientes numa série de reações eletroquímicas, sendo um dos melhores catalisadores na quebra das ligações C—H e O—H nos potenciais de interesse de operação das células a combustível. A dissertação trata do estudo da rota de síntese verde mediada por extrato do guaraná (*Paullinia cupana*) para obtenção de nanopartículas de platina, com o objetivo de utilizá-las na produção de eletrocatalisadores suportados em quitosana e carvão ativo, para promover a oxidação de etanol em células do tipo DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*). A quitosana foi extraída de cascas de caranguejo vermelho (*Dilocarcinus pagei*), espécie muito comum na região amazônica. Os resultados apontam que os eletrocatalisadores sintetizados com as nanopartículas obtidas, Pt/C e Pt/Q, conseguem promover a oxidação do etanol, porém às densidades de correntes foram baixas.

Palavras-chave: Quitosana, Síntese Verde, Células a Combustível; Guaraná; Caranguejo Vermelho.

ABSTRACT

The limitation of energy resources and the increase in energy consumption favor research into alternative energy generation systems. In this sense, fuel cells (CaC) represent an approach to generating clean energy. Over the years, cells that use alcohols as fuel, called DAFCs (Direct Alcohol Fuel Cells), have emerged. Selective oxidation of alcohols to aldehydes or acids by an electrochemical approach is useful in synthetic chemistry. The alcohols that have been most studied for this purpose are methanol and ethanol. These cells have numerous advantages, such as no need to store or generate hydrogen through hydrocarbon reforming. Currently, studies have focused on the application of catalytic materials with low platinum content in order to reduce their operating costs. Platinum nanoparticles (PtNPs) have high surface area, high melting point (1769°C) and good resistance to corrosion and chemical attacks. These nanoparticles are efficient in a series of electrochemical reactions, being one of the best catalysts for breaking C—H and O—H bonds at the potentials of interest in the operation of fuel cells. The dissertation deals with the study of the green synthesis route mediated by guarana extract (*Paullinia cupana*) to obtain platinum nanoparticles, with the aim of using them in the production of electrocatalysts supported on chitosan and active carbon, to promote the oxidation of ethanol in DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*) type cells. Chitosan was extracted from shells of caranguejo vermelho (*Dilocarcinus pagei*), a species very common in the Amazon region. The results indicate that the electrocatalysts synthesized with the obtained nanoparticles, Pt/C and Pt/Q, can promote the oxidation of ethanol, however the current densities were low.

Keywords: Chitosan; Green Synthesis; Fuel Cells; Guaraná; Caranguejo Vermelho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula a Hidrogênio.....	20
Figura 2 - Biorredução de sais metálicos utilizando organismos biológicos ou parte deles ...	24
Figura 3 - Fruto seco do Guaraná (Paullinia cupana).....	24
Figura 4 - Estrutura química da catequina.....	25
Figura 5 - Caranguejo Vermelho, Dilocarcinus pagei.....	27
Figura 6 - Estrutura química da quitosana.....	27
Figura 7 - Metodologia de preparo do extrato do Guaraná	31
Figura 8 - Metodologia de obtenção das nanopartículas de Pt.....	31
Figura 9 - Metodologia de obtenção da quitosana através da quitina	32
Figura 10 - Metodologia de obtenção dos eletrocatalisadores Pt/Q e Pt/C	33
Figura 11 - Metodologia da caracterização eletroquímica dos catalisadores	34
Figura 12 - Preparação do eletrodo modificado	35
Figura 13 - Extrato aquoso de guaraná (A), após refrigeração por 24 h (B) e centrifugado (C)	37
Figura 14 - Espectro UV-Vis do extrato aquoso de guaraná diluído	38
Figura 15 - Aspecto visual das amostras do extrato de guaraná + solução de platina nas Condições 1 (A) e 2 (B), no início da reação e Condições 1 (C) e 2 (D) após estabilizadas, em meio reacional com pH 9.....	39
Figura 16 - Espectro eletrônico na região do UV-vis do extrato de Guaraná mais solução de sal de platina nas primeiras 4 horas de síntese	40
Figura 17 - Espectros UV-Vis do acompanhamento de crescimento e estabilidade das nanopartículas de platina nas Condição 1 (A) e 2 (B) ao longo do tempo	41
Figura 18 - Espectros UV-Vis do acompanhamento do crescimento e estabilidade das nanopartículas de platina na Condição 3	42
Figura 19 - Aspecto visual dos sistemas contendo carvão ativo (A), quitosana (B) e Espectros UV-Vis dos sistemas contendo carvão ativo e quitosana (C), após filtração	43
Figura 20 - Eletrocatalisadores obtidos da síntese: Pt/C (A) e Pt/Q (B) contendo 10% de platina	44
Figura 21 - Difratoograma de raios X do carvão ativado puro e das amostras de Pt/C e Pt/Q ..	45
Figura 22 - Micrografias das amostras de Pt/C metal 10% (A-B) e Pt/Q metal 10% (C-D)..	46
Figura 23 - Espectro de EDS para as amostras de (a) Pt/C e (b) Pt/Q	47
Figura 24 - Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em meio ácido. H ₂ SO ₄ 0,5 mol. L ⁻¹ , 50 mVs ⁻¹ a temperatura ambiente.	48
Figura 25 - Suspensão obtida dos eletrocatalisadores Pt/C (A) e Pt/Q (B)	48
Figura 26 - Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores em meio ácido, H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , 10 mVs ⁻¹ a temperatura ambiente	49
Figura 27 - Voltamogramas cíclico de Stripping de CO dos eletrocatalisadores Pt/Q (A) e Pt/C (B) em meio ácido, H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , 10 mVs ⁻¹ a temperatura ambiente	51
Figura 28 - Voltamogramas cíclico do eletrocatalisadores Pt/C e Pt/Q em meio ácido, H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e 1,0 mol L ⁻¹ de etanol, 10 mVs ⁻¹ a temperatura ambiente	53
Figura 29 - Curva tempo vs. corrente dos eletrocatalisadores a 600 mV em meio ácido, H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , com etanol 1,0 mol L ⁻¹ em temperatura ambiente, duração de 1800 s	54

- Figura 30** - Voltamogramas cíclicos da eletro-oxidação de etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ para os catalisadores Pt/C e Pt/Q, em diferentes velocidades de varredura, meio ácido $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, em temperatura ambiente 55
- Figura 31** - Voltamogramas cíclicos, a 10 mVs^{-1} , da eletro-oxidação de etanol em diferentes concentrações, para os catalisadores Pt/C e Pt/Q 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos tipos de células a combustível	19
Tabela 2 – Valores obtidos da voltametria cíclica de Stripping de CO.....	51
Tabela 3 – Valores finais da corrente para os eletrocatalisadores em 1800 s.....	55

LISTA DE SIGLAS

CaC	Célula a Combustível
CA	Cronoamperometria
DAFC	Direct Alcohol Fuel Cell
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
ERH	Eletrodo de Referência de Hidrogênio
EDX	Espectroscopia de Raio X por Energia Dispersiva
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MAF	Método do Ácido Fórmico
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
UV - Vis	Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1	CONVERSÃO ELETROQUÍMICA DE ENERGIA.....	17
2.1.1	Células a combustível.....	18
2.1.2	Princípios e funcionamento.....	19
2.1.3	Célula a combustível de etanol direto.....	21
2.2	VIA DE SÍNTESE.....	23
2.2.1	Síntese verde.....	23
2.3	MATERIAIS DE SUPORTE.....	25
2.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	28
2.4.1	Voltametria cíclica e cronoamperometria.....	28
3	OBJETIVOS.....	30
3.1	OBJETIVO GERAL.....	30
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
4	METODOLOGIA.....	31
4.1	PREPARO DO EXTRATO DO GUARANÁ.....	31
4.2	SÍNTESE DAS NANOPORTÍCULAS MEDIADAS PELO EXTRATO DE GUARANÁ.....	31
4.3	SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES SUPOSTADOS EM QUITOSANA E CARVÃO ATIVO.....	32
4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETROCATALISADORES.....	33
4.4.1	Difração de Raio-X (DRX).....	33
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
4.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES..	34
4.5.1	Voltametria cíclica no eletrólito de suporte.....	34
4.5.2	Normalização da área eletroativa.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	PREPARO DO EXTRADO DO GUARANÁ.....	37
5.2	SÍNTESE DAS NANOPORTÍCULAS DE PLATINA MEDIADAS PELO EXTRATO DE GUARANÁ.....	38

5.3	SINTESE DOS ELETROCATALISADORES SUPOSTADOS EM QUITOSANA E CARVÃO ATIVO	42
5.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETROCATALISADORES.....	44
5.4.1	Difração de Raio X.....	44
5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	45
5.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES..	47
5.5.1	Voltametria cíclica para o eletrodo de trabalho de ouro.....	47
5.5.2	Perfil eletroquímico dos eletrocatalisadores na ausência de etanol.....	48
5.5.3	Normalização da área eletroativa	50
5.5.4	Perfil eletroquímico dos eletrocatalisadores na presença de etanol	52
5.5.5	Estudo da estabilidade dos eletrocatalisadores	54
5.5.6	Efeito da velocidade de varredura	55
5.5.7	Efeito da concentração de etanol	56
6	CONCLUSÃO.....	58
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se assistido um crescente interesse pelas questões ligadas à proteção do meio ambiente, à necessidade urgente de minimizar o uso dos recursos energéticos e a procura por novos processos químicos não poluentes ^[1]. Estamos diante de novos desafios a serem explorados. Uma das alternativas para a obtenção de energia limpa e renovável são as células a combustível. As células a combustível possuem aplicações tecnológicas diversificadas como: fontes de energia para equipamentos portáteis e geração de energia estacionária devido à elevada eficiência e à possibilidade de geração de energia em locais remotos, onde podem ser utilizados combustíveis renováveis gerados localmente, como por exemplo, o etanol ^[2,3].

Nas últimas décadas vem se intensificando o interesse pela utilização de combustíveis líquidos nas células a combustível, destas, as que utilizam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC) apresentam muitas vantagens, pois não necessitam estocar ou gerar hidrogênio ^[4]. Uma alternativa é o etanol, produzido em grande escala no Brasil, além de ser uma fonte renovável de energia. Porém o uso desse álcool como combustível tem suas limitações, uma vez que a cinética da reação de oxidação é lenta. Com isso, para que se tenha uma boa geração de energia é necessário o uso de catalisadores com a finalidade de aumentar a velocidade da reação de oxirredução no sistema de células a combustível.

Nesse sentido, nanopartículas obtidas de metais de transição, como Pt, Ru, Pd, Rh e Ni apresentam bons resultados em atividade catalítica voltada para esse fim ^[2,5,6]. As nanopartículas de platina (PtNPs) têm alta área superficial, alto ponto de fusão (1769°C) e boa resistência à corrosão e ataques químicos. Essas nanopartículas são eficientes numa série de reações eletroquímicas, sendo um dos melhores catalisadores na quebra das ligações C—H e O—H nos potenciais de interesse de operação das células a combustível. Uma abordagem comum para aumentar a reatividade desse metal envolve sua nanoestruturação para produzir eletrocatalisadores de alta área superficial e dispersão e a utilização de materiais de suporte como carvão ativo ^[7] e quitosana ^[8].

A rota de síntese desses eletrocatalisadores é um fator muito importante, uma vez que a formação de nanopartículas de platina deve ser esférica e sem aglomerações, facilitando a interação do catalisador com o sistema estudado. A síntese verde tem esse viés, pois o método de *bottom-up* nos permite controlar esses fatores, além de ser ambientalmente favorável, tendo

em vista que essa rota utiliza extratos vegetais como agente redutor do metal, eliminando o uso de reagentes químicos comerciais, como ácidos, que são tóxicos e deixam resíduos.

Materiais como o carvão ativo e a quitosana desempenham um papel importante na preparação e desempenho dos catalisadores, pois aumentam a dispersão da fase ativa e fornecem uma estrutura que permite a condução de elétrons e difusão de gás, além de serem materiais facilmente obtidos.

A quitosana é um biopolímero abundante, obtido pela desacetilação alcalina da quitina, a qual está presente nos exoesqueletos de crustáceos, cutículas de insetos e paredes celulares da maioria dos fungos ^[9]. Além disso, esse material possui alta capacidade de sorção e estabilização de ânions metálicos (como Pt e Pd), se tornando um biopolímero extremamente versátil física e quimicamente. Outro fator importante a ser apontado para o uso da quitosana é a produção global de crustáceos como o camarão, por exemplo, que vem crescendo significativamente (78,6 mil toneladas em 2022) ^[10] com apenas uma parcela sendo usada como alimento, o restante se torna resíduo. Esses resíduos são ricos em quitina ^[11], proteínas, lipídios, pigmentos e compostos aromáticos, tendo assim, grande potencial comercial na indústria de alimentos. Com base nos fatores citados acima, essa dissertação propõe a síntese de catalisadores suportados em quitosana extraída de uma espécie de caranguejo muito comum na pesca esportiva, o *Dilocarcinus pagei*, encontrado comumente na região amazônica, também conhecido como caranguejo vermelho, servindo também como processador da matéria orgânica, para biota aquática de vários corpos d'água na região central do Brasil ^[12,13,14]. O aproveitamento do exoesqueleto desses crustáceos, pode contribuir com o aproveitamento dos resíduos gerados, criando uma fonte de renda alternativa para as comunidades ribeirinhas da Região Amazônica que vivem da produção e comercialização deles.

Outro destaque importante é a rota de síntese verde, que possibilita a obtenção de nanopartículas de platina de forma mais econômica e limpa, tornando o sistema de células a combustível mais acessível, além de contribuir para as pesquisas relacionadas a essa tecnologia que vem se mostrando importante para a obtenção de energia limpa e renovável.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CONVERSÃO ELETROQUÍMICA DE ENERGIA

Os primeiros estudos envolvendo a geração de correntes elétricas que favoreceram o entendimento das reações eletroquímicas espontâneas decorrentes da submersão de dois metais diferentes numa solução eletrolítica, ocorreram em 1772 e 1775, quando o filósofo naturalista John Walsh (1726-1795), fez experimentos com peixes elétricos demonstrando a origem animal da eletricidade, levando assim ao início da fisiologia e da física dos fenômenos elétricos ^[15].

Os estudos continuaram quando Luigi Galvani (1737-1798) realizou experimentos com rãs dessecadas. Aplicando pequenas correntes nas pernas das rãs, ele percebeu que os músculos se contraíam quando os nervos eram estimulados eletricamente. Galvani passou a acreditar que a eletricidade era proveniente de animais, como ele descreveu no livro “*De viribus electricitatis in motu musculari commentarius*” (“Sobre as forças de eletricidade nos movimentos musculares”), publicado em 1792 ^[16].

No final do século XVIII, foi travada umas das maiores controvérsias da história da ciência, quando o físico Alessandro Volta (1745-1827) ao longo de suas experiências, discordou das ideias publicadas acerca dos fenômenos explicados por Galvani, levando assim a criação da primeira pilha ^[17]. Em seus experimentos, Volta observou que o simples contato entre dois metais de diferentes materiais resultava em formação de pequenas correntes elétricas e que o fenômeno não era exclusivamente de origem animal.

Em meados do século XIX, John Frederic Daniell (1790-1845), através dos estudos realizados acerca das ideias de seus contemporâneos, construiu um dispositivo constituído por um recipiente de cobre metálico que continha uma solução saturada de sulfato de cobre, onde foi encaixado um segundo recipiente de argila porosa contendo um eletrodo de zinco metálico mergulhado em solução diluída de ácido sulfúrico. O recipiente de argila não permitia a misturas dos eletrólitos, permitindo assim que as reações químicas fossem controladas abrindo e fechando o circuito elétrico entre eles. Esse sistema foi chamado de “pilha de Daniell” ^[18]. Por não apresentar as mesmas inconstâncias de funcionamento características da pilha de Volta, Daniell a chamou de “célula constante” ^[19].

Os estudos voltados aos metais e suas propriedades eletroquímicas foram essenciais para o desenvolvimento das tecnologias de baterias atuais. Os carros elétricos e celulares móveis só

foram possíveis com o desenvolvimento das baterias modernas de íons lítio, rendendo aos seus criadores, os químicos Akira Yoshino e Michael Stanley e o Físico John Bannister Goodenough, o prêmio Nobel de Química de 2019 [20]. Outro sistema que se vem ganhando popularidade é o conceito de Células a Combustível (CaC), que também promove a conversão espontânea da energia liberada por reação eletroquímica [21].

2.1.1 Células a combustível

A busca por fontes alternativas de produção de energia é necessária para amenizar os impactos causados pelo crescimento desorganizado da população. Uma possível fonte alternativa de energia são as células a combustível, que convertem energia química em energia elétrica através da reação de oxidação de um combustível no ânodo e redução de oxigênio no cátodo.

Antes da invenção da lâmpada, no fim do século XIX, por Thomas A. Edison (1847-1931), o efeito “Célula a combustível” já tinha sido observado pelo professor suíço Cristian Friedrich Schoenbein (1799-1868), em 1838, publicando suas descobertas na “*Philosophical Magazine*”, em 1839 [22]. Um mês após a publicação de Schoenbein, o advogado e físico inglês William Robert Grove (1811-1896), declarou ter observado efeitos similares, o levando a desenvolver a primeira célula a combustível em 1842 [23]. Com isso, Schoenbein é reconhecido como o descobridor do efeito “célula a combustível” e a Grove atribui-se a “invenção da tecnologia”. Em 1889, o termo “*fuel cell*” foi utilizado por Ludwig Mond (1839-1909) e seu assistente Carl Langer, para denominar o eletrodo poroso tridimensional criado para aumentar a área superficial entre as interfaces do sistema da célula [24]. Francis T. Bacon (1904-1992) estudou a célula a combustível com interesse no seu potencial de estocar energia. Em 1930, ele desenvolveu a primeira célula de hidrogênio, com a proposta de produzir o combustível usando eletricidade de baixo custo.

Atualmente com os problemas ambientais e as novas políticas de preservação, como o “Protocolo de Kyoto”, os estudos voltados a tecnologia de células à combustível voltaram a ficar em evidência dentro da comunidade acadêmica, empresas automobilísticas e entre outros setores. Com esse interesse crescente, as CaCs estão evoluindo e se tornando mais duráveis e com menor custo, sendo assim, uma das principais soluções energéticas ambientalmente amigáveis [25]. Com isso, é uma questão de tempo até que essa tecnologia se torne parte do dia a dia das pessoas, como celulares e computadores portáteis, por exemplo.

2.1.2 Princípios e funcionamento

As CaCs podem ser classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e sua temperatura de operação. Atualmente possuem cinco tipos: As que operam com altas temperaturas, denominadas células a óxidos sólidos (SOFC) e células a carbonato fundido (MCFC), e as que operam em baixas temperaturas, chamadas de células a membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC), células alcalinas e células a ácido fosfórico (PAFC) [3]. Na Tabela 1 é possível observar suas principais características e aplicações, dentre as quais se destacam as PEMFCs, por operarem em baixas temperaturas (abaixo de 120 °C) e possibilitarem a aplicação em equipamentos portáteis, veiculares e estacionários [26].

Tabela 1- Características dos tipos de células a combustível

Sistemas de células a combustível	Temperatura de operação (°C)	Eficiência da célula (%)	Eletrólito	Área de aplicação	Reações eletroquímicas típicas
Alcalina – AFC	60-90	55	35-40% de KOH	Fontes estacionárias	A: $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ C: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Ácido Fosfórico - PAFC	150-220	55	H ₃ PO ₄ concentrado	Fontes móveis, portáteis e estacionárias (50-500kW; 1,5 e 11MW)	A: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ C: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Carbonato Fundido - MCFC	600-700	60-65	Carbonatos (Li, Na, K), numa matriz de LiAlO ₂	Fontes estacionárias	A: $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ C: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Óxidos Sólidos - SOFC	800-1000	55-65	Dióxido de zircônio com ítrio estabilizado (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	Fontes estacionárias	A: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ C: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Eletrólito Polimérico - PEMFC	50-80	50-60	Membrana polimérica (Nafion)	Fontes móveis, portáteis e estacionárias	A: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ C: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

A: ânodo

C: cátodo

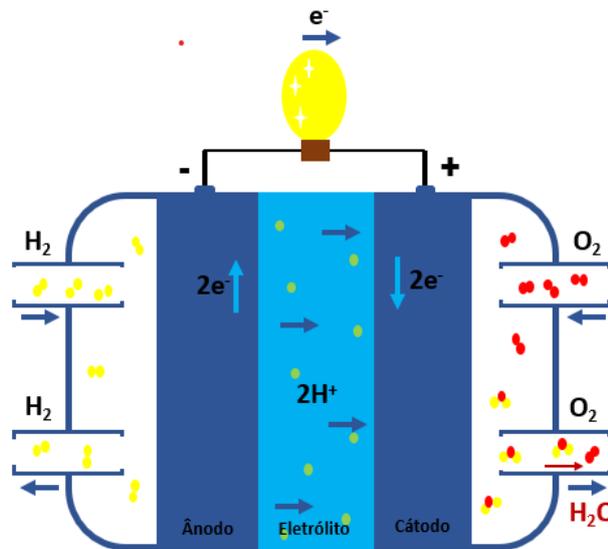
Fonte: Referência 26

A princípio, as CaCs são baterias de funcionamento contínuo, conversoras de energia química, fornecida por um combustível gasoso (geralmente o hidrogênio) e por um oxidante, em energia elétrica e vapor de água [27]. Uma célula unitária é um sistema eletroquímico mais simples, constituída por dois eletrodos, cuja composição varia de acordo com o tipo de célula, mostrado anteriormente na Tabela 1, separados por um eletrólito.

O funcionamento da CaC pode ser entendido através do uso dos princípios fundamentais da eletroquímica. A Figura 1 representa uma CaC a hidrogênio, ilustrando as reações químicas que ocorrem durante o processo de liberação de energia elétrica. O hidrogênio (combustível) é

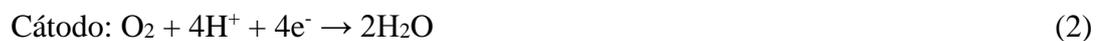
conduzido através de dutos para o eletrodo denominado de ânodo. Nesta região, as moléculas do hidrogênio são dissociadas em prótons e elétrons. Os prótons H^+ circulam através do eletrólito, que é bom condutor iônico, porém isolante elétrico (idealmente). Os elétrons irão circular através de um circuito externo, realizando trabalho devido à diferença de potencial originada entre os eletrodos. No cátodo, os prótons são recombinados com o oxigênio e com os elétrons, formando água e liberando calor [28].

Figura 1- Célula a Hidrogênio



Fonte: Adaptada Referência 21

As equações químicas que representam as reações desse processo em meio ácido podem ser visualizadas a seguir:



O hidrogênio é o combustível que possui maior desempenho atualmente, fornecendo maiores densidades de corrente (corrente por unidade de área de seção transversal). No entanto, seu uso apresenta uma série de desvantagens, tais como: armazenamento, transporte e infraestrutura para sua produção [29]. Com o intuito de resolver esses impasses, outras substâncias vêm sendo estudadas para substituí-lo, como álcoois e, recentemente, o borohidreto.

Essas substâncias além de virem de fontes renováveis, como o etanol, possuem altas densidades energéticas.

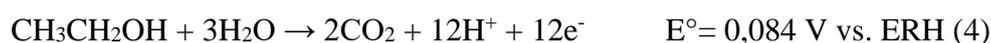
2.1.3 Célula a combustível de etanol direto

Ao longo dos anos surgiram as células que utilizam álcoois como combustível denominadas de DAFC's (*Direct Alcohol Fuel Cells*) [30]. A oxidação seletiva de álcoois a aldeídos ou ácidos por abordagem eletroquímica é útil em química sintética. Os álcoois que têm sido mais estudados para este fim são o metanol e o etanol. Estas células apresentam inúmeras vantagens, tais como, a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos [31]. Estudos realizados com metanol mostraram uma alta potência e densidade de energia ($6,1 \text{ kWh kg}^{-1}$) [32], e baixas emissões de poluentes em condições favoráveis [33].

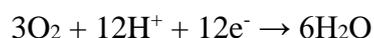
As DEFC's (*Direct Ethanol Fuel Cells*) são constituídas basicamente por eletrodos e um eletrólito, sendo um conjunto chamado de MEA (*Membrane Electrode Assembly*), formado por uma membrana polimérica iônica condutora e eletrodos cátodo e ânodo, agrupados por pressão [34]. O etanol é ejetado diretamente no compartimento anódico oxidando ao entrar em contato com o catalisador liberando elétrons, que se deslocam em direção ao cátodo.

Podemos observar as reações que ocorrem abaixo:

Reação geral no ânodo



Reação geral no cátodo



A reação global na célula



Lamy e colaboradores [35] propuseram dois mecanismos em meio ácido, para a oxidação completa do etanol a CO_2 , tendo em vista que a reação possui etapas paralelas com formação de vários intermediários, não conhecidos completamente.



A Reação (6) é a reação completa da oxidação do etanol a CO_2 , gerando 12 elétrons e produzindo dois intermediários adsorvidos C_1 e C_2 , gerados por fragmentos da molécula de etanol e adsorvidos por um ou dois carbonos, respectivamente. A Reação (6) também pode ser vista como oxidação direta, pois não há formação de intermediários estáveis, sem levar em consideração o CO adsorvido. Já a Reação (7) pode ser observada como uma reação incompleta do etanol pela formação de intermediários fortemente adsorvidos, não necessariamente com a formação de ácido acético a partir da oxidação do aldeído, tornando ainda complexa a natureza das espécies adsorvidas ^[2,36]. A quebra da ligação C-C não é trivial nessa reação, gerando outro problema para a eletrocatalise da oxidação do etanol, impulsionando a busca por eletrocatalisadores mais eficientes para as DEFC.

No caso do Brasil onde o etanol é produzido em larga escala, estudos quanto à utilização deste combustível diretamente em células a combustível são importantes. Além disso, seu uso apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis. Contudo, a cinética da reação de eletro-oxidação do etanol é lenta, dificultando a utilização desse álcool na geração de energia. A fim de sanar o problema encontrado nessa cinética utilizam-se catalisadores capazes de promover a reação de forma eficiente.

Por definição, um catalisador tem como função reduzir a energia de ativação de uma reação, aumentando a velocidade em que ela ocorre, sem ser consumido no processo. Nas DAFCs, os catalisadores são compostos por nanopartículas metálicas depositadas em um material de suporte condutor, como carbono ou quitosana, por exemplo, com alta área superficial ^[37]. Sendo assim, são essenciais para o sistema de células a combustível, facilitando as reações de oxidação do H_2 e redução do O_2 .

A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, aumentando consideravelmente a cinética das reações eletródicas e possibilitando o desenvolvimento tecnológico das células a combustível ^[38]. Por outro lado, o alto custo da platina e o comprometimento das reservas, no caso de um uso generalizado, limitam sua utilização. Com o advento dos eletrodos de difusão de gás esta limitação foi significativamente reduzida, pois a platina na forma de nanopartículas é dispersa em carbono de alta área superficial, sendo necessário apenas pequenas quantidades de metal (frações de mg/cm^2) para catalisar as reações ^[21].

2.2 VIA DE SÍNTESE

O método convencional de preparação de catalisadores metálicos suportados é a impregnação dos sais metálicos no suporte e posterior redução. No entanto, esta metodologia não possibilita um controle satisfatório do tamanho, da composição e da dispersão das partículas metálicas formadas [39]. Na literatura, o desempenho dos eletrocatalisadores obtidos por diferentes metodologias é usualmente comparado aos eletrocatalisadores comerciais E-TEK, os quais são considerados como referência em termos de desempenho [40].

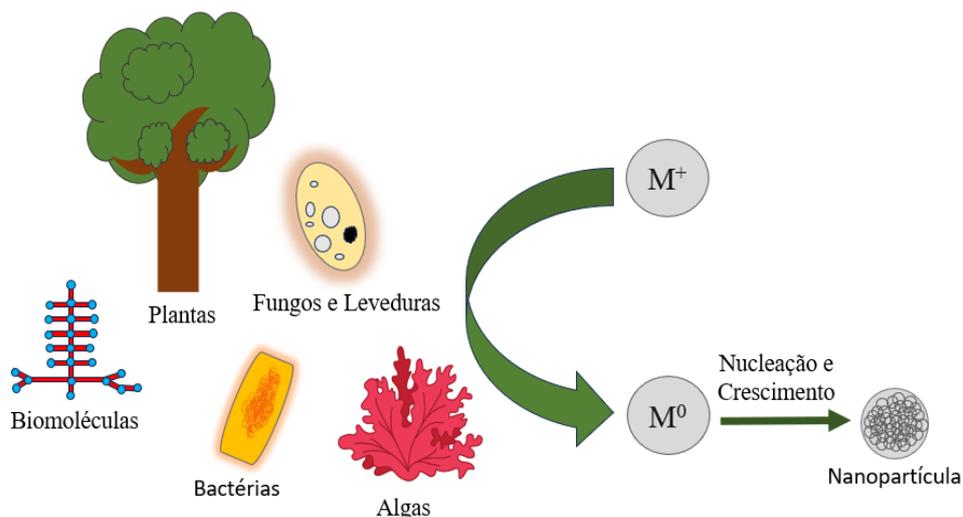
2.2.1 Síntese verde

Até agora, várias abordagens foram desenvolvidas para a síntese de PtNPs por diferentes métodos, como sol-gel, precipitação química, pirólise, síntese hidrotérmica, processo sol, deposição de vapor e eletrodeposição. Contudo, estes métodos têm algumas limitações, como alta exigência de energia e o uso de produtos químicos. Para superar esses problemas, a técnica de síntese, mediada por extratos vegetais é simples, econômica e ecologicamente correta. A rota de síntese verde utilizada nesse trabalho está associada ao método *bottom-up*, que se baseia na interação entre os átomos e/moléculas individuais para redução dos metais, podendo assim, controlar parâmetros, como a distribuição de tamanho e forma das nanopartículas [41].

A rota de síntese verde (Figura 2) consiste em colocar soluções de íons metálicos em contato com extratos vegetais e o progresso da reação é normalmente acompanhado pelo crescimento da banda associada à ressonância do *plasmon* de superfície observável através da técnica de espectroscopia eletrônica de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) [42].

Essa abordagem apresenta vantagens frente à rota química convencional, uma vez que as metodologias usuais necessitam não apenas de uma espécie redutora dos íons metálicos em solução, mas também de agentes estabilizadores das nanopartículas criadas que tem por finalidade evitar sua coalescência e separação de fase [43]. A complexa composição fitoquímica de extratos vegetais não somente é capaz de reduzir os íons metálicos em solução, mas também se ligar quimicamente à superfície das nanopartículas produzidas, tornando-as mais estáveis [44].

Figura 2 - Biorredução de sais metálicos utilizando organismos biológicos ou parte deles



Fonte: Adaptada Referência 40

Adicionalmente, os extratos vegetais de espécies como o açaí, tucumã, guaraná etc. podem favorecer economicamente a produção de nanopartículas em larga escala, tornando essa proposta atrativa para o setor industrial. Ressalta-se, neste contexto, a grande diversidade de plantas encontradas na Amazônia, que muitas vezes são inexploradas ou que apresentam baixa exploração tecnológica, apresentam em seus extratos biomoléculas que podem ser usadas como agentes biorredutores durante as rotas de síntese de nanopartículas metálicas ^[45].

O guaraná (*Paullinia cupana*) (Figura 3), é uma planta originária da região Amazônica, onde é cultivado, principalmente em Maués ^[46], que possui clima tropical, quente e úmido, propício para o cultivo do fruto. A semente seca e levemente torrada é utilizada tanto em bebidas caseiras e industriais, como tônicos e estimulantes, quanto na medicina tradicional.

Figura 3 - Fruto seco do Guaraná (*Paullinia cupana*)

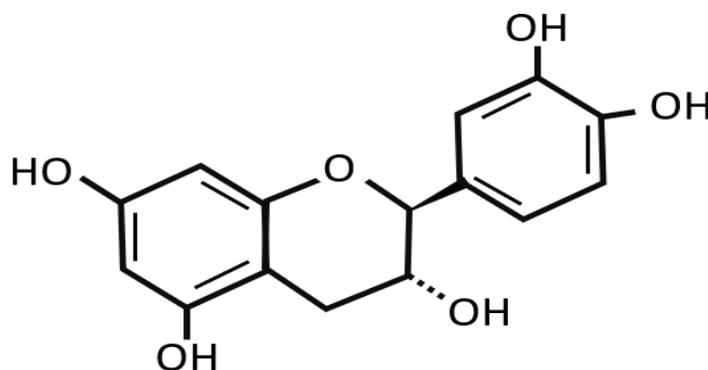


Fonte: A Autora, 2023

Das substâncias químicas presentes na *Paullinia cupona*, as que se ressaltam são os taninos condensados, sendo eles flavonoides compostos por unidades monoméricas interligadas, sendo a catequina uma das principais substâncias [47].

As catequinas (Figura 4) são constituídas por um anel floroglucinol, um anel pirânico e um anel catecol, que proporciona estabilidade à forma oxidada por polifenol, permitindo a complexação de determinados íons de metais de transição, assim como a sua eficiência antioxidante, mesmo em pequenas quantidades [48].

Figura 4 - Estrutura química da catequina



Fonte: A Autora, 2023

2.3 MATERIAIS DE SUPORTE

A maioria dos catalisadores são a base de metais nobres, como platina, paládio, ródio, entre outros, tornando assim pouco usual em escala industrial. Uma alternativa para reduzir os custos de produção e tornar mais viável o uso de catalisadores é a modificação de um ou mais componentes, substituindo-o por materiais de custo menos elevado [49]. Atualmente a forma mais usual é a utilização de materiais de suporte, possibilitando a substituição desse componente por outro que seja tão eficiente ou melhor que o anterior.

O carvão ativado é um ótimo adsorvente, possuindo área específica elevada que varia entre 800 e 3000 m²g⁻¹. Podendo ser empregado na adsorção de moléculas vários tamanhos em função de sua estrutura porosa, possibilitando ainda seu uso em moléculas orgânicas e inorgânicas [50]. Os grupos oxidados em sua superfície tornam possível a adsorção de espécies catiônicas e aniônicas.

A principal vantagem do uso desse material como suporte na produção de catalisadores, além do baixo custo, é a sua facilidade de obtenção, podendo ser produzido a partir de diversos tipos de matéria-prima carbonácea, tais como caroços de azeitona, tucumã, madeira de serragem, bagaço de cana-de-açúcar, ossos de animais etc. ^[51]. Dessa forma, além de baratear os custos de produção de um material de elevado custo, o uso do carvão ativo também pode promover o aproveitamento de matérias-primas pouco usuais ou sem nenhum tipo de descarte adequado.

A utilização de materiais de suporte que pode ser obtido a partir da biomassa ^[52,53] mostra-se como uma alternativa interessante para aumentar a eficiência catalítica, devido à alta condutividade eletrônica e resistência à corrosão, entre outras. Também podemos citar os derivados de polímeros naturais tais como quitosana, carboximetilcelulose (CMC) e etilidroxietilcelulose (EHEC) como materiais utilizados em pilhas a combustível.

Quitosana (Q) é um biopolímero natural derivado da N-desacetilação da quitina e apresenta aplicações na área da biomedicina, agricultura, proteção ambiental, adsorção de efluentes e em nanomateriais ^[54]. Além disso, a Q é um biocompatível, biodegradável, não tóxico, mas tem limitações quanto à sua utilidade, pois apresenta baixa solubilidade em água em condições neutras e básicas, além de baixa porosidade superficial.

A quitosana e a quitina são extraídas principalmente de cascas de peixes como lagostas, caranguejos ou camarões, como também de insetos e fungos. Dentre as espécies de caranguejo, mais utilizada é o *Dilocarcinus pagei* (Figura 5), espécie amplamente utilizada na pesca esportiva e muito comum na região amazônica. Também conhecido como caranguejo vermelho, é um elemento importante na biota aquática de vários corpos d'água da região central do Brasil, ocorrendo desde a bacia do rio Orinoco até a do Paraná, atuando como processador da matéria orgânica ^[55].

Essa espécie não é tão explorada comercialmente na região amazônica, sendo mais utilizada na pesca esportiva, porém os resíduos gerados do seu cultivo não possuem um destino, sendo descartados, muitas vezes, de forma incorreta. Uma forma de evitar o descarte incorreto e ainda tornar os resíduos (parte não comestível do animal, como o exoesqueleto) desse crustáceo útil, seria a obtenção de materiais poliméricos para a produção de materiais com maior valor agregado ^[56].

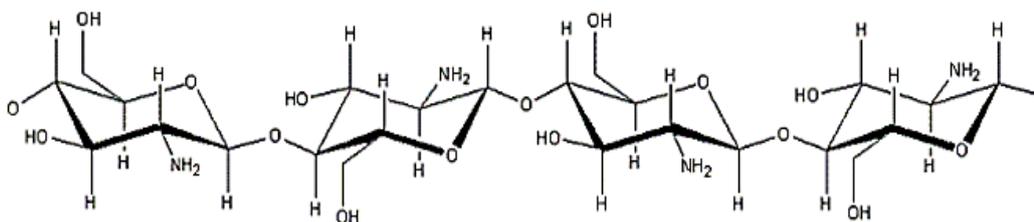
Figura 5 - Caranguejo Vermelho, *Dilocarcinus pagei*



Fonte: Referência 57

A presença de grupos aminas na quitosana (Figura 6) confere comportamento catiônico em meio ácido e afinidades por íons metálicos. A sorção dos íons pode ocorrer através de mecanismos de quelação de cátions em soluções neutras (pH 6,3 - 6,7) ou por atração eletrostática e troca iônica ^[58]. Existem muitas razões para esse interesse recente em usar quitosana para suportar metais catalíticos: alta capacidade de sorção, estabilidade de ânions em quitosana, e versatilidade física (e química). Na literatura encontra-se trabalhos envolvendo quitosana na química sintética – polimerização, carbonilação, compostos de coordenação, na catálise heterogênea de reações de hidrogenação, oxidação e redução de compostos aromáticos e como suporte de nanopartículas metálicas aplicadas na catálise heterogênea ^[59].

Figura 6 - Estrutura química da quitosana



Fonte: Referência 13

As membranas de quitosana também mostraram um desempenho eficiente em células a combustível de baixa temperatura ^[8,60]. Recentemente, a síntese de nanomateriais metálicos à base de quitosana tem atraído à atenção de vários pesquisadores. A bioatividade, conformação e flexibilidade únicas deste polímero fizeram dele um bom suporte para catalisadores e catalisadores parcialmente heterogêneos.

Ekrami-Kakhki e co-autores ^[60] prepararam nanopartículas de Pt, Fe e Co em quitosana como o suporte para aplicação em eletro-oxidação de etanol e metanol. Os autores observaram que o nanocatalisador misto Pt-Fe-Co-quitosana apresentou melhor atividade catalítica na eletro-oxidação de metanol.

Na vanguarda da energia limpa, a utilização de resíduos vegetais como precursores de materiais avançados é uma alternativa sustentável ^[61], pois além de mitigar os efeitos da disposição inadequada de resíduos, também fornece formas de obter materiais bioinspirados, transferindo padrões da natureza para estruturas técnicas.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

2.4.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria

As técnicas utilizadas no projeto são a voltametria cíclica (VC) e a cronoamperometria (CA). A primeira trata-se de uma técnica amplamente utilizada para aquisição de informações quantitativas acerca de reações eletroquímicas, que resulta da sua habilidade em dar rápidas respostas sobre a termodinâmica dos processos redox, sobre a cinética de transferência eletrônica de reações heterogêneas ou sobre processos de adsorção ^[32]. A forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica se dá pela varredura, onde o potencial é varrido linearmente com o tempo no eletrodo de trabalho estacionário, em uma solução, sem agitação varia-se o potencial de forma linear alternando entre crescente e decrescente frente à referência. Dependendo da informação desejada, simples ou múltiplos ciclos podem ser utilizados. Durante a varredura do potencial, o potenciostato registra a corrente que é gerada como função do potencial aplicado.

A segunda técnica, cronoamperometria, é utilizada para medir a atividade dos eletrocatalisadores. Cronoamperometria, como o próprio nome sugere, determina a corrente que flui através do eletrodo de trabalho como função do tempo em um potencial constante. Esse fluxo de corrente é correlacionado com o gradiente de concentração das espécies oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo de trabalho por meio da equação de Cottrell (Equação 1) ^[62]:

$$I_t = \frac{nFAC_0^0 D_O^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = bt^{-1/2} \quad (1)$$

Onde: I_t é a corrente a um tempo t , n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, C é a concentração das espécies oxidadas e D é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e avaliar a eficiência eletrocatalítica de catalisadores metálicos de platina suportados em quitosana e carvão ativo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obtenção das PtNPs mediadas por extratos vegetais utilizando guaraná (*Paullinia cupana*);
- b) Sintetizar nanopartículas de platina com quitosana e carvão ativo;
- c) Avaliar a resposta eletrocatalítica de catalisadores suportados em carvão ativado e quitosana;
- e) Estabelecer um vínculo entre a natureza das espécies que estão sendo formadas com os parâmetros eletroquímicos (corrente que circula no sistema ou o potencial do eletrodo).

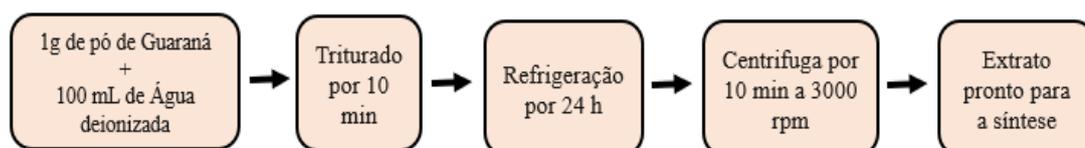
4 METODOLOGIA

Antes de tudo, foi feito o processo de lavagem das vidrarias, em três etapas: banho em solução alcalina de permanganato de potássio; lavagem com solução ácida de peróxido de hidrogênio e depois ferver em água purificada por três vezes no mínimo.

4.1 PREPARO DO EXTRATO DO GUARANÁ

Inicialmente, 1 g do pó do guaraná foi disperso em 100 mL de água destilada e triturado para aumentar a área superficial e melhorar a extração dos constituintes do guaraná. A amostra foi posteriormente armazenada em geladeira por 24 h e depois centrifugada a 3.000 rpm, por 10 min, para que a presença de material insolúvel fosse retirada (Figura 7). A solução de extrato vegetal foi guardada na geladeira por até 1 semana após o seu preparo.

Figura 7 - Metodologia de preparo do extrato do Guaraná

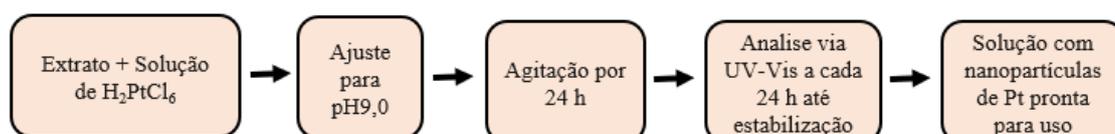


Fonte: A Autora, 2023

4.2 SÍNTESE DAS NANOPORTÍCULAS MEDIADAS PELO EXTRATO DE GUARANÁ

Para a síntese das nanopartículas de platina foi usada como base a metodologia de Ribeiro ^[63]. Primeiramente foram adicionadas 50 mL de solução aquosa de cloreto de platina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ em sistemas com concentrações distintas de extrato vegetal, sendo Condição 1: extrato puro (5 mL de extrato) e Condição 2: 1:1 (2,5 mL de extrato + 2,5 mL de água destilada), sob agitação constante por 24 h a temperatura ambiente em meio reacional com o pH 9 (Figura 8).

Figura 8 - Metodologia de obtenção das nanopartículas de Pt



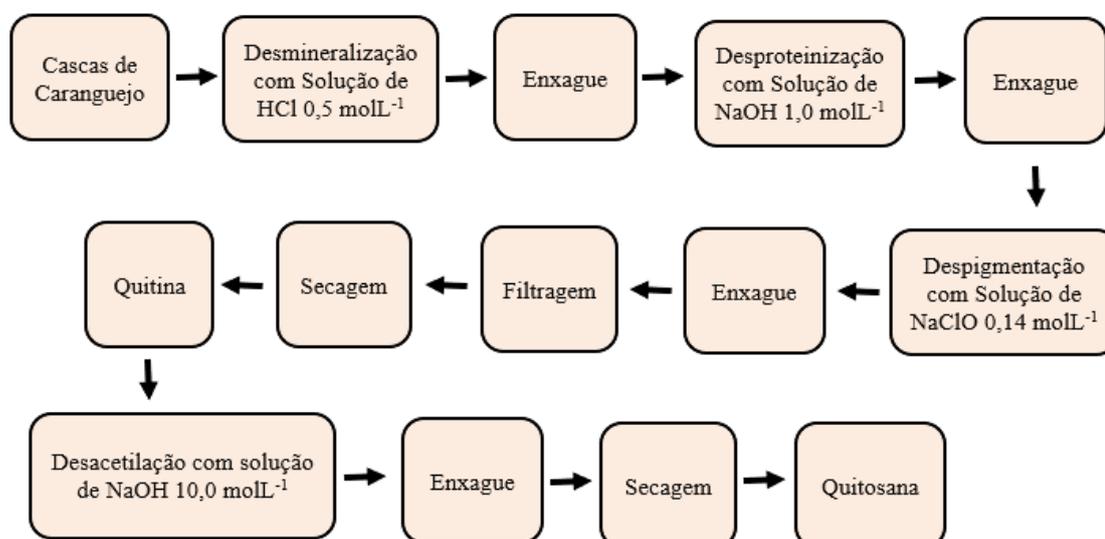
Fonte: A Autora, 2023

A fim de obter uma maior concentração de platina, foi preparada uma terceira condição. Condição 3 = 2,5 mL de solução de cloreto de platina 2% (20 mg de platina) em 20 mL de extrato + 17,5 mL de água destilada, sob agitação constante por 24 h a temperatura ambiente e meio reacional com pH 9.

4.3 SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES SUPORTADOS EM QUITOSANA E CARVÃO ATIVO

A quitosana foi obtida a partir da desacetilação da quitina proveniente do exoesqueleto do caranguejo *Dilocarcinus pagei*, coletado no município de Itacoatiara (AM), e fornecida pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Gustavo Frigi Perotti do campus Itacoatiara da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). A obtenção da quitosana a partir da conversão química da quitina (Figura 9) presente na estrutura biológica do coleóptero se divide em quatro etapas, a saber: (I) desmineralização, (II) desproteínização, (III) despigmentação e (IV) desacetilação, com modificações do protocolo descrito por Ribeiro [64].

Figura 9 - Metodologia de obtenção da quitosana através da quitina

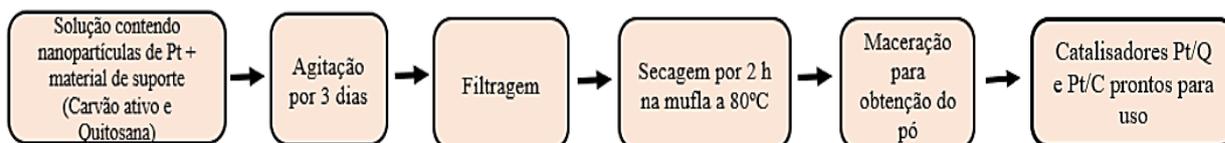


Fonte: A Autora, 2023

Os nanocompósitos de metal e quitosana foram preparados via metodologia descrita por Subramanian [65] (Figura 10). Inicialmente, uma alíquota de 20 ml de solução contendo nanopartículas de platina, obtida na melhor condição da etapa anterior (2,5 mL de cloreto de platina 2% + 20 mL de extrato + 17,5 mL de água destilada), foi adicionada em sistemas com materiais de suporte distintos: 190 mg de quitosana e 190 mg de carvão ativo comercial

(VULCAN XC-72R). Em seguida as amostras foram agitadas (100 Rpm) em agitador magnético por 3 dias a temperatura ambiente. Depois filtradas a vácuo e secas na mufla por 2 h a 90 °C. As soluções resultantes da filtração foram analisadas via ultravioleta-visível (UV-Vis) no Espectrofotômetro UV-Vis Bel UV-M51.

Figura 10 - Metodologia de obtenção dos eletrocatalisadores Pt/Q e Pt/C



Fonte: A Autora, 2023

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETROCATALISADORES

4.4.1 Difração de Raio-X (DRX)

A identificação da fase estrutural dos cristais foi realizada por meio da técnica de difração de raios X, em um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando em voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A taxa de varredura empregada para as rotinas rápidas foi de 0,02 %/s e o intervalo de 2θ foi de 10° até 60° . Os difratogramas obtidos foram analisados a partir dos padrões de difração encontrados nas fichas cristalográficas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Este difratômetro pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e do Grupo de Química de Materiais da UFPR (GQM-UFPR).

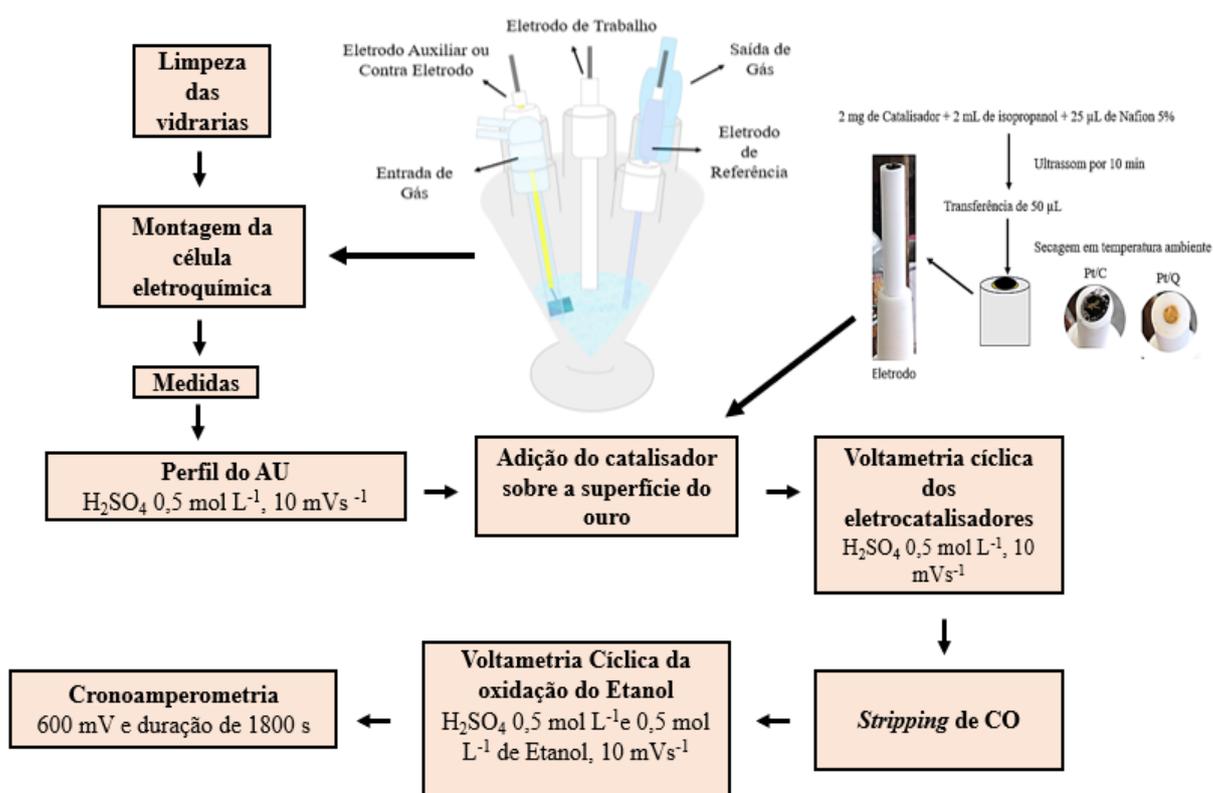
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas foram realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura pertencente a marca Tescan por efeito de campo (FEG – field emission gun), utilizando uma voltagem de 10 kV e detectores de elétrons secundários e retroespalhados. A fim de obter informações químicas qualitativas sobre a composição química dos materiais, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) utilizando um acessório de EDS da Oxford. Este microscópio eletrônico de varredura pertence ao departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e do Grupo de Química de Materiais da UFPR (GQM-UFPR).

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES

A caracterização eletroquímica (Figura 11) foi realizada mediante voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA), com auxílio de um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB 302N. Faz parte da célula eletroquímica um eletrodo de trabalho de ouro (usado como substrato), um eletrodo de referência reversível de hidrogênio (ERH) e um contra eletrodo (placa de platina), imersos em um eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (H_2SO_4 P. A. ACS. 95 – 98% da marca BIOTEC, P.M. = 98,08).

Figura 11 - Metodologia da caracterização eletroquímica dos catalisadores



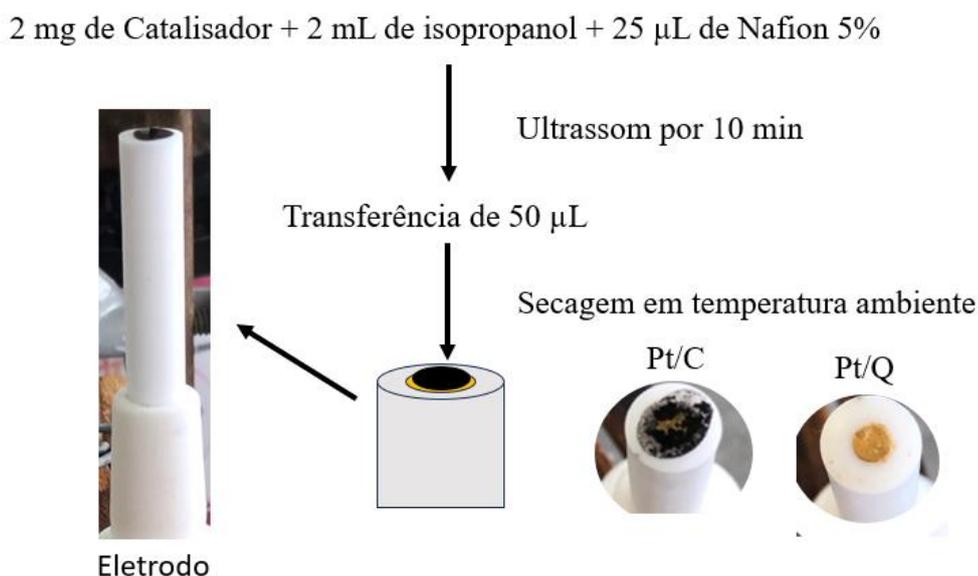
Fonte: A Autora, 2023

4.5.1 Voltametria cíclica no eletrólito de suporte

Foram realizadas as seguintes medidas: VC do eletrodo de ouro e VC dos eletrocatalisadores de Pt/Q e Pt/C no eletrólito de suporte em diferentes pHs (pH 0,3, pH 3, pH 5 e pH 7) e velocidades de varredura ($2, 5, 10, 50, 100, 200$ e 300 mVs^{-1}). Todas as medidas foram feitas em atmosfera inerte após borbulhar N_2 por 10 min para desoxigenação do eletrólito (H_2SO_4). Utilizou-se uma janela de potencial de 0,05 a 1,1 V vs. ERH. Para os testes com o eletrocatalisador, preparou-se uma solução contendo 2 mL de isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ P.A. 99,5% da marca BIOTEC, P.M. = 60,1) e 50 µL de Nafion® para cada 2 mg de catalisador. Em

seguida foi colocada no ultrassom por 10 min. A suspensão preparada com eletrocatalisador foi depositada sobre eletrodo de ouro (Au), ocorrendo à evaporação de todo o solvente em temperatura ligeiramente acima da ambiente, ficando apenas o catalisador depositado na superfície do Au (Figura 12). No último passo foi feita uma VC para a caracterização da superfície eletródica.

Figura 12 - Preparação do eletrodo modificado



Fonte: A Autora, 2023

4.5.2 Normalização da área eletroativa

A área superficial eletroquimicamente ativa dos eletrocatalisadores (ASEA), foi determinada através da oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono, CO, adsorvido na superfície do eletrodo. Nessa etapa, o sistema foi polarizado a 0,05 V e o CO foi inserido na célula eletroquímica por cerca de 300 s, e depois purgado com N_2 por 500 s e então foram realizados 3 ciclos de varredura, onde o primeiro e o segundo ciclo foram para a oxidação de CO adsorvido e o terceiro ciclo para observar se todo o CO adsorvido havia sido oxidado. A área eletroativa foi determinada segundo a Equação 1 abaixo.

$$A = \frac{Q_{co}}{420 \mu\text{C cm}^{-2} \times m} \quad (1)$$

Onde A é a área eletroativa dos eletrocatalisadores, Q_{co} corresponde a carga de *stripping* de CO, que pode ser obtida pela razão da área integrada, referente ao pico de oxidação de CO, pela

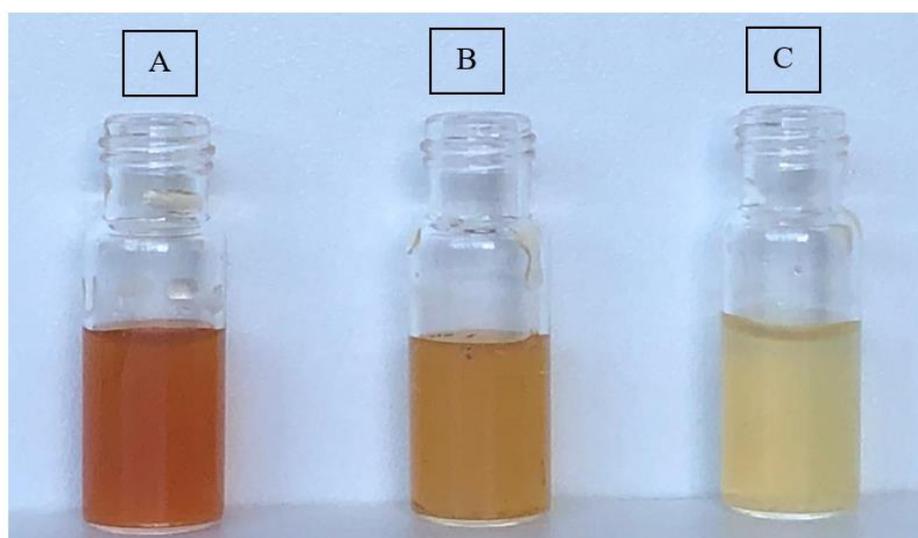
velocidade de varredura, e 420 uC.cm^{-2} igual a carga envolvida no processo de adsorção/dessorção de uma monocamada de CO na superfície de platina e m é q quantidade total de metal (em g) na superfície do eletrodo ^[53].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARO DO EXTRADO DO GUARANÁ

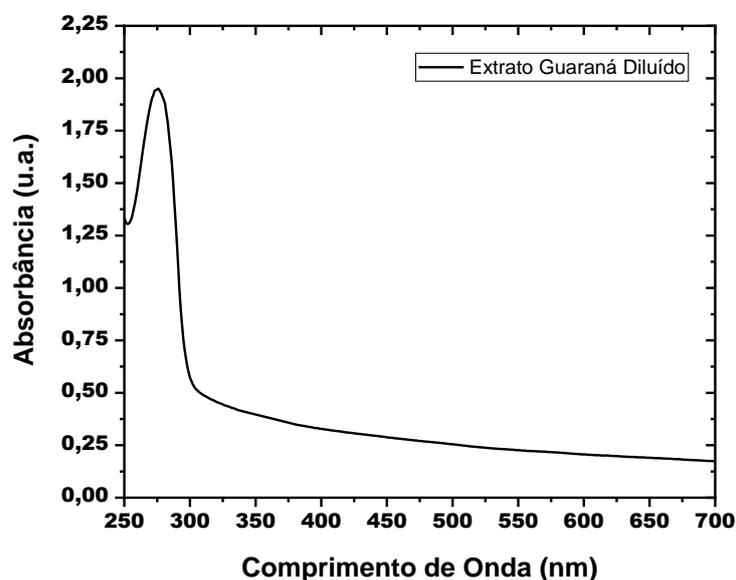
Após triturar o pó do guaraná, obteve-se um extrato aquoso com coloração vermelho castanho intenso, como observada na Figura 13A. Passadas as 24 horas na geladeira, observou-se que uma parte do pó se depositou no fundo do recipiente, Figura 13B. Ao centrifugar a amostra, a fim de retirar a parte insolúvel, a coloração ficou mais clara, passando de vermelho castanho para um tom terroso, Figura 13C. Tal mudança de coloração está relacionada a retirada desse material insolúvel do extrato.

Figura 13 - Extrato aquoso de guaraná (A), após refrigeração por 24 h (B) e centrifugado (C)



Fonte: A Autora, 2023

Pode-se observar na Figura 14 o espectro UV-Vis do extrato aquoso de guaraná diluído 10 vezes. Nas regiões entre 250 e 300 nm foi detectada uma banda acentuada. Tal banda (por volta de 280 e 290 nm), está relacionada ao grupo carbonila, presente em grande quantidade nos flavonoides, que possui transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$, uma transição proibida, portanto, possui baixa intensidade [64,66,67].

Figura 14 - Espectro UV-Vis do extrato aquoso de guaraná diluído

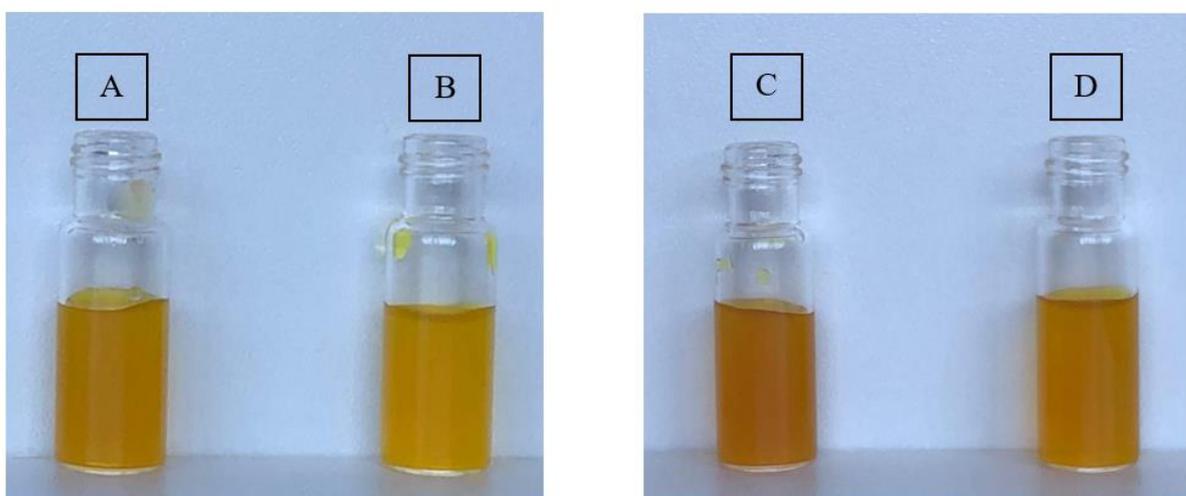
Fonte: A Autora, 2023

5.2 SÍNTESE DAS NANOPORTÍCULAS DE PLATINA MEDIADAS PELO EXTRATO DE GUARANÁ

Para a síntese das nanopartículas optou-se pela utilização de meio reacional com pH 9 e temperatura ambiente. Segundo a literatura, os processos realizados em meio ácido promoveram o favorecimento da agregação das nanopartículas, influenciando no tamanho muito maior, o que torna o seu uso menos interessante para a proposta desse trabalho ^[68,69]. Em meios mais básicos, obteve-se a formação de nanopartículas com diâmetros menores e mais uniformes, devido o favorecimento da nucleação do metal. Verificou-se também que em meios reacionais com temperaturas mais elevadas, ocorreu a degradação das biomoléculas presentes nos extratos vegetais ^[69]. Além disso, o pó do guaraná é obtido pelo processo de torrefação, o que já ocasiona na transformação de diversas biomoléculas presente no extrato, tornando-o ainda mais sensível a mudança de temperatura ^[70]. Outra questão importante apontada pela literatura, é que o aumento da temperatura do meio, até o ponto em que não acarrete a degradação do extrato, é insuficiente para indução das transformações na capacidade antioxidante dos polifenóis e outras moléculas, tornando insignificante esse aumento para uma produção maior de nanopartículas ^[60].

Podemos observar na Figura 15, o aspecto visual das Condições 1 e 2 no instante inicial da reação e após estabilização na formação das nanopartículas. No início da reação os sistemas apresentaram uma cor amarela intensa (Figura 15A e 15B), após a estabilidade (Figura 15C e 15D) a coloração passou para um tom de amarelo castanho. Segundo Wang e colaboradores [71], tal mudança de coloração está associada ao processo de interação da luz com os meios nanoparticulados estudados, resultando na oscilação coletiva dos elétrons de banda de condução dos átomos metálicos, conhecido como ressonância de *plasmon* de superfície (RPS).

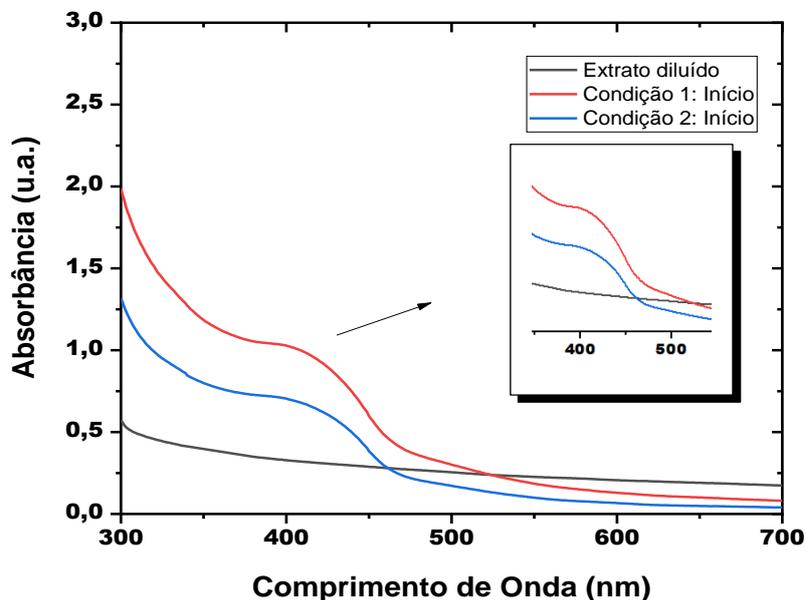
Figura 15 - Aspecto visual das amostras do extrato de guaraná + solução de platina nas Condições 1 (A) e 2 (B), no início da reação e Condições 1 (C) e 2 (D) após estabilizadas, em meio reacional com pH 9



Fonte: A Autora, 2023

A Figura 16 apresenta (entre 350 e 450 nm) a formação das primeiras nanopartículas de platina no início da síntese. Observa-se que na Condição 1 (linha vermelha) onde se usou o extrato puro, a absorvância foi superior a obtida no extrato diluído (linha azul). Isso provavelmente está relacionado ao fato de a quantidade de catequinas presentes na amostra ser maior, aumentando assim, seu poder de redução [72, 73]. É possível observar também a formação de duas bandas com menor intensidade na região próxima a 500 nm, relacionado ao tamanho e ao formato das nanopartículas formadas, uma vez que o deslocamento para comprimentos de onda menores indica redução no tamanho e menor aglomeração [41].

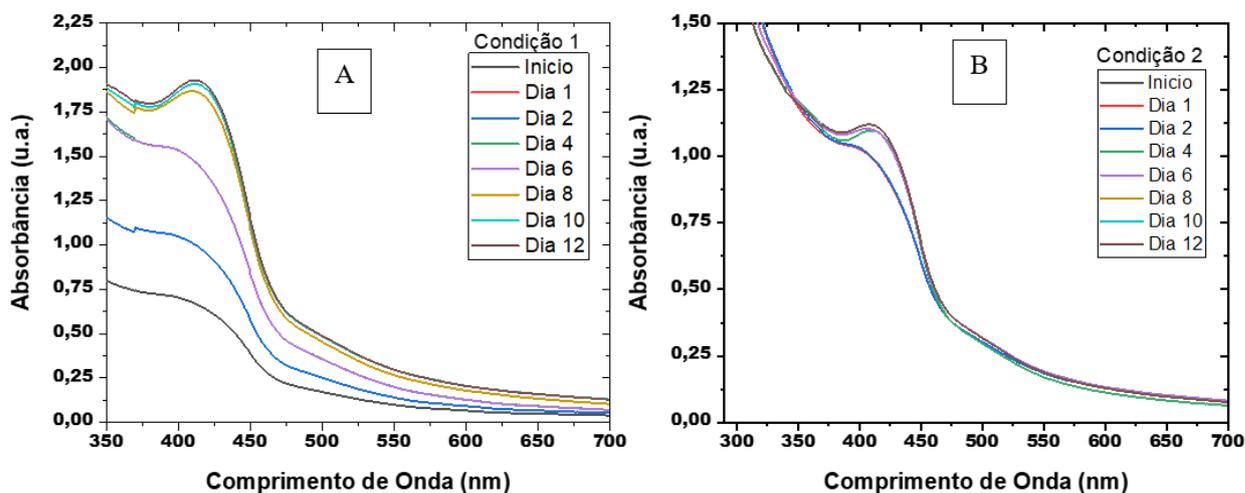
Figura 16 - Espectro eletrônico na região do UV-vis do extrato de Guaraná mais solução de sal de platina nas primeiras 4 horas de síntese



Fonte: A Autora, 2023

Na Figura 17, é possível observar o crescimento das nanopartículas ao longo dos dias, condições 1 e 2, até a estabilização. Na Figura 17A, onde está ilustrada a Condição 1, observamos que a estabilidade foi atingida no 10º dia (entre 300 e 450 nm), resultado similar ao encontrado na literatura ^[65]. É possível observar também que houve variação no comprimento de onda, indicando que as nanopartículas formadas apresentaram alta instabilidade e/ou não possuíam uniformidade quanto a suas formas nos primeiros dias de síntese, como descrito anteriormente. A partir do 8º dia, elas começaram a atingir estabilidade mantendo as características até a total estabilização da amostra.

Figura 17 - Espectros UV-Vis do acompanhamento de crescimento e estabilidade das nanopartículas de platina nas Condição 1 (A) e 2 (B) ao longo do tempo

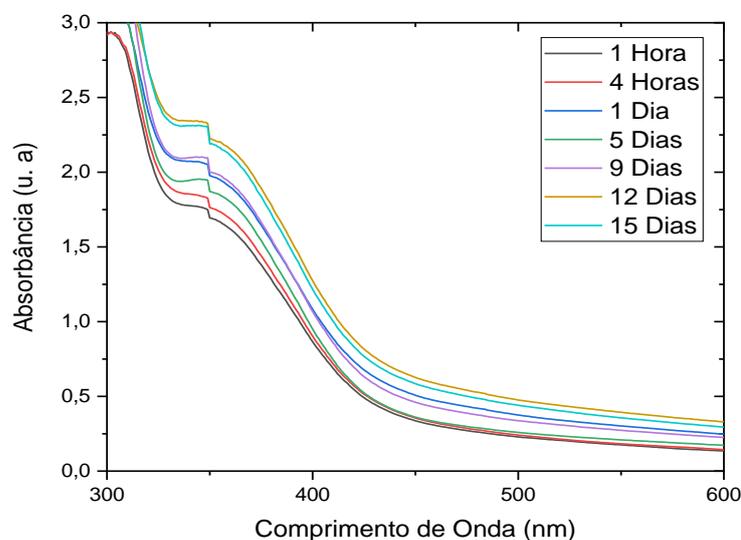


Fonte: A Autora, 2023

Resultados similares foram observados nas Condição 2 (Figura 17B), porém o pico de absorvância para a formação de nanopartículas de platina foi maior na Condição 1 (por volta de 2,0 u. a.) quando comparado com a Condição 2 (por volta de 1,2 u. a.). Com isso, podemos confirmar a observação anterior sobre a influência do aumento da concentração do extrato proporcionar maior formação devido a maior concentração de flavonoides presentes na amostra.

A Figura 18 exibe o comportamento da formação de nanopartículas de platina (entre 300 e 400 nm) na Condição 3. Nota-se que houve maior estabilidade, indicando que em concentrações ainda maiores de extrato e solução contendo platina, quando comparado com as estudadas anteriormente, é possível obter maior formação de metal reduzido.

Figura 18 - Espectros UV-Vis do acompanhamento do crescimento e estabilidade das nanopartículas de platina na Condição 3



Fonte: A Autora, 2023

5.3 SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES SUPORTADOS EM QUITOSANA E CARVÃO ATIVO

Para a síntese dos eletrocatalisadores suportados em quitosana e carvão ativo, foi utilizada a condição com maior concentração de nanopartículas de platina (Condição 3), a fim de se obter catalisadores com 10% de metal na composição. A concentração mais alta de metal é importante para que se tenha maior conversão de CO a CO₂ no sistema de células a combustível, evitando o envenenamento por CO adsorvido ^[73].

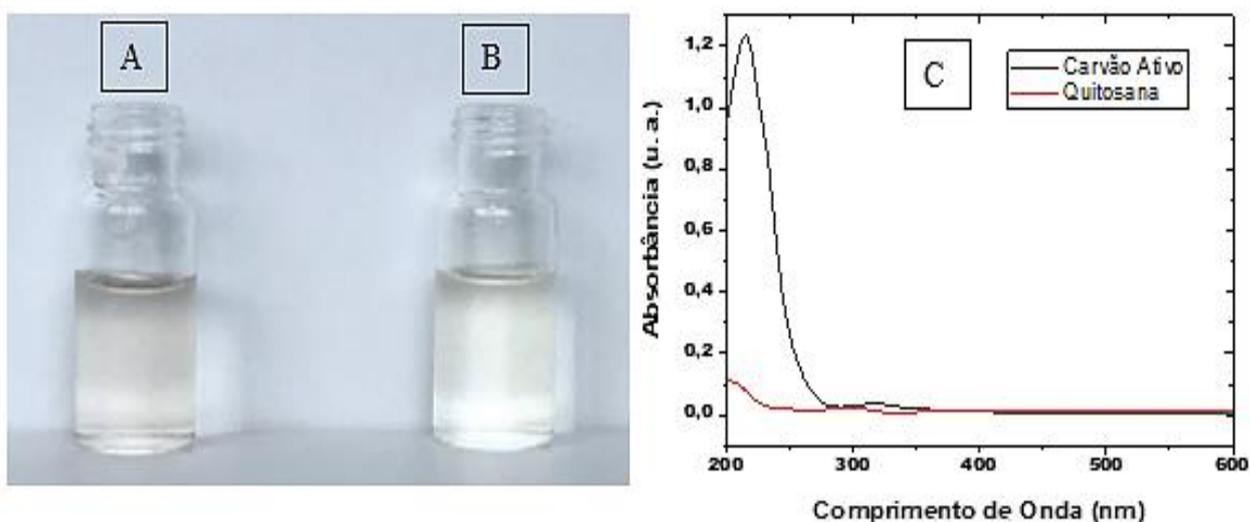
Na Figura 19A e 19B, podemos observar o aspecto visual do material residual da filtração das amostras que continham carvão ativo (Figura 19A) e quitosana (Figura 19B). No resíduo que continha carvão ativo é possível visualizar uma coloração levemente acinzentada, levando a acreditar que na filtração, uma pequena porção do carvão ou do material nanoparticulado passou junto com o resíduo pelo filtro. Na amostra contendo quitosana, observa-se uma coloração levemente amarelada característica do material de suporte ou do sistema nanoparticulado, nos levando a confirmar a observação feita na primeira amostra.

A Figura 19C, representa o espectro UV-Vis dos resíduos obtidos, com a finalidade de verificar se o material nanoparticulado foi adsorvido pelos materiais de suporte utilizados. No resíduo obtido do carvão ativo (linha preta) é possível visualizar que na região onde continha nanopartículas de platina (entre 300 e 400 nm), houve uma banda próxima a 300 nm, e uma

mais acentuada na região dos compostos fenólicos, próximo a 200 nm. Essa primeira banda observada mostra que uma pequena quantidade de nanopartículas não foi adsorvida ou ficaram dispersas no sistema, assim como os compostos fenólicos, presentes na segunda banda. Já na amostra resultante do sistema contendo quitosana (linha vermelha), obteve-se uma adsorção muito maior, tanto de nanopartículas quanto dos compostos, uma vez que foi nula a banda na primeira região e bem menor na segunda, quando comparado com a primeira amostra.

Tais resultados indicam que, apesar do carvão ativo ser um ótimo adsorvente, os grupos funcionais presentes na matriz polimérica da quitosana, proporcionam uma maior interação com o material nanoparticulado, confirmando o descrito pela literatura [74].

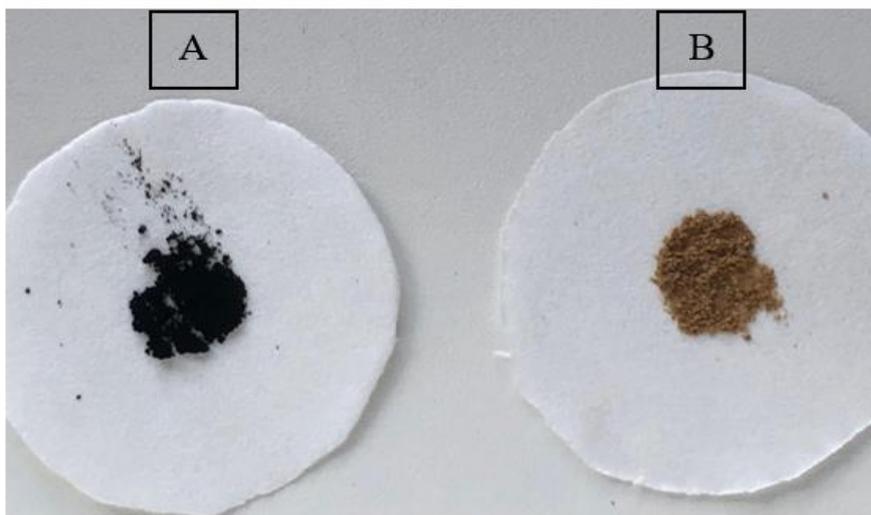
Figura 19 - Aspecto visual dos sistemas contendo carvão ativo (A), quitosana (B) e Espectros UV-Vis dos sistemas contendo carvão ativo e quitosana (C), após filtração



Fonte: A Autora, 2023

Os catalisadores obtidos, após a filtração e secagem, podem ser observados na Figura 20. O catalisador Pt/C (Figura 21A) apresenta uma coloração preto ciano, característica do carvão ativo. Já no catalisador Pt/Q (Figura 20B) a coloração que se sobressaiu foi o marrom terroso, característico do sistema nanoparticulado adsorvido.

Figura 20 - Eletrocatalisadores obtidos da síntese: Pt/C (A) e Pt/Q (B) contendo 10% de platina



Fonte: A Autora, 2023

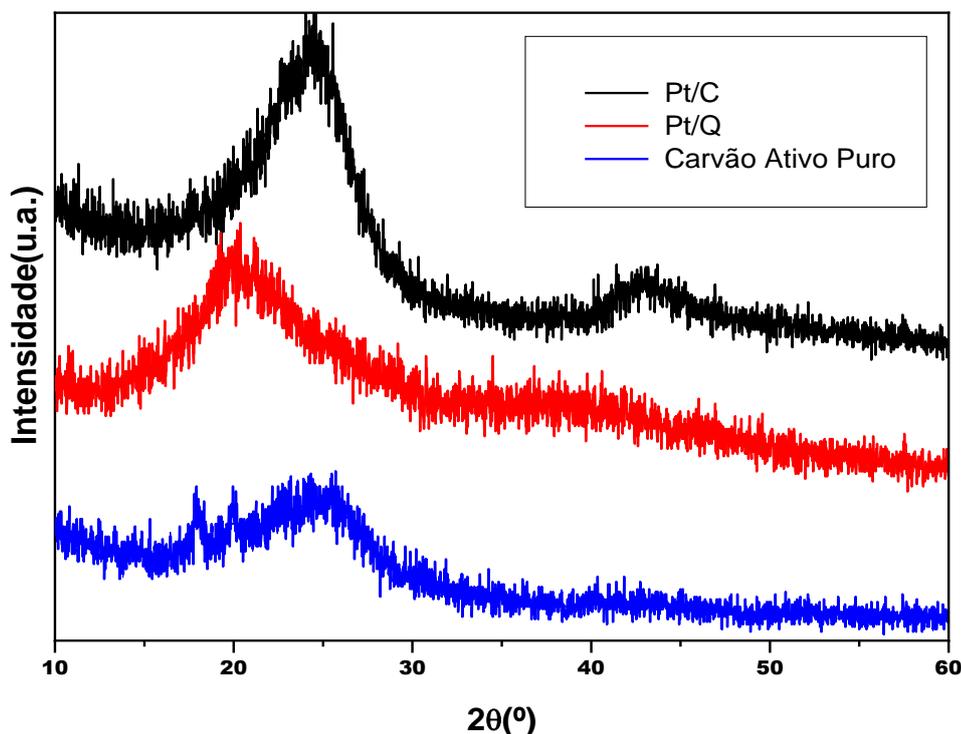
5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETROCATALISADORES

5.4.1 Difração de Raio X

A Figura 21 ilustra os padrões de DRX do carvão ativado puro e das amostras Pt/C e Pt/Q sintetizados pelo método de síntese verde. Pode-se observar no difratograma do carvão ativo puro que o pico de maior intensidade de difração fica próximo a 25° (2θ), tal comportamento é típico do carbono e está relacionado à sua estrutura hexagonal [26]. O mesmo ocorre com o difratograma do eletrocatalisador Pt/C, porém com maior intensidade, característico da utilização do carvão ativo como material de suporte [75]. Outro pico que pode ser observado no Pt/C fica entre 40° e 50° (2θ), típico da estrutura cúbica de fase centrada da platina policristalina ou espécies ricas em platina.

No difratograma do eletrocatalisador Pt/Q observa-se o pico de maior intensidade está localizado próximo a 20° (2θ), semelhante ao resultado encontrado por Ribeiro [64] em seus estudos sobre a quitosana obtida a partir da carapaça do Caranguejo Vermelho. Porém o pico entre 40° e 50° (2θ), típico da Pt, é quase imperceptível, indicando que o metal estava pouco presente na amostra. Outro fator que deve ser levado em consideração, são os grupos aminos terminais presentes na estrutura da quitosana, que contribuem para a sua estrutura amorfa, pois as ligações de hidrogênio atuam como elos secundários contribuindo com a mudança no ângulo da ligação entre as moléculas do material, possuindo assim, uma estrutura semicristalina.

Figura 21 - Difratoograma de raios X do carvão ativado puro e das amostras de Pt/C e Pt/Q



Os resultados indicam que os padrões de DRX para os eletrocatalisadores de Pt/C e Pt/Q, apresentam um comportamento amorfo nas regiões entre 20°, 30° (2θ), devido um deslocamento da linha base característica da quitosana e carvão ativado (matéria orgânica) amorfos^[76].

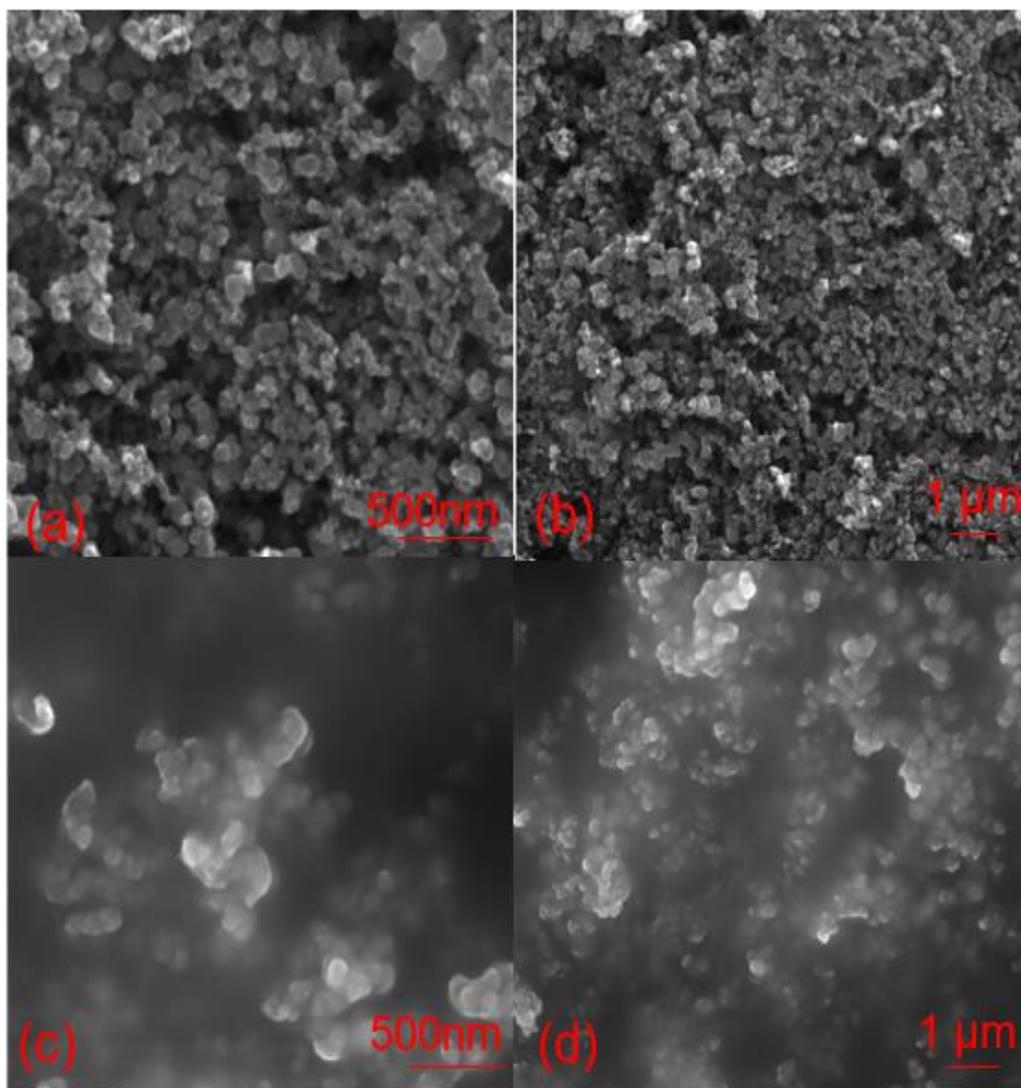
5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Nos materiais sólidos, além da composição química e da estrutura cristalina, a forma e o tamanho dos cristais são de grande relevância e podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físico-químicas. Para poder estimar com precisão a microestrutura obtida dos cristais sintetizados foi utilizada à técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV).

A Figura 22 mostra as imagens de MEV das amostras de Pt/C (A-B) e Pt/Q (C-D), sintetizados pelo método de síntese verde. Observa-se uma morfologia de aglomerados arredondados, semelhante para ambos os materiais. Tal resultado indica que há uma aglomeração de partículas maiores e com tamanhos irregulares em algumas regiões, além de dispersão não homogênea do material catalítico sobre o material de suporte, principalmente no

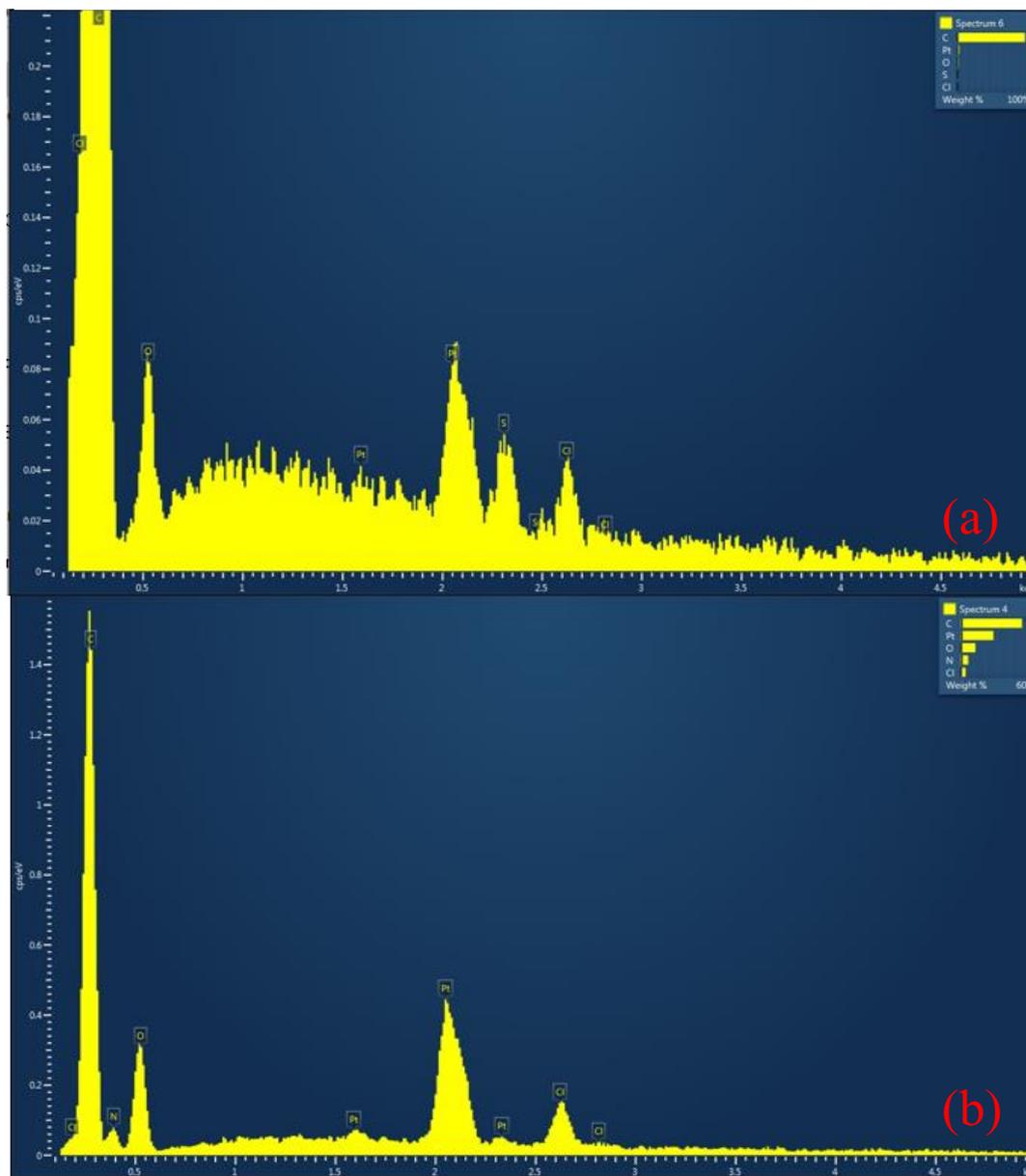
Pt/Q, o que pode influenciar na atividade catalítica dos eletrocatalisadores frente ao CO e o etanol [76].

Figura 22 - Micrografias das amostras de Pt/C metal 10% (A-B) e Pt/Q metal 10% (C-D).



As microanálises de raios X permitiu as análises qualitativas e quantitativas, através dos espectros de EDS dos elementos presentes nas amostras desses materiais, mostrados na Figura 23. As nanopartículas de Pt foram identificadas para ambas as amostras como observado na Figura 23 (A-B). Para a amostra Pt/Q, a platina estava presente em maior quantidade, mas com formas menos regulares. Os demais elementos presentes nestes materiais (C, O e S) são constituintes da matéria orgânica do carvão ativado e quitosana.

Figura 23 - Espectro de EDS para as amostras de (a) Pt/C e (b) Pt/Q



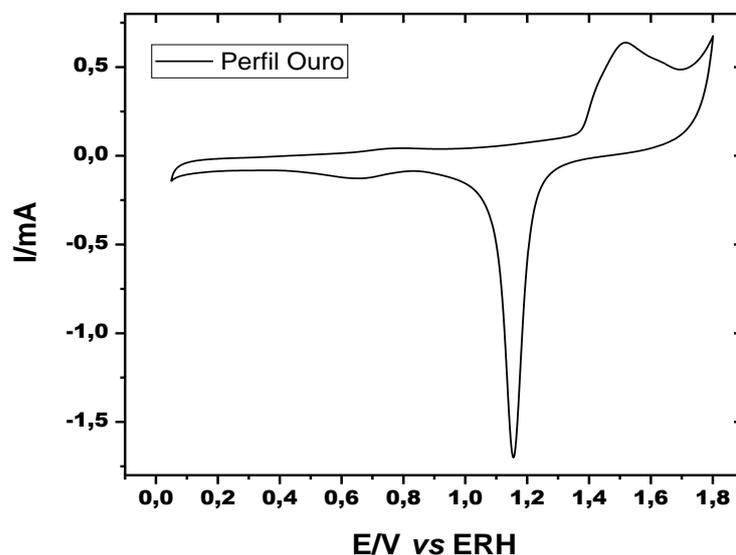
5.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETROCATALISADORES

5.5.1 Voltametria cíclica para o eletrodo de trabalho de ouro

Na Figura 24, pode-se observar a voltametria cíclica do eletrodo de trabalho em meio ácido, cuja superfície encontrava-se limpa, sem presença de interferentes. Tal resultado pode ser observado através da corrente obtida, que se mantém sempre próximo de zero entre os potenciais 0,05 e 1,1 V vs. ERH, ou seja, sem correntes faradáicas há indicação de superfície limpa, mostrando assim que não está havendo reações indesejadas em sua superfície [77].

A verificação dessa região de potencial é de extrema importância na análise para que não haja sobreposição ou aumento indesejado de corrente.

Figura 24 - Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em meio ácido. H_2SO_4 0,5 mol. L^{-1} , 50 mVs^{-1} a temperatura ambiente.

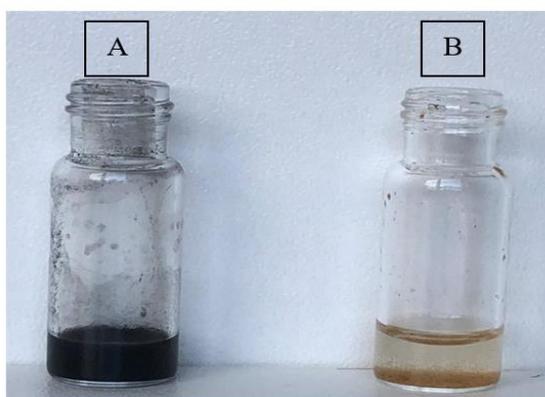


Fonte: A Autora, 2023

5.5.2 Perfil eletroquímico dos electrocatalisadores na ausência de etanol

Para a análise do perfil eletroquímico dos nanocatalisadores foi preparada uma suspensão. Na Figura 25A está ilustrada a suspensão obtida com o catalisador Pt/C e na Figura 25B a obtida com o Pt/Q. Observa-se que o Pt/C possui uma maior homogeneidade quando comparado com o Pt/Q, isso se liga ao fato da quitosana possuir baixa solubilidade em meios mais alcalinos ^[54].

Figura 25 - Suspensão obtida dos electrocatalisadores Pt/C (A) e Pt/Q (B)

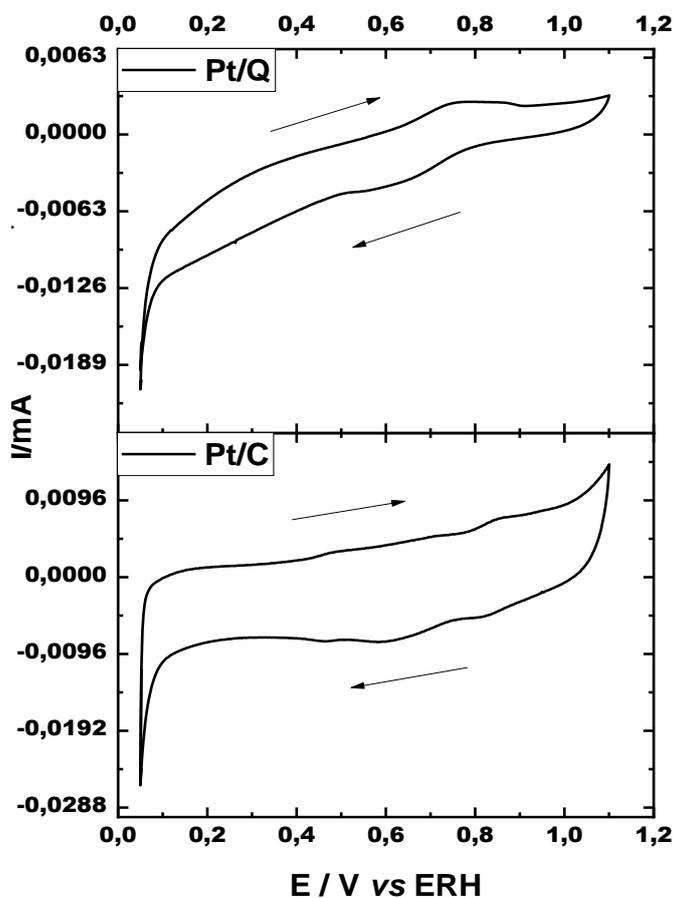


Fonte: A Autora, 2023

Na Figura 26, podemos observar o voltamograma dos catalisadores Pt/Q e Pt/C em meio ácido. Existem três regiões de interesse no perfil dos catalisadores: região de adsorção e oxidação de hidrogênio, região onde o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável e região onde ocorre a oxidação da platina.

No voltamograma do catalisador Pt/C é possível observar um leve aumento na corrente entre os potenciais 0,05 e 0,02 V vs. ERH, tal aumento está relacionado à adsorção de hidrogênio atômico formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica) [77, 78]. Porém, os picos estão pouco definidos, quando comparado com o comportamento dos catalisadores 40% metal de Pt policristalina, Pt/C, devida à quantidade pequena de metal no catalisador, como descrito na literatura [79].

Figura 26 - Voltamograma cíclico dos electrocatalisadores em meio ácido, H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , 10 mVs^{-1} a temperatura ambiente



No catalisador Pt/Q não é observada elevação da corrente nessa região, tal resultado pode estar ligado a baixa porosidade superficial da quitosana ^[54], além da presença de resíduos dos compostos presentes no extrato do guaraná usado na redução do metal, o que acaba causando o bloqueio da adsorção de hidrogênio na superfície do eletrodo.

A segunda região de interesse pode ser observada no catalisador Pt/C entre os potenciais 0,2 e 0,4 V vs. ERH (varredura anódica). Nessa região o eletrodo encontra-se idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondente a acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica nesta região é de corrente constante em função do potencial ^[36]. No voltamograma obtido para Pt/Q, assim como a região anterior, também não é detectada.

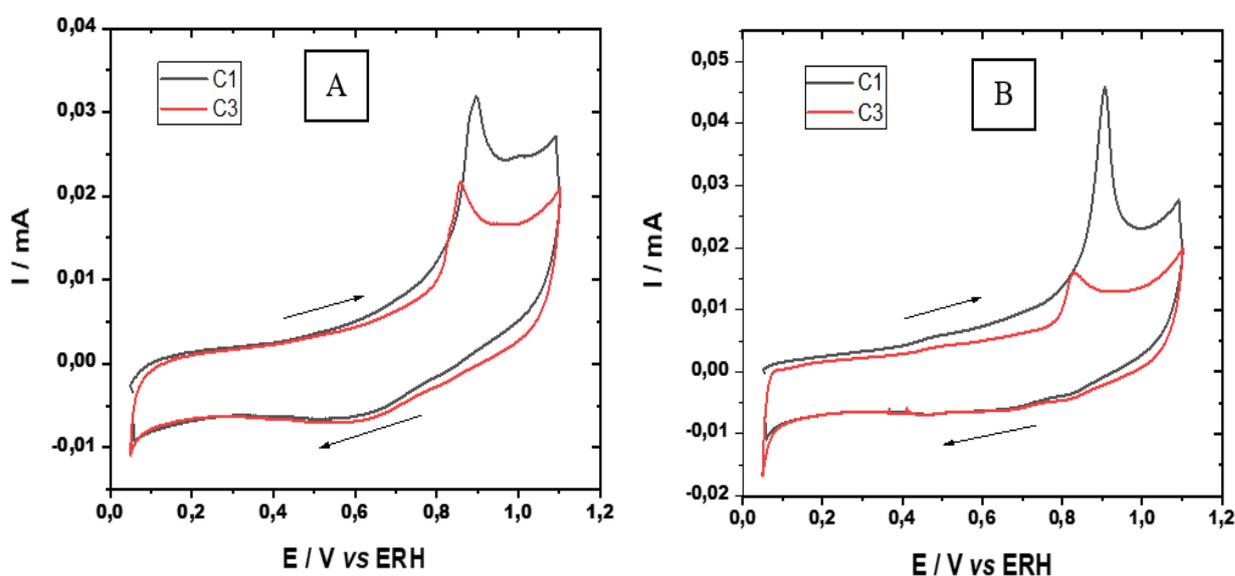
A terceira região de interesse ocorre entre os potenciais de 0,4 e 1,1 V vs. ERH, essa região corresponde ao processo de oxidação da platina, seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Assim, o primeiro pico que inicia em torno de 0,4 V vs. ERH corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH ^[79]. Essa região pode ser vista de forma bem aparente nos dois catalisadores estudados, porém o Pt/C obteve uma maior densidade de corrente, quando comparado com o Pt/Q.

5.5.3 Normalização da área eletroativa

Pode-se observar na Figura 27 os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores Pt/Q (Figura 27A) e Pt/C (Figura 27B) frente à oxidação da monocamada de monóxido de carbono adsorvida na sua superfície, conhecida como *Stripping* de CO. O primeiro ciclo (linha preta) representa a oxidação do CO, o segundo (linha vermelha) representa o perfil após a oxidação do CO. Nota-se que o pico adsorção e dessorção de hidrogênio, em ambos os catalisadores, foram extinguidos durante o processo de oxidação do monóxido de carbono, mostrando que os sítios ativos das nanopartículas foram praticamente revertidos por moléculas de CO ^[26]. No segundo ciclo ainda é possível observar que uma pequena quantidade de CO permaneceu adsorvido na superfície da Pt em ambos os catalisadores, porém no Pt/Q esse pico se encontra maior quando comparado com o Pt/C, podendo estar relacionado à presença de resíduos dos compostos presentes no extrato do guaraná usado na redução do metal.

A formação de monóxido de carbono é um dos subprodutos da oxidação de pequenas moléculas orgânicas, o que acaba dificultando o uso de Pt como metal para produção de catalisadores, pois o CO fica adsorvido na sua superfície bloqueando os sítios ativos [34]. Outra observação importante é que a oxidação do CO ocorre em potenciais mais baixos, em torno de 0,6 V, quando há presença de nanopartículas maiores [79]. Nos voltamogramas obtidos para a oxidação de CO dos eletrocatalisadores de Pt/C e Pt/Q a oxidação ocorreu no potencial de 0,8 V, indicando tamanhos menores de nanopartículas.

Figura 27 - Voltamogramas cíclico de *Stripping* de CO dos eletrocatalisadores Pt/Q (A) e Pt/C (B) em meio ácido, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 10 mVs^{-1} a temperatura ambiente



Fonte: A Autora, 2023

Na Tabela 2 estão representados os dados obtidos para as áreas eletroativas dos catalisadores, ASEA's, obtidas através da Equação 1. Observa-se que a área eletroativa do catalisador Pt/C ($3,890 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) foi superior à do Pt/Q ($1,306 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), confirmando a observação feita a respeito do voltamograma cíclico para a oxidação de CO.

Tabela 2 – Valores obtidos da voltametria cíclica de *Stripping* de CO

Catalisador	Potencial de Adsorção (mV)	ASEA (m^2g^{-1} metal)
Pt/Q	50	1,306
Pt/C	50	3,890

Outro parâmetro que deve ser levado em consideração para definir uma boa atividade catalítica dos eletrocatalisadores é o potencial de início da oxidação e a densidade de corrente de pico ^[80]. No catalisador Pt/C observa-se que o início da oxidação se deu em torno de 0,4 V, e no Pt/Q por volta de 0,5 V, mostrando que, apesar do Pt/Q ter obtido menor área eletroativa, obteve melhor atividade catalítica relacionada à antecipação do potencial inicial de oxidação, ou seja, foi necessário menor potencial para que ocorresse a remoção do CO adsorvido ^[35]. Porém, tal aumento torna a oxidação do CO menos efetiva, pois não houve a sobreposição da VC do CO com a do catalisador, sinal que indicaria completa oxidação.

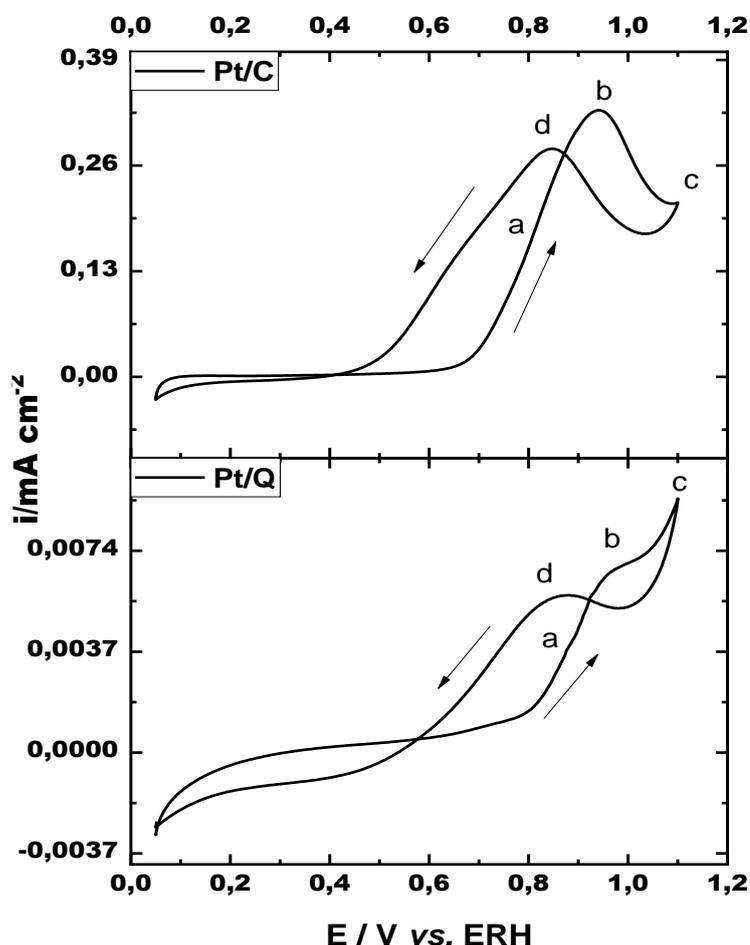
5.5.4 Perfil eletroquímico dos eletrocatalisadores na presença de etanol

A partir da Figura 28, pode-se verificar que os voltamogramas cíclicos dos catalisadores apresentaram picos bem definidos tanto na varredura anódica como na catódica, demonstrando a unânime atividade superficial deles para a oxidação de etanol nas condições estudadas.

Na região entre os potenciais 0,05 a 0,35 V para o Pt/C e 0,05 a 0,2 V para Pt/Q (varredura anódica), é possível observar a ausência da região de adsorção de hidrogênio, indicando que a adsorção do etanol iniciou em regiões de potenciais mais baixos (por volta de 0,05 V vs. ERH), como indicado na literatura ^[26].

Os primeiros indícios de eletro-oxidação do etanol se dão por volta de 0,8 V no Pt/Q e 0,7 V vs. ERH no Pt/C, onde é possível observar o aumento gradativo na densidade de corrente de pico, atingindo o ponto máximo (b) em torno de 0,9 V para ambos os catalisadores. Tal resultado pode ser considerado usual para tecnologia de células a combustível, porém, em uma visão geral, para que um catalisador seja considerado com um bom desempenho, ele deve promover a antecipação do potencial de eletro-oxidação do etanol, além da obtenção de elevadas densidades de corrente ^[26]. Na região de interesse tecnológico (em torno de 0,6 V), o eletrocatalisador Pt/C obteve melhor efeito catalítico quando comparado com o Pt/Q que obteve valores de densidade de corrente muito inferiores ao longo da varredura anódica.

Figura 28 - Voltamogramas cíclico do electrocatalisadores Pt/C e Pt/Q em meio ácido, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, 10 mVs^{-1} a temperatura ambiente



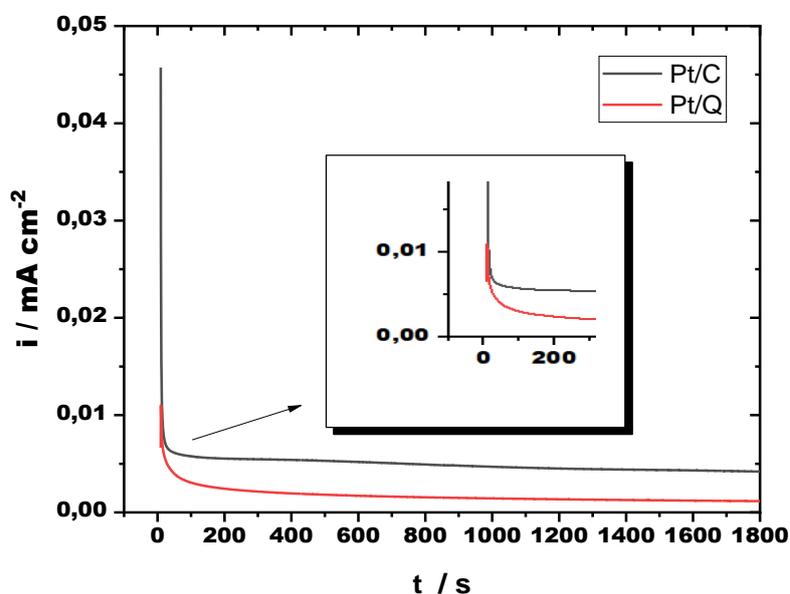
Ainda na Figura 28, podemos observar um decréscimo na corrente após o ponto máximo da oxidação do etanol, até $1,0 \text{ V vs. ERH}$ para o Pt/C, isto ocorre em virtude da inibição da adsorção do álcool pelas moléculas de água resultante da forte competição pelos sítios ativos nestes potenciais ^[77]. A partir de $1,0 \text{ V}$ até $1,1 \text{ V}$ podemos observar novamente a formação de um pico (c), promovido pela reação das espécies adsorvidas provenientes do álcool e óxidos superficiais de Pt. A produção de CO_2 e ácidos carboxílicos, mais uma vez parece ser a responsável por estas correntes ^[81], sendo mais característico no catalisador Pt/C. A varredura reversa (catódica) mostra uma diminuição nos níveis de corrente até $1,0 \text{ V}$, correspondendo à região de redução dos óxidos de Pt formados na etapa anterior. Com a superfície catalítica livre, a adsorção do álcool é favorecida, ocorrendo então uma reativação resultando em máximo de corrente (d) em aproximadamente $0,8 \text{ V}$, tanto para Pt/C quanto para Pt/Q. A corrente abaixo

desse potencial sofre uma diminuição que pode ser relacionada à formação de adsorbatos fortemente adsorvidos neste potencial ^[81].

5.5.5 Estudo da estabilidade dos eletrocatalisadores

A técnica de cronoamperometria foi utilizada para avaliar a atividade catalítica dos eletrocatalisadores, observando o decaimento da corrente em função do tempo em potencial de interesse tecnológico (0,6 V). Na Figura 29 é possível observar os resultados obtidos para cronoamperometria dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt/Q. Nota-se que o catalisador Pt/Q apresentou uma queda acentuada em torno de 10 s, diferindo do catalisador Pt/C, que levou um pouco mais de tempo para decair. Ambos se mostraram estáveis durante os 1800 s, comportamento similar ao descrito na literatura ^[29]. Pode-se ressaltar também, que o comportamento do Pt/Q pode estar associado a presença de resíduos presentes no catalisador que foram adsorvidos pelo material de suporte na síntese, causando assim, uma menor estabilidade.

Figura 29 - Curva tempo vs. corrente dos eletrocatalisadores a 600 mV em meio ácido, H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com etanol 1,0 mol L⁻¹ em temperatura ambiente, duração de 1800 s



O catalisador Pt/C permaneceu estável durante a cronoamperometria, mantendo maior densidade corrente quando comparado com Pt/Q (Tabela 3). Isso pode estar ocorrendo por acúmulo de CO e intermediários reacionais sobre a superfície eletródica do Pt/Q, a 600 mV nas condições estudadas ^[82], sendo assim o desempenho do Pt/Q foi menor ao longo do tempo.

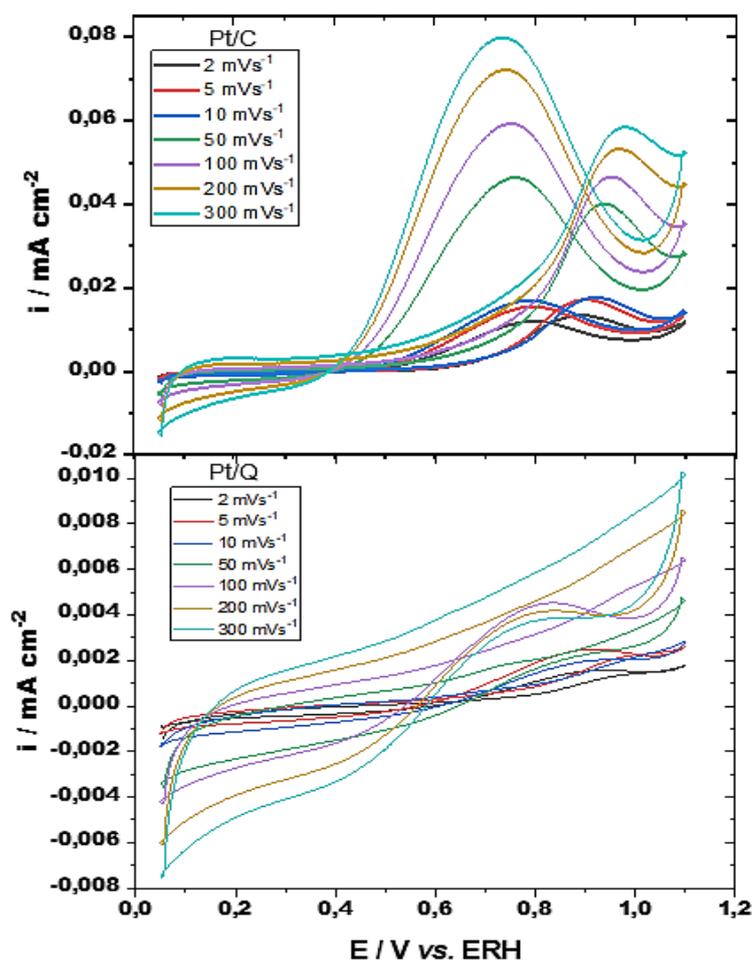
Tabela 3 – Valores finais da corrente para os eletrocatalisadores em 1800 s

CATALISADOR	CORRENTE (μA)
Pt/C	418
Pt/Q	115

5.5.6 Efeito da velocidade de varredura

O efeito da variação de velocidade de varredura no comportamento eletroquímico da oxidação do etanol a $1,0 \text{ molL}^{-1}$, em meio ácido, $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 , para ambos os catalisadores estudados, pode ser observado através dos voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (2, 5, 10, 50, 100, 200 e 300 mVs^{-1}), ilustrados na Figura 30.

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos da eletro-oxidação de etanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ para os catalisadores Pt/C e Pt/Q, em diferentes velocidades de varredura, meio ácido $0,5 \text{ molL}^{-1}$ H_2SO_4 , em temperatura ambiente



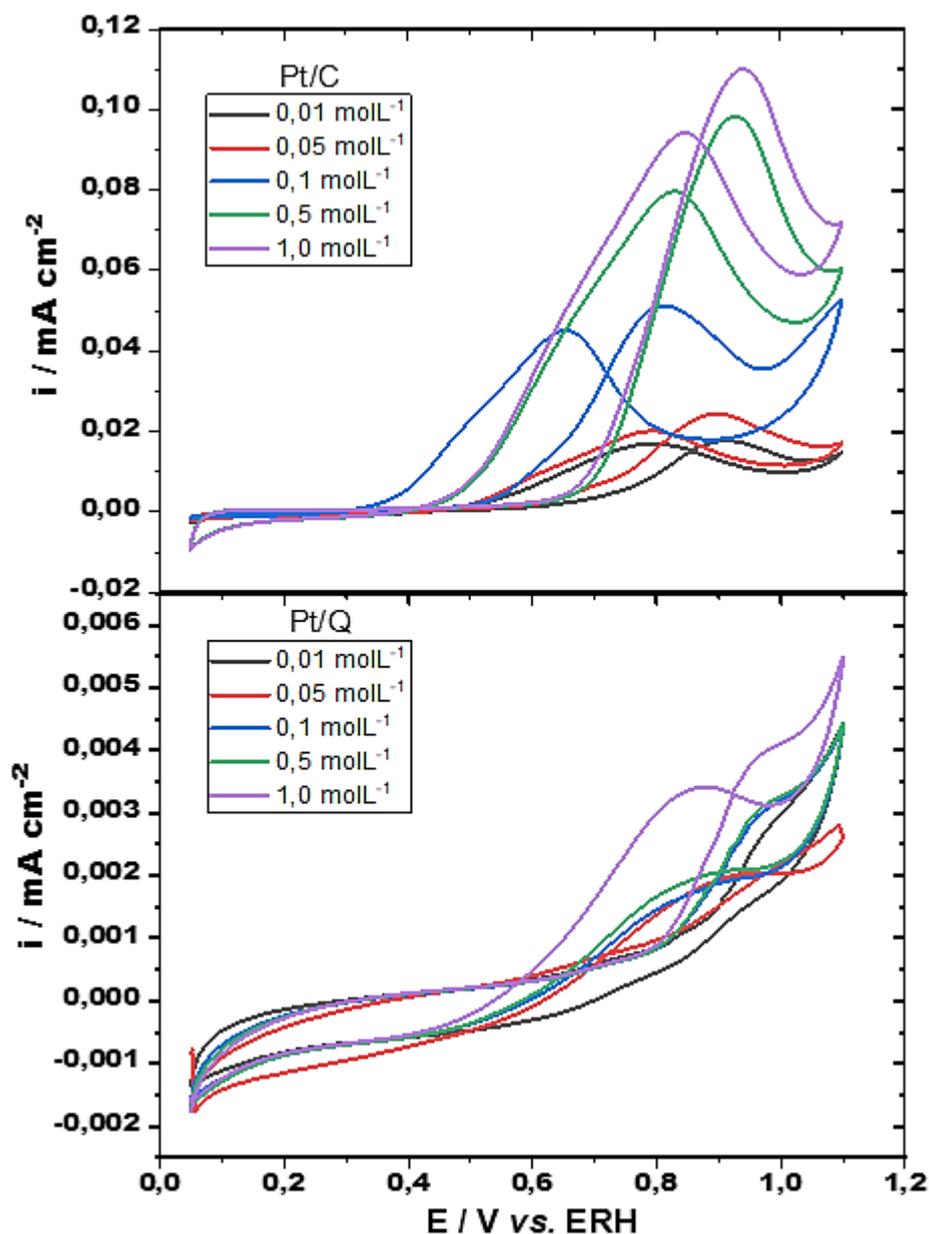
Nota-se que a densidade de corrente na varredura anódica aumenta diretamente com o aumento da velocidade de varredura. Tal resultado sugere a ocorrência de um processo eletroquímico de difusão controlada, indicando uma redução ou dificuldade da difusão na superfície do eletrodo, ou seja, como a velocidade de varredura controla a rapidez com que o potencial aplicado é analisado, maiores velocidades levam a uma diminuição no tamanho da camada difusora, tendo como consequência maiores densidades de corrente ^[83,84].

Outra observação importante a ser feita é que o efeito da velocidade de varredura foi maior para o catalisador Pt/Q, em velocidade acima de 10 mVs^{-1} não se detecta o processo de oxirredução do álcool, indicando uma perda nas suas propriedades catalíticas. Já nos resultados obtidos para o catalisador Pt/C, em velocidades acima de 10 mVs^{-1} ainda é possível detectar esse processo de oxirredução, mesmo que de forma moderada. Isso indica que a atividade catalítica do Pt/C é maior mesmo em velocidades mais elevadas de varredura, quando comparada com a do Pt/Q.

5.5.7 Efeito da concentração de etanol

Na Figura 31, estão ilustrados os voltamogramas cíclicos para a oxidação eletrocatalítica do etanol catalisada pelos catalisadores Pt/C e Pt/Q, em diferentes concentrações de etanol ($0,01, 0,05, 0,1, 0,5$ e $1,0 \text{ molL}^{-1}$). É possível observar que para ambos os catalisadores, o potencial de início diminuí e a densidade de corrente de oxidação de etanol aumenta com o aumento da concentração do álcool.

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos, a 10 mVs⁻¹, da eletro-oxidação de etanol em diferentes concentrações, para os catalisadores Pt/C e Pt/Q



Segundo Kumar e colaboradores ^[85], esse aumento na densidade de corrente em função da concentração do etanol é justificado pelo efeito do transporte do álcool para as regiões próximas a superfície do catalisador aumentar com sua concentração, diminuindo o efeito do transporte de massa no desempenho da voltametria cíclica. Podemos observar também que o efeito do aumento da concentração do etanol foi mais visível no catalisador Pt/Q, mostrando maior diferença na densidade de corrente quando comparado com concentrações mais baixas.

6 CONCLUSÃO

No processo de síntese das nanopartículas foi observado que o aumento da concentração do extrato proporciona uma melhor estabilidade e formação de nanopartículas de platina. Quanto ao material de suporte, o carvão ativo obteve uma melhor adsorção de nanopartículas em relação a quitosana, como pode ser observado nos resultados obtidos na caracterização física dos materiais. Além disso, existe a possibilidade da quitosana ter adsorvido uma boa parte dos constituintes do extrato, contribuindo para a diminuição do desempenho na atividade catalítica do catalisador Pt/Q.

Na voltametria cíclica do catalisador Pt/C, pode-se observar três regiões de interesse ao longo da varredura: Região de adsorção e oxidação de Hidrogênio, região onde o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável e região onde ocorre a oxidação da platina. Através dessas regiões foi feita comparação entre os catalisadores Pt/C e Pt/Q, onde o catalisador usando carvão ativo como suporte apresentou um aumento significativo em sua corrente em relação ao preparado com quitosana. Tal comportamento foi confirmado no teste feito para mediar a área eletroativa dos catalisadores, ASEA, o catalisador Pt/Q obteve uma área muito menor do que a encontrada para o Pt/C.

A técnica de cronoamperometria, onde se mediu a atividade catalítica dos electrocatalisadores ao longo de 1800s, mostrou que o catalisador Pt/C manteve-se estável, com o valor final da corrente superior ao obtido para o Pt/Q. Já na influência da velocidade de varredura para a eletro-oxidação de etanol, o catalisador com quitosana mostrou-se menos sensível quando comparado com o de carvão ativo.

No efeito da variação de concentração de etanol, ambos os catalisadores obtiveram densidades de corrente maiores conforme foi aumentando a concentração do álcool. Porém, esse efeito foi mais bem observado no catalisador Pt/C.

Pode-se concluir que a utilização de extrato de guaraná consegue promover a redução da platina, mas que há uma certa dificuldade em obter quantidades maiores de metal reduzido com a técnica de síntese verde. Quanto ao material de suporte, apesar da quitosana obter resposta catalítica, o uso do carvão ativo promoveu melhor desempenho. Por fim, o estudo da eletro-oxidação do etanol nas condições estudadas, obteve respostas para o emprego em sistemas de células a combustível, porém são necessários mais estudos, tanto para o método de síntese quanto para as análises eletroquímicas, podendo ainda variar a concentração de metal,

a utilização de outro combustível, como o metanol, ou proporções dos materiais de suporte, assim como adicionar um eletrocatalisador Pt/C/Q.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GLORIA, M. C; SOUZA, E. A; MAIA, P. J. S. Estudos Transdisciplinares nas Engenharias, Ponta Grossa, PR, vol. 1, pp. 151–167, 2019.
- 2 DE SOUZA, E. A. et al. Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. *Electrochimica Acta*, v. 147, p. 483-489, 2014.
- 3 HARTMUT, W; GOTZ, M; LINARDI, M. "Tecnologia de células a combustível." *Química Nova*, 23, 538-546, 2000.
- 4 IWASITA, T. "Fuel cells: spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation." *Journal of the Brazilian Chemical Society* ,13, 401-409, 2002.
- 5 MAIA, P. J. S; CRUZ, J. F; FREITAS, F. A; SANTOS, S. F. F; SOUZA, E. A. Photophysical properties of a perylene derivative for use as catalyst in ethanol electrooxidation, *Res. Chem. Intermed.*, 45, 5451–5472, 2019.
- 6 SILVA – JUNIOR, L. C; MAIA, G; PASSOS, R. R; SOUZA, E. A; CAMARA, G. A; GIZ, M. J. Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO₂ during ethanol electrooxidation, *Electrochim. Acta*, 112, 612–619, 2013.
- 7 PALMA, L. M; ALMEIDA, T. S; LEONELLO, P. H; ANDRADE, A. R. D; Ethanol Electrooxidation by Plurimetallic Pt-Based Electrocatalysts Prepared by Microwave Assisted Heating, *J. Electrochem. Soc.*, 161, F473–F479, 2014.
- 8 DIAS, F. S; QUEIROZ, D. C. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana, 31, 160–163, 2008.
- 9 PINHEIRO, M. A. A; TADDEI, F. G. Crescimento do caranguejo de água doce, *Dilocarcinus pagei* Stimpson (Crustacea, Brachyura, Trichodactylidae), *Rev. Bras. Zool.*, 22, 522–528, 2005.
- 10 IBGE, Produção da Pecuaria. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9107-producao-da-pecuaria-municipal.html>> Acesso em 13 de Dezembro de 2023
- 11 KIELING, A; MORAES, C. A; BREHM, F; OLIVEIRA, R; SOUZA, J. V. T; MASSOCATTO, C. L; DINIZ, K. M; TRALEY, C. R. T; CAETANO, J;

- DRAGUNSKI, D. C; SOUZA, R. S; CARVALHO, S. M. L; GARCIA JUNIOR, M. R. L; SENA, R. S. F; SPINELLI, V. A; LARANJEIRA, M. C. M; FAVERE, V. T; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana, *Semin. Ciências Exatas e Tecnológicas*, 33, 218–223, 2013.
- 12 CAMARGO, C. R. Desenvolvimento de membranas de quitosana com fotossensibilizadores incorporados visando à desinfecção de água. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2012.
- 13 GUIBAL, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: A review, *Prog. Polym. Sci.*, 30, 71–109, 2005.
- 14 EKRAMI-KAKHKI, M.-S; YAVARI, Z; SAFFARI, J; ABBASI, S. Fabrication and evaluation of Pt/M (M= Co, Fe) chitosan supported catalysts for methanol electrooxidation: application in direct alcohol fuel cell., *J. Nanostructures*, 6, 221–234, 2016.
- 15 SILVEIRA, M. et al. "Células eletrolítica e a combustível confeccionadas com materiais alternativos para o ensino de eletroquímica." *Química Nova*, 44, 118-127, 2021.
- 16 PICCOLINO, M; BRESADOLA, M. *Shocking frogs: Galvani, Volta, and the electric origins of neuroscience*. Oxford University Press, 2013.
- 17 BONI, R. S. A pilha voltaica de Alessandro Volta (1745-1827): Diálogos e conflitos no final do século XVIII e início do século XIX, dissertação, Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, 112 p, 2007.
- 18 COIMBRA, M. A; LIBARDI, W; MORELLI, M. R. Utilização de rejeitos de pilha zinco-carvão em argamassas e concretos de cimento Portland. *Cerâmica*, v. 50, p. 300-307, 2004.
- 19 DA SILVA COSTA, M. C; PORTO, P. A. A pilha de Daniell: um estudo de caso histórico. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, v. 38, n. 3, p. 1650-1673, 2021.

- 20 VIANA, M. H. (Assessoria de Imprensa da SBQ) <http://boletim.s bq.org.br/noticias/2019/n3428.php> Acesso: 17/04/2023
- 21 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. *Química Nova na Escola*, v. 15, p. 28-34, 2002.
- 22 BOSSELL, U. *The birth of the Fuel Cell 1835–1845. Power for the 21st century*, v. 1, p. 7, 2004.
- 23 PROHASKA, D. “The birth of the fuel cell—but who is the father?” *European Fuel Cell Forum*, Vol. 13, 2001.
- 24 GRIMES, P. G. “Historical Pathways for Fuel Cells,” *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, vol. 15, pp. 7–10, Dezembro, 2000.
- 25 PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. *Polímeros*, v. 18, p. 281-288, 2008.
- 26 DE SOUZA, E. A. Estudo eletroquímico da reação de oxidação de etanol em células a combustível do tipo DEFC. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 108 f, 2014.
- 27 APPLEBY, A. J. Fuel cell electrolytes: evolution, properties and future prospects. *Journal of Power Sources*, v. 49, 15-34, 1994.
- 28 TICIANELLI, E. A., CAMARA, G. A., & SANTOS, L. G. R. A. Electrocatalise das Reacoes de Oxidacao de Hidrogenio e de Reducao de Oxigenio. *Química Nova*, v. 28, n. 4, 664, 2005.
- 29 GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. *Química Nova*. V. 23, No. 2, p. 262-266, 2000.
- 30 HIDAYATI, N; SCOTT, K. Electro-oxidation of ethanol on carbon supported PtSn and PtSnNi catalysts. In: 2nd International Conference on Chemical and Material Engineering 2015 (ICCME 2015). Newcastle University, 2015.

- 31 ZHOU, W. J. et al. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *Journal of Power Sources*, v. 126, n. 1-2, p. 16-22, 2004.
- 32 WANG, D; LIU, J; WU, Z; ZHANG, J; SU, Y; LIU, Z; XU, C. Electrooxidation of methanol, ethanol and 1-propanol on pd electrode in alkaline medium, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4, 1672–1678, 2009.
- 33 WU, B. et al. High dispersion of platinum–ruthenium nanoparticles on the 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic acid-functionalized carbon nanotubes for methanol electro-oxidation. *Chemical Communications*, v. 47, n. 18, p. 5253-5255, 2011.
- 34 KAMARUDIN, M. Z. F; KAMARUDIN, S. K; MASDAR, M. S; DAUD, W. R. W. Direct ethanol fuel cells. *International journal of hydrogen energy*, 38(22), 9438-9453, 2013.
- 35 LAMY, C. et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.
- 36 SANTOS, V. P; TREMILIOSI FILHO, 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.
- 37 LIMA, D. W. Estudo de técnicas para caracterização de catalisadores à base de platina para emprego em células a combustível, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- 38 SPINACÉ, E. V. et al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- 39 GATES, B. C. *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, cap. 6, p. 378, 1992.
- 40 LUNA, A. M. C. et al. Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry communications*, v. 2, n. 4, p. 222-225, 2000.

- 41 DA SILVA, L. P. et al. Nanotecnologia verde para síntese de nanopartículas metálicas, *Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria*-Vol. 4, 2017.
- 42 JAIN, S; MEHATA, M. S. Medicinal Plant Leaf Extract and Pure Flavonoid Mediated Green Synthesis of Silver Nanoparticles and their Enhanced Antibacterial Property, *Sci. Rep.* 7, 1–13, 2017.
- 43 LAGHRIB, F., HOUCINI, H., KHALIL, F., LIBA, A., BAKASSE, M., LAHRICH, S., & EL MHAMMEDI, M. A. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Chitosan as Stabilizer Agent: Application towards Electrocatalytical Reduction of p-Nitrophenol. *ChemistrySelect*, 5(3), 1220-1227, 2020.
- 44 FAHMY, S. A., PREIS, E., BAKOWSKY, U., & AZZAZY, H. M. E. S. Platinum nanoparticles: green synthesis and biomedical applications. *Molecules*, 25(21), 4981, 2020.
- 45 BACELAR-LIMA, C. G., MENDONÇA, M. S. D., & BARBOSA, T. C. T. Morfologia floral de uma população de tucumã, *Astrocaryum aculeatum* Meyer (Arecaceae) na Amazônia Central. *Acta Amazonica*, 36, 407-412, 2006.
- 46 DA SILVA, W. G., ROVELLINI, P., FUSARI, P., & VENTURINI, S. Guaraná-*Paullinia cupana*, (HBK): Estudo da oxidação das formas em pó e em bastões defumados. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, 14(2), 117-123, 2015.
- 47 SOUSA, S. A., ALVES, S. F., DE PAULA, J. A., FIUZA, T. S., PAULA, J. R., & BARA, M. T. Determinação de taninos e metilxantinas no guaraná em pó (*Paullinia cupana*) por cromatografia líquida de alta eficiência. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 20, 866-870, 2010.
- 48 PORTO, P. A. L. S. Estudo da Atividade Antioxidante de Catequinas e Procianidinas Oligoméricas. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade do Porto., 136f, 2002.
- 49 ARAUJO, P. H. Potencial de utilização de carvão ativado como suporte catalítico na decomposição de óxido nitroso (N₂O). Dissertação Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

- 50 RODRIGUEZ, F; PATRICK, J. W. Porosity in Carbons: Characterization and applications, Edward Arnold, London, p. 253, 1995.
- 51 ZHANG, T. et al. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, v. 105, n. 1-2, p. 53-59, 2004.
- 52 DUAN, J; ZHANG, X; YUAN, W; CHEN, H; JIANG, S; LIU, X; DU, J. Graphene oxide aerogel-supported Pt electrocatalysts for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 285, 76-79, 2015.
- 53 SAM, D. K; SAM, E. K; DURAIRAJ, A; LV, X; ZHOU, Z; LIU, J. Synthesis of biomass-based carbon aerogels in energy and sustainability. *Carbohydrate research*, 491, 107986, 2020.
- 54 EKRAMI-KAKHKI, M. S; KHORASANI-MOTLAGH, M; & NOROOZIFAR, M. Platinum nanoparticles self-assembled onto chitosan membrane as anode for direct methanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, 527-534, 2011.
- 55 TADDEI, F. G; HERRERA, D. R. Crescimento do caranguejo *Dilocarcinus pagei* Stimpson, 1861 (Crustacea, Brachyura, Trichodactylidae) na represa Barra Mansa, Mendonça, SP. *Boletim do Instituto de Pesca*, v. 36, n. 2, p. 99-110, 2010.
- 56 PINHEIRO, M. A. A; TADDEI, F. G. Crescimento do caranguejo de água doce, *Dilocarcinus pagei* Stimpson (Crustacea, Brachyura, Trichodactylidae), *Rev. Bras. Zool.*, 22, 522–528, 2005.
- 57 SANT’ANNA, B. S. et al. Behavioral repertoire and substrate choice of the freshwater crab *Dilocarcinus pagei* Stimpson, 1861 (Decapoda, Trichodactylidae). *Crabs: global diversity, behavior, and environmental threats*. Nova Science Publishers, New York, p. 57-73, 2014.
- 58 KIELING, A; MORAES, C. A; BREHM, F; OLIVEIRA, R; SOUZA, R. J. V. T; MASSOCATTO, C. L; DINIZ, K. M; TARLEY, C. R. T; CAETANO, J; DRAGUNSKI, D. C; SOUZA, R. S; CARVALHO, S. M. L; GARCIA JUNIOR, M. R. L; SENA, R. S. F; SPINELLI, V. A; LARANJEIRA, M. C. M; FÁVERE, V. T. KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se

- (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana, *Semin. Ciências Exatas e Tecnológicas*, 33, 218–223, 2013.
- 59 GUIBAL, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: A review, *Prog. Polym. Sci.*, 30, 71–109, 2005.
- 60 EKRAMI-KAKHKI, M. S; YAVARI, Z; SAFFARI, J; ABBASI, S. Fabrication and evaluation of Pt/M (M= Co, Fe) chitosan supported catalysts for methanol electrooxidation: application in direct alcohol fuel cell., *J. Nanostructures*, 6, 221–234, 2016.
- 61 FERREIRA, R. D. Q; AVACA, L. A. Determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de sucos de frutas industrializados usando o CRAC assay. *Química Nova*, v. 31, 2169-2173, 2008.
- 62 BARD, A. J. et al. Fundamentals and applications. *Electrochemical Methods*, v. 2, p. 482, Wiley: New York, 2001.
- 63 RIBEIRO, C. R. Síntese verde de nanopartículas metálicas mediada por extratos de *Paullinia cupana* (guaraná). 23 f. Trabalho de conclusão de curso de graduação (Bacharelado em Química Industrial) - Universidade Federal do Amazonas, Itacoatiara-AM, 2019.
- 64 RIBEIRO, A. G. O. Produção de Quitosana a partir dos Caranguejos *Dilocarcinus pagei* Stimpson, 1861, capturados no Município de Itacoatiara (AM). 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas, Itacoatiara, 2017.
- 65 SUBRAMANIAN, R. et al. Green synthesized chitosan modified platinum-doped silver nanocomposite: An investigation for biomedical and environmental applications. *Journal of King Saud University-Science*, v. 34, n. 7, p. 102220, 2022.
- 66 PAVIA, D. L. et al. *Introdução à Espectroscopia*. 4ª ed., São Paulo: Cengage Learning, p. 365-398, 2010.

- 67 DADA, A. O. et al. Silver nanoparticle synthesis by *Acalypha wilkesiana* extract: phytochemical screening, characterization, influence of operational parameters, and preliminary antibacterial testing. *Heliyon*, v. 5, n. 10., 2019.
- 68 MANOSALVA, N. et al. Green synthesis of silver nanoparticles: effect of synthesis reaction parameters on antimicrobial activity. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 35, n. 6, p. 1-9, 2019.
- 69 BIESAGA, M. Influence of extraction methods on stability of flavonoids. *Journal of Chromatography A*, v.1218, n.18, p.2505-2512, 2011.
- 70 ANTUNES, F. S. et al. Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de prata como agentes antimicrobianos. *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, v. 9, n. 1, p. 20-26, 2013.
- 71 WANG, M. et al. Probing bianisotropic biomolecules via a surface plasmon resonance sensor. *Optics express*, v. 26, n. 22, p. 28277-28287, 2018.
- 72 IRAVANI, S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, v.13, p.2638-2650, 2011.
- 73 MELO, K.V. QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS. Desenvolvimento de nanoelectrocatalisadores para célula a combustível do tipo PEM, Tese doutorado, São Paulo, 2018.
- 74 KLUNG, H. P; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: John Wiley & Sons, 966 p, 1974.
- 75 NETO, A. O; DIAS, R. R; RIBEIRO, V. A; SPINACÉ, E. V; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. *Eclética Química*, v. 31, n. 1, p. 81-88, 2006.
- 76 MA, Y; WANG, H; JI, S; LINKOV, V; WANG, R. PtSn/C catalysts for ethanol oxidation: The effect of stabilizers on the morphology and particle distribution. *Journal of Power Sources*, v. 247, p. 142-150, 2014.

- 77 CRUZ, J. F. Estudo eletroquímico da reação de eletro-oxidação de glicerol, Catalisadores PtSn/C e PtSnRh/C. Iniciação Científica – PIBIC, Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Brasil, 2018.
- 78 ANGERSTE, H; CONWAY, B. E; SHARP, W. B. A. Real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces. 1. resolution of component processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 43, n. 1, p. 9-36, 1973.
- 79 PEREZ, J; GONZALEZ, E. R; TICIANELLI, E. A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, v.44, p.1329, 1998.
- 80 CAMARA, G. A; GOMES, J. F; BERGAMASKI, K; TEIXEIRA NETO, E; NART, F. C. CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 617, p. 171-178, 2008.
- 81 FENG, J. J. “Facile synthesis of platinum-ruthenium nanodendrites supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic properties”. *Journal of Power Sources*, v. 266, p. 259-267, 2014.
- 82 GOMES, J. F; MARTINS, C. A; GIZ, M. J; TREMILIOSI FILHO, G; CAMARA, G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. *Journal of catalysis*, v. 301, p. 154-161, 2013.
- 83 PROFETI, L.P.R; PROFETI, D; OLIVI, P. Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO₂ e SnO₂ para a eletro-oxidação de formaldeído e ácido fórmico. *Eclética Química*, v.30, p.75-83, 2005.
- 84 BARBOSA, E.M; SOUZA, K.S; DE OLIVEIRA, P.H.S; COSTA, Í.S; DE FRANÇA, I.V; DOS SANTOS MELLO, L; DOCKAL, E.R; DA CRUZ, J; SOUZA, E.A; MAIA, P.J.S. Uranyl Salen-Type Complex as Co-catalyst for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol, *Electrocatalysis*, doi:10.1007/s12678-021-00697-0, 2022.
- 85 KUMAR, D; BHAT, R. P; SAMANT. S. D; GUPTA, N. M. Uranyl-based heterogeneous catalyst for the selective oxidation of benzylic alcohols to form corresponding carbonyl compounds, *Catal. Commun.* 6, 2005, 627–632. 67 doi:10.1016/j.catcom.2005.06.005, 2005.