

Universidade Federal do Amazonas – UFAM
Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia – ICET
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos
Amazônicos – PPGCTRA

Elizomar Medeiros Barbosa

Compostos de coordenação aplicados como catalisadores na eletro-
oxidação de álcool

Itacoatiara – AM

Fevereiro de 2022

Elizomar Medeiros Barbosa

Compostos de coordenação aplicados como catalisadores na eletro-
oxidação de álcool

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas como requisito final para a obtenção do título Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia

Co-orientador: Prof. Dr. Elson Almeida de Souza

Itacoatiara – AM

Fevereiro de 2022

Ficha Catalográfica

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

B238c Barbosa, Elizomar Medeiros
Compostos de coordenação aplicados como catalisadores na
eletro-oxidação de álcool / Elizomar Medeiros Barbosa . 2022
80 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Paulo José de Sousa Maia
Coorientador: Elson Almeida de Souza
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos
Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Complexos de uranila. 2. Base de schiff. 3. Eletrocatalise
avançada. 4. Célula a combustíveis de etanol direto. I. Maia, Paulo
José de Sousa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título



Elizomar Medeiros Barbosa

**Compostos de coordenação aplicados
como catalisadores na eletrooxidação de
álcool**

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 23 de fevereiro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Gustavo Frigi Perotti

Prof. Dr. Vera Lucia da Silva Marinho

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, a minha amada esposa Cleomar e meus filhos Agatha e Gael que sempre me apoiaram me dando força e muita coragem para continuar.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por dar coragem e muita sabedoria para chegar ao fim desse projeto, agradeço por me fazer suportar e superar todos os momentos de dificuldades.

Agradeço a minha família, pelo apoio e compreensão, durante essa caminhada, em especial a minha esposa Cleomar por me ajudar a não desistir mesmo perdendo pessoas próximas de nós pra covid ela sempre se manteve firme, meu apoio, meu alicerce.

Ao orientador Prof. Orientador Dr. Paulo José de Sousa Maia pela orientação e dedicação em ajudar, ao co-orientador Prof. Dr. Elson Almeida de Souza que esteve comigo deste da minha graduação me incentivando e apoiando nos meus estudos.

Ao laboratório de química da UFAM/ICET, pelo espaço cedido para que fossem realizados os testes eletroquímicos deste trabalho. A todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

As células a combustível de etanol direto (DEFCs) são consideradas uma fonte de energia alternativa viável para aplicações estacionárias e móveis. Obstáculos ao uso generalizado de DEFCs incluem a cinética lenta da eletro-oxidação do etanol, que foi combatida pelo uso de eletrocatalisadores à base de Pt. Os eletrocatalisadores à base de Pt são produzidos pela substituição parcial ou total da liga de platina por outros materiais menos caros, como complexos de metais de transição. Este estudo descreve a síntese e caracterização das propriedades eletroquímicas de dois novos complexos contendo base de Schiff do tipo Salen coordenadas ao centro metálico UO_2 , cuja estrutura molecular foi previamente elucidada por FTIR, análise elementar (CHN) e RMN de 1H . $0,69/0,56$ V ($E_{1/2} = 0,63$ V) e $0,85/0,77$ V ($E_{1/2} = 0,81$ V) vs. ERH, atribuídos a processos de ligante, como duas oxidações sucessivas de fenolato para radicais fenoxil. O uso dos complexos $UO_2(3-OMe-t-salcn)H_2O$ e $UO_2(3-OMe-c-salcn)H_2O$ chamados de **C1** e **C2**, respectivamente, como catalisador para a reação de oxidação do etanol em meio ácido foi investigado via voltametria cíclica e cronoamperometria variando razões mássicas entre complexo e PtSn/C; pH do sistema, velocidade de varredura e concentração de etanol. Seis catalisadores baseados em PtSn foram produzidos com diferentes razões mássicas de PtSn:Complexo. Para todos os catalisadores obtidos neste trabalho, a varredura direta das amostras indicou que a densidade de corrente de pico para o catalisador 6:1 PtSn/C:**C1** foi a maior. Além disso, exibiu melhor atividade catalítica para eletro-oxidação de etanol, isto é, diminuiu o potencial de início durante a oxidação do etanol. Além disso, este catalisador exibiu densidades de corrente de pico (j) a $34,53$ $mAcm^{-1}$, $\sim 5,2$ vezes o de PtSn/C.

Palavras-chave: Complexos de uranila; Base de Schiff; Eletrocatalise avançada; Células a combustível de etanol direto;

ABSTRACT

Direct ethanol fuel cells (DEFCs) are considered a viable alternative power source for both stationary and mobile applications. Obstacles to widespread use of DEFCs include the slow kinetics of ethanol electro-oxidation, which has been countered by using Pt-based electrocatalysts. Pt-based electrocatalysts are produced by partially or totally replacing the alloying platinum with other less expensive materials such as transition metal complexes. This study describes the synthesis and characterization of the electrochemical properties of two new complexes containing salen-type Schiff base coordinates to the metallic center UO_2 , whose molecular structure was previously elucidated by FTIR, elemental analysis (CHN) and RMN and ^1H . Its cyclic voltammogram indicates two reversible redox pairs at 0.69/0.56 V ($E_{1/2} = 0.63$ V) and 0.85/0.77 V ($E_{1/2} = 0.81$ V) vs. ERH, attributed to ligand processes such as two successive oxidations of phenolate to phenoxyl radicals. The use of complexes $\text{UO}_2(3\text{-OMe-}t\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}$ and $\text{UO}_2(3\text{-OMe-}c\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}$ called C1 and C2, as a catalyst for ethanol oxidation reaction in acidic media was also investigated via cyclic voltammetry and chronoamperometry varying mass ratios between complex PtSn/C; system pH, scan speed and ethanol concentration. Six PtSn-based catalysts were produced with different PtSn:Complex mass ratios. For all catalysts obtained in this work, direct scanning of the samples indicated that the peak current density for the 6:1 PtSn/C:C1 catalysts was the highest. In addition, it exhibited better catalytic activity for ethanol electro-oxidation, exhibited better catalytic activity for ethanol electro-oxidation; i.e., it decreased the onset potential during the oxidation of ethanol. Moreover, this catalyst exhibited peak-current densities (j) at $34.53 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; i.e., ~5.2-fold that of PtSn/C. In addition, chronoamperometry data indicated higher catalytic activity at 0.6 V for PtSn/C:[$\text{UO}_2(3\text{-OMe-}t\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}$]-based catalysts.

Keywords: Uranyl complexes; Schiff base; Advanced electrooxidation; Advanced electrocatalysis; Direct ethanol fuel cell; DEFC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema básico de funcionamento de uma célula a combustível.....	19
Figura 2- Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo DEFC.....	20
Figura 3- Representação esquemática das vias paralelas para a oxidação do etanol em eletrodos de Pt em meio ácido.....	21
Figura 4. Complexos C1 ([UO ₂ (3-OMe- <i>t</i> -salcn)H ₂ O]) e C2 ([UO ₂ (3-OMe- <i>c</i> -salcn)H ₂ O]).....	27
Figura 5. Esquema reacional para a obtenção dos ligantes 3-OMe- <i>t</i> -salcn e 3-OMe- <i>c</i> -salcn.....	32
Figura 6. Esquema reacional para a obtenção dos complexos [UO ₂ (3-OMe- <i>t</i> -salcn)H ₂ O] - C1 e [UO ₂ (3-OMe- <i>c</i> -salcn)H ₂ O] - C2.....	34
Figura 7. Método do ácido fórmico - MAF	34
Figura 8. Preparação do eletrodo modificado.....	36
Figura 9. Voltamograma cíclico do disco de ouro (Au) em H ₂ SO ₄ 0,5 mol•L ⁻¹ na velocidade de 50 mV•s ⁻¹	40
Figura 10. Voltamograma cíclico de Pt/C e PtSn/C em 0,5 mol•L ⁻¹ H ₂ SO ₄ na velocidade de varredura de 10 mV•s ⁻¹ na temperatura ambiente.....	42
Figura 11. (a) Voltametria cíclica de Pt/C em 0,5 mol•L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . b) Voltametria cíclica de PtSn em 0,5 mol•L ⁻¹ H ₂ SO ₄ PtSn e C) Voltametria cíclica de Pt/C em 0,5 mol•L ⁻¹ H ₂ SO ₄ da PtSn e Pt/C velocidades de varreduras 0,01 V•s ⁻¹ em todos os perfis a temperatura ambiente.....	44
Figura 12. Cronoamperograma de Pt/C e PtSn/C após a aplicação de potencial de 0,6 V; 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 1,0 mol•L ⁻¹ etanol; T = 25° C.....	46
Figura 13. Voltamogramas cíclicos em meio ácido (0,5 mol•L ⁻¹ H ₂ SO ₄) na ausência de etanol de (a) [UO ₂ (3-OMe- <i>t</i> -salcn)H ₂ O]; (b) PtSn/C:C1 na razão mássica 6:1; (c) 50 voltamogramas cíclicos consecutivos para PtSn/C:C1 na razão mássica 6:1 (d) [UO ₂ (3-OMe- <i>c</i> -salcn)H ₂ O]; (e) PtSn/C:C2 na razão mássica 6:1; e (f) 50 voltamogramas	

cíclicos consecutivos para PtSn/C:C2 na razão mássica 6:1. Velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$48

Figura 14. Varredura anódica de oxidação de etanol ($1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a 25°C , em meio ácido ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$) com: A) C1 e C) C2 em diferentes razões mássicas a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Voltamograma completo de oxidação de etanol para o catalisadores mistos na proporção de 6:1 PtSn/C:C1 (B) e PtSn/C:C2 (D).....50

Figura 15. Cronoamperogramas após a aplicação de potencial de $0,6 \text{ V}$ para PtSn/C:C1 e PtSn/C:C2; A) C1 e B) C2 em diferentes proporções de massa; $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ etanol; $T = 25^\circ\text{C}$52

Figura 16. (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo 6:1 PtSn/C:C1 em solução $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ em diferentes velocidades de varredura ($0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2, 0,250, 0,3, 0,35$ e $0,4 \text{ V s}^{-1}$); (b) Densidade de corrente de pico vs. taxa de varredura; c) Densidade de corrente de pico vs. raiz quadrada da taxa de varredura; e (d) Potenciais de pico vs. o logaritmo da velocidade de varredura.....54

Figura 17. (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo 6:1 PtSn/C:C2 em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ em diferentes velocidades de varredura ($0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2, 0,250, 0,3, 0,35$ e $0,4 \text{ V s}^{-1}$); (b) Densidade de corrente de pico vs. taxa de varredura; c) Densidade de corrente de pico vs. raiz quadrada da taxa de varredura; e (d) Potenciais de pico vs. o logaritmo da velocidade de varredura.....56

Figura 18. PtSn/C:C1 (5:1) (a) Voltametria cíclica em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ nas velocidades de varreduras ($0,01, 0,025, 0,05, 0,075$ e $0,10 \text{ V s}^{-1}$); (b) Densidade de pico de corrente vs velocidade de varredura; c) Densidade de pico de corrente vs $v^{1/2}$; PtSn/C:C2 (5:1) (d) Voltametria cíclica em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ nas velocidades de varreduras ($0,01, 0,025, 0,05, 0,075$ e $0,10 \text{ V s}^{-1}$); (e) Densidade de pico de corrente vs velocidade de varredura; f) Densidade de pico de corrente vs $v^{1/2}$58

Figura 19. PtSn/C:C1 - a) Voltametria cíclica em diferentes pHs na presença de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de etanol na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; e b) Cronoamperometria após aplicar o potencial de $0,6 \text{ V}$ (lado esquerdo); PtSn/C:C2 - c) Voltametria cíclica

em diferentes pHs na presença de $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de etanol na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; e d) Cronoamperometria após aplicar o potencial de $0,6 \text{ V}$ (lado direito).....59

Figura 20. a) VC na direção anódica para PtSn/C:C1 (6:1) em diferentes concentrações de etanol ($0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, \text{ e } 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. b) Pico máximo de densidade de corrente de oxidação em função da concentração de etanol. Velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$ c) PtSn/C:C1 (6:1) em diferentes concentrações de etanol ($0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, \text{ e } 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$60

Figura 21. a) VC na direção anódica para PtSn/C:C2 (6:1) em diferentes concentrações de etanol ($0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, \text{ e } 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$. b) Cronoamperometria em diferentes concentrações de etanol.....61

LISTA DE TABELAS

Tabela S1 – Principais bandas de FTIR e as atribuições para o ligante 3-Me-t-salcn e respectivo complexo em KBr na faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Catalisadores preparados.....47

LISTA DE SIGLAS

CC - Células a combustível

CHN - Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CRONO - Cronoamperometria

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell

DEFC - Direct Ethanol Fuel Cell

DEMS - Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial

DMFC - Direct Methanol Fuel Cell

EIA - Administração Americana de Informação de Energia

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

ERH - Eletrodo Reversível de Hidrogênio

FTIR - Espectroscopia vibracional no infravermelho por Transformada de Fourier

GEE - gases de efeito estufa

IC - Combustão interna

IV - Infravermelho

PEMFC - Proton Exchange Membrana Fuel Cell

PROCAC - Programa Brasileiro de Células a Combustível

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de próton

ROE - Reação de oxidação de etanol

VC - Voltametria cíclica

Sumário

AGRADECIMENTOS	2
RESUMO	3
ABSTRACT	4
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	8
LISTA DE QUADROS	7
LISTA DE SIGLAS	8
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Células a combustível	17
2.1.1 Tipos de Células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC)	18
2.2 Células a combustível de etanol direto (DEFC)	19
2.3 Eletrocatalisadores	21
2.3.1 Eletrocatalisadores metálicos	22
2.3.2 Compostos de coordenação como eletrocatalisadores	24
3. OBJETIVOS.....	28
3.1 Geral.....	28
3.2 Específicos	28
4. METODOLOGIA.....	30
4.1 Reagentes	30
4.2 Medições Físicas.....	30
4.3 Preparação dos ligantes 3-OMe- <i>t</i> -salcn e 3-OMe- <i>c</i> -salcn	30
4.4. Preparação do complexo de urânio(VI) [UO ₂ (3-OMe- <i>t</i> -salcn)H ₂ O] – C1 e [UO ₂ (3-OMe- <i>c</i> -salcn)H ₂ O] – C2	31
4.5 Preparação do eletrodo modificado	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Caracterização dos compostos aplicados como cocatalisadores.....	36
5.1.1 Ligante 3-OMe- <i>t</i> -salcn: Fórmula molecular C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	36
5.1.2 Ligante 3-OMe- <i>c</i> -salcn: Fórmula molecular C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄	36
5.1.3 Complexo C1: [UO ₂ (3-OMe- <i>t</i> -salcn)H ₂ O] Fórmula molecular: C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₇ U • H ₂ O	36
5.1.4 Complexo C2: [UO ₂ (3-OMe- <i>c</i> -salcn)H ₂ O] F.M.: C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₇ U • H ₂ O.....	37
5.2 Caracterização eletroquímica.....	37
5.2.1 Perfil eletroquímico do Au.....	37

5.2.2 Perfil eletroquímico de Pt/C e PtSn/C na ausência de etanol.....	39
5.2.3 Perfil eletroquímicos dos catalisadores Pt/C e PtSn/C na presença de Etanol	41
5.2.4 Cronoamperometria dos catalisadores de Pt/C e PtSn na presença de etanol	43
5.2.5 Perfil eletroquímicos dos catalisadores mistos PtSn/C:C1 e PtSn/C:C2	45
5.3 Avaliação da razão mássica	46
5.4 Efeito da velocidade de varredura de potencial	51
5.4.1 PtSn/C:C1 na ausência de etanol.....	51
5.4.2 PtSn/C:C2 na ausência de etanol.....	53
5.4.3 PtSn/C:C1 e PtSn/C:C2 na presença de etanol.....	55
5.5 Efeito do pH na ROE	56
5.6 Efeito da concentração de etanol	58
6. CONCLUSÃO.....	61
7. AGRADECIMENTOS	61
8. REFERÊNCIAS	61
APÊNDICES	70
Trabalhos publicados em eventos científicos	78
Trabalhos publicados em artigos científicos	78

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O consumo de energia a partir de fontes baseadas em hidrocarbonetos contribui no agravamento da poluição ambiental, sendo necessário estudar novas fontes de energia. [1-7] Catalisadores contendo Pt são considerados como espécies mais promissoras para aplicação em células a combustível de etanol direto (DEFCs), mas a cinética lenta nas reações de oxidação de etanol (ROE), alto custo e o seu envenenamento por intermediários CO_{ads} limitam a sua aplicação. [8-11] Portanto, várias abordagens estão sendo empregadas com o intuito em melhorar o desempenho dos eletrocatalisadores. [12-15]

Uma delas é a utilização de catalisadores mistos formados a partir da combinação entre ligas metálicas contendo Pt e compostos orgânicos e/ou de coordenação. Os resultados do nosso grupo de pesquisa (GEQBio) usando catalisadores mistos com compostos policíclicos heteroaromáticos e PtSn, mostraram melhor eficiência catalítica frente a reação de oxidação eletroquímica de etanol quando comparado com o PtSn puro. [16,17]

Os compostos de coordenação têm ganhado espaço como um potencial catalisador para células a combustível devido as características tais como a presença de sítios ativos livres que podem ser utilizados para a coordenação do substrato, na eletro-oxidação de álcoois como por exemplo o etanol e oxidando os subprodutos formados nesta reação, e com isso melhorando a eficiência eletrocatalítica dos catalisadores. [17,18]

O presente trabalho teve o objeto em avaliar a eficiência de catalisadores mistos contendo composto de coordenação e PtSn, frente a reações eletroquímica de oxidação de etanol.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estima-se que 64% do sistema elétrico mundial é abastecidos pelos combustíveis fósseis. De acordo com a Administração americana de Informação de Energia (EIA), embora o consumo total de energia originada de combustíveis fósseis tenha caído de 94% em 1966 para 80% em 2018, a dependência desse tipo de energia ainda é muito grande. No Brasil, segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) de 2019-2029 estima-se que 52% da energia ainda serão originadas de combustíveis fósseis. [18]

Globalmente, a utilização do petróleo para o transporte equivale a 3/4 das importações mundiais e responde por 1/4 dos gases de efeito estufa (GEE) e uma fração significativa das emissões de poluentes atmosféricos. Mesmo com o progresso contínuo na melhoria da eficiência energética e na redução das emissões poluentes causados em sua maioria por veículos, os riscos de insegurança no fornecimento de petróleo, as emissões de GEEs e poluentes atmosféricos devem crescer no próximo século devido ao rápido crescimento da demanda por combustíveis para transporte, especialmente nos países em desenvolvimento. [19]

Portanto, abordar efetivamente questões relacionadas ao meio ambiente e o desenvolvimento de tecnologias de energia ambientalmente corretas é uma estratégia eficaz para mitigar os problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis para obter energia. Para isso faz-se necessário mudanças, por exemplo, no motor automotivo com tecnologias de combustível em direções que oferecem o potencial para alcançar emissões próximas de zero de poluentes atmosféricos e GEEs gerando uma queda na dependência exclusiva do uso de petróleo.

Nesse cenário as células a combustível (CCs) são uma alternativa ideal para motores de combustão interna (IC), e vai ao encontro das tecnologias mais verdes devido à sua alta eficiência e operação ecologicamente correta. Em comparação com as fontes de energia tradicionais, os sistemas de CCs têm se destacado por seus múltiplos benefícios, como alto desempenho, durabilidade e até mesmo ambientalmente amigável. Em 2002 o Brasil lançou o Programa Brasileiro de Células a Combustível (PROCAC), que depois mudou para Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (PROH₂) com o objetivo de promover ações integradas e cooperativas para o desenvolvimento da tecnologia nacional de CCs, criando redes de pesquisa e desenvolvimento em todo o país. Em 2003, tornou-se

membro da Parceria Internacional para Hidrogênio e Células a Combustível na Economia – (International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy), com o intuito de trocar informações governamentais, industriais e acadêmicas no assunto de células a combustível. [20]

2.1 Células a combustível

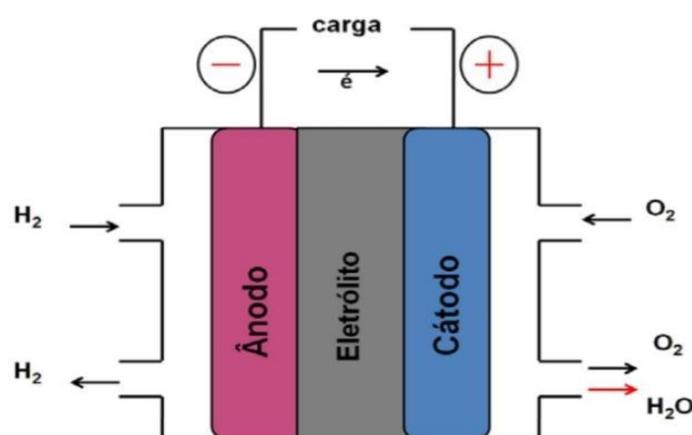
As Células a combustível (CCs) são uma importante tecnologia capacitadora para o portfólio de energia mundial e têm o potencial de revolucionar a forma como as nações abastecem seus países, oferecendo alternativas mais limpas e eficientes para a combustão de gasolina e outros combustíveis fósseis. Esses sistemas têm o potencial de substituir o motor de combustão interna em veículos e fornecer energia em aplicações de energia estacionárias e portáteis porque são eficientes em termos de energia, limpas e flexíveis em termos de combustível. [21]

Hoje, as CCs são desenvolvidas para alimentar veículos de passageiros, edifícios comerciais, residências e até mesmo pequenos dispositivos de 1 kW a centenas de megawatts. Alguns sistemas podem atingir eficiências gerais de 80% ou mais quando a produção de calor é combinada com a geração de energia. Esses sistemas integrados à produção e armazenamento de hidrogênio podem fornecer combustível para veículos, energia para aquecimento e resfriamento e eletricidade para abastecer nossas comunidades. [12,22] Esses sistemas limpos oferecem uma oportunidade única de independência energética, serviços de energia confiáveis e benefícios econômicos. [23,24]

As CCs são dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia química em energia elétrica, sem as limitações de eficiência imposta pelo ciclo de Carnot. Estes dispositivos são capazes de converter energia química de um combustível em energia elétrica e calor a partir da reação de oxidação de um combustível no ânodo e redução de oxigênio no cátodo. [25,26] Esses sistemas têm o potencial de substituir o motor de combustão interna em veículos e fornecer energia em aplicações de energia estacionárias e portáteis porque são eficientes em termos de energia, limpas e flexíveis em termos de combustível. [21,26,29]

Existem vários tipos de CCs, sendo a do tipo membrana (PEMFC – *Próton Exchange Membrane Fuel Cell*) a mais promissora para uso em veículos urbanos e também como fonte estacionária porque consegue em baixas temperaturas, podendo ser dispositivos portáteis. Estas células utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito e é relativamente melhor que outras célula a combustíveis disponíveis atualmente como por exemplo células de ácido fosfórico (PAFC), as quais utilizam como eletrólito ácido fosfórico concentrado, e sua temperatura de operação situa-se entre 160 e 220°C. As células de carbonato fundido (MCFC), utilizam mistura de carbonatos de sódio, lítio e potássio como eletrólito e sua temperatura de operação está entre 600 e 750°C, dependendo das proporções utilizadas na mistura de carbonatos. Células de óxidos sólidos (SOFC), utilizam óxidos refratários como eletrólito e exibem atividade iônica considerável em temperaturas acima de 900°C. Constitui-se de um ânodo, onde o combustível é colocado, como por exemplo o gás H_2 , é oxidado e um cátodo onde o oxigênio usualmente do ar ambiente é reduzido, como mostrado na Figura 1. [24-29].

Figura 4- Esquema básico de funcionamento de uma célula a combustível [25]



2.1.1 Tipos de Células a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC)

Além do gás hidrogênio como combustível, as CCs do tipo PEMFC podem funcionar com combustíveis alternativos (células de combustíveis indiretos), desde que estes sejam previamente convertidos em hidrogênio. Nos últimos anos, as células

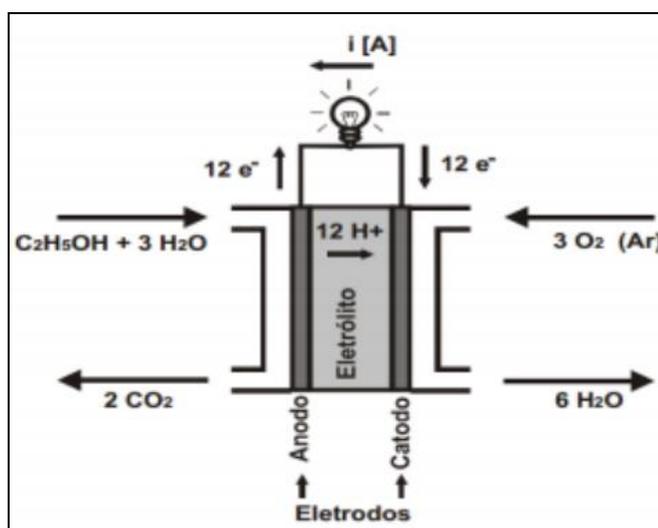
a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustíveis (DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell) vem despertando interesse, devido à alta densidade teórica dos combustíveis usados, como por exemplo, o metanol ($6,1 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$), etanol ($8,0 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$) e etilenoglicol ($5,3 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$), ser de fácil manuseio e vastos recursos dos combustíveis líquidos. [27,28,30]

2.2 Células a combustível de etanol direto (DEFC)

No Brasil, muitos estudos estão alinhados a utilização do combustível etanol, devido à baixa toxicidade, por ser um combustível líquido, fácil de armazenar e transportar e há no Brasil toda infraestrutura para sua produção, armazenamento e distribuição. [27,26] A produção brasileira de etanol foi de aproximadamente 35,6 bilhões de litros na safra 2019/2020, o que corresponde a uma área ocupada de plantio de 3 milhões de hectares (0,35% do território nacional). [27]

Em células de combustível de etanol direto (DEFC), a solução de etanol e a água são alimentadas no ânodo, onde é reformada internamente pelo catalisador e oxidada para liberar elétrons e prótons. Os prótons são conduzidos da camada de catalisador através da membrana de troca de prótons e os elétrons migram através dos circuitos eletrônicos. No cátodo, o oxigênio é reduzido à água, como mostrado na Figura 2. [26,28,29]

Figura 5- Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo DEFC. [26]



De forma geral, as reações que ocorrem na DEFC são descritas a seguir.
[31,49]

Reação geral no ânodo:



Reação geral no cátodo:

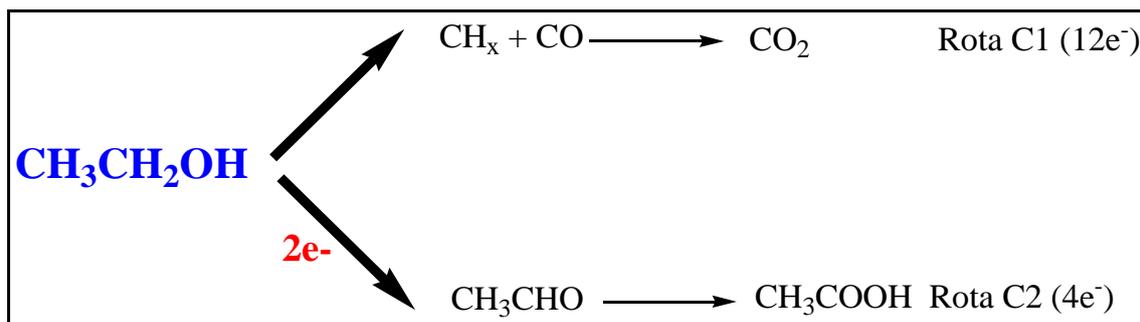


Reação global da célula:



Vale ressaltar que os avanços feitos na compreensão básica das CCs, bem como melhorias nas suas tecnologias, tornaram esses dispositivos como fontes de energia confiáveis em variadas aplicações. Contudo, embora tenha havido progresso significativo nesta área ainda há uma série de problemas fundamentais a serem resolvidos no seu desenvolvimento, incluindo os materiais de eletrodo, tais como: (i) baixa atividade / estabilidade de eletrocatalisadores convencionais, (ii) envenenamento de espécies eletrocatalíticas ativas por adsorção de produtos intermediários durante a reação (isto é, formação de CO durante a oxidação de álcoois) e (iii) cinética lenta das reações nos eletrodos acarretando na baixa eficiência dos processos de oxidação que podem ser realizados no ânodo. Por exemplo, na DEFC o desempenho geral é limitado devido à falta de catalisadores eficientes para a clivagem das ligações C-C e oxidação completa dos álcoois em CO_2 , gerando subprodutos de reação que causam o envenenamento do catalisador, como mostrado na Figura 3.

Figura 6- Representação esquemática das vias paralelas para a oxidação do etanol em eletrodos de Pt em meio ácido. [30]

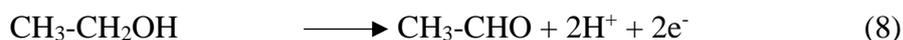
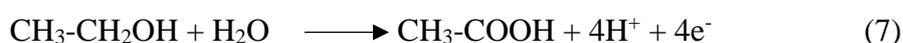


A via C1 é a oxidação completa do etanol em CO₂ ou carbonatos via adsorção de intermediários CO_{ads}, gerando 12 elétrons e a via C2 é a oxidação parcial do etanol em acetato, gerando quatro elétrons, ou no acetaldeído, gerando dois elétrons sem quebrar a ligação C- C, conforme mostrado nas seguintes reações:

Rota C1



ROTA C2



O mecanismo de oxidação de etanol é complexo e envolve várias etapas de adsorção/dessorção até a formação dos produtos, e para uma célula a combustível que opera em baixas temperaturas, torna indispensável o uso de eletrocatalisadores eficientes não só na quebra da ligação C-C, mas também na oxidação dos intermediários produzidos durante a reação. [32, 46]

Além disso, a necessidade de redução de custos do catalisador e melhoria do desempenho desses catalisadores convencionais a base de platina (Pt), que ainda é um dos mais utilizados, requer o desenvolvimento de sistemas multicomponentes.

Uma vertente de estudo referente a esses problemas destina-se ao desenvolvimento de compostos de coordenação com atuação como cocatalisadores nas reações anódica e catódica nas CCs.

2.3 Eletrocatalisadores

Em termos gerais, os eletrocatalisadores são uma forma específica de catalisadores que funcionam nas superfícies do eletrodo ou, mais comumente, podem ser a própria superfície do eletrodo, podendo ser heterogêneo ou homogêneo e nesse

trabalho foram utilizados eletrocatalisadores do tipo heterogêneo, como um eletrodo de platina. Por utilizar uma técnica como a voltametria cíclica em uma célula a combustível foi preferível usar um catalisador heterogêneo, sabemos que essa técnica funciona com os seguintes parâmetros: o potencial é ajustados a uma dada faixa de trabalho e corrente resultante é medida, então temos $i=f(E)$. [34,35]

O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e o máximo de corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução esta relacionada com a quantidade de analito/catalisador presente na interface. Como sabemos, um eletrodo atrai preferivelmente espécies carregadas positivamente ou negativamente, que podem ou não reagir na sua superfície. Espécies neutras também podem interir com o eletrodo via adsorção. [34]

Logo, a reação eletródica é composta por várias etapas e para se descreve-las deve ser considerado primeiro o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo, a reação que ocorre no eletrodo, assim, a corrente é governada por processos como: (i) transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície); (ii) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); (iii) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons, que podem por sua vez, ser homogêneos (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização). [34]

2.3.1 Eletrocatalisadores metálicos

Atualmente, a platina é a melhor alternativa como material para eletrocatalisador em células a combustível, uma vez que possui sobrepotencial relativamente alto para a oxidação de metanol, etanol e outros álcoois. No entanto, durante a oxidação destas pequenas moléculas orgânicas, o CO é produzido como produto intermediário da reação o que é prejudicial por ser adsorvido sobre a platina e, dessa forma reduz a atividade catalítica do sistema. [42,47]

Como alternativa para esse problema, o desenvolvimento de eletrocatalisadores baseados em platina associada a outros metais na forma de uma liga metálica como os catalisadores binários e ternários tem sido uma alternativa viável até o momento. [43, 48] De acordo com GAO *et al.*, para catalisadores Pt-M (M = Ru, Ni, Co e Sn), a introdução de um segundo componente de metal pode efetivamente modificar a

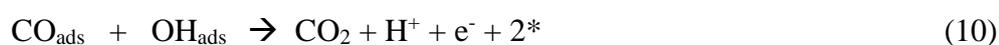
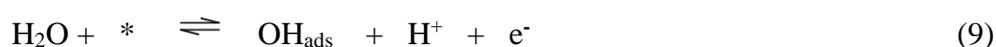
estrutura eletrônica da platina. Pt pode ganhar elétrons do metal M, enfraquecendo e diminuindo a energia da ligação Pt-CO e, como resultado, reduzindo a adsorção de CO na superfície da platina. [40]

O segundo metal associado à platina tem importância significativa no processo de oxidação de etanol à CO₂, uma vez que, a platina sozinha não consegue fornecer espécies oxigenadas no instante que começa o processo de oxidação de etanol por isso, o metal secundário tem a tarefa de antecipar a geração de espécies oxigenadas, estas por sua vez, oxidam o CO_{ads} à CO₂ por meio do chamado mecanismo bifuncional. [37,49]

O mecanismo bifuncional pode reduzir este problema de envenenamento, a presença de um segundo metal geraria espécies oxigenadas em potencial menor que a platina pura, capazes de oxidar o CO_{ads} à CO₂, liberando o sítio catalítico da platina para nova adsorção, quando isso ocorre cria-se uma vacância na superfície do catalisador e essa região é a região onde ocorre a adsorção das moléculas de etanol. [44,45,50]

De acordo com Camara e Iwasita (2005) o baixo rendimento de ácido acético e de CO₂ em concentrações altas de etanol se deve a disponibilidade limitada de sítios livres da platina para adsorver água, a qual é a espécie doadora de oxigênio no respectivo processo de oxidação, via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. [46, 51]

Esse mecanismo é mais adotado para a eletro-oxidação do CO_{ads} onde as moléculas de CO_{ads} reagem com as espécies OH_{ads} procedente da água, resultando em CO₂. [51] A seguir, a representação desse mecanismo, onde (*) representa os sítios ativos do catalisador.



O uso de eletrocatalisadores bifuncionais no processo de oxidação de etanol a CO₂ em uma célula a combustível é indispensável, porque esses segundos metais de transição são capazes de gerar espécies ricas em oxigênio, estamos falando nesse caso de metais oxofílicos, ou seja, elementos geram espécies ricas em oxigênio, capazes de promover a eletro-oxidação de CO em CO₂ através de um processo que envolve espécies OH⁻ formadas nos sítios dos elementos oxofílicos para CO_{ads} nos sítios da platina. [40,52]

A presença de um segundo metal também pode levar a um enfraquecimento da ligação Pt-CO devido a um efeito eletrônico introduzido pelo segundo elemento, e resultando em um aumento da tolerância ao CO. [51]

Embora o mecanismo bifuncional seja o mais aceito, o efeito eletrônico também pode ser considerado. O efeito eletrônico assume que os componentes da liga formada mudam as propriedades eletrônicas dos átomos de platina em sua vizinhança. [49, 52] Este efeito baseia-se no fato de que o segundo metal altera as propriedades eletrônicas da platina, enfraquecendo a ligação Pt-CO, fazendo com que o CO seja mais facilmente oxidado, ou seja, essas modificações nas propriedades eletrônicas estão relacionadas ao preenchimento ou esvaziamento da banda 5d da platina devido à interação com o segundo ou terceiro metal. [52,53]

Embora existam várias pesquisas para obter um catalisador metálico a base de platina eficiente no processo de oxidação de etanol em uma célula a combustível os compostos de coordenação sintetizados com as bases de schiff vem ganhando destaque como um possível catalisador para as células a combustível de etanol isso porque, esses complexo de coordenação tem boas respostas catalítica para processos de oxidação. [55, 56]

Partindo dessa premissa, busca-se adicionar um composto que possibilite junto a platina uma nova rota para o caminho de oxidação de álcool e que seja mais vantajosa em termos cinéticos e energéticos. Estudos nesse sentido já foram realizados, como a união de Pt/C e PtSn/C com composto de coordenação derivado do perileno, que mostra ser um eletrocatalisador eficiente na oxidação de etanol. [54,57]

2.3.2 Compostos de coordenação como eletrocatalisadores

Os complexos de coordenação apresentam propriedades relevantes, que torna seu uso atrativo, como: estabilidade química, estabilidade fotoquímica e estabilidade em diferentes pHs. Também ocorre a possibilidade de troca de ligantes e/ou do centro metálico, podendo assim modular as propriedades e com isso obter melhores respostas catalíticas. [58] Vale ressaltar o fator econômico, no que se refere a obtenção de complexos frente a Pt, tornando-os promissores catalisadores para oxidação de álcoois.

Nos estudos de oxidação, várias reações catalíticas usando-se complexos inorgânicos com ligantes não-porfirínicos, por exemplo, poliaminopolicarboxilato,

bases de Schiff, ligantes polipiridil, pirenos, rodamina, azul de metileno têm sido utilizados na fabricação de catalisadores inorgânicos. [59,60] Complexos de rutênio, em virtude de sua ampla e extensa reversibilidade, têm provado serem catalisadores úteis para a oxidação de grande variedade de substratos orgânicos. [60]

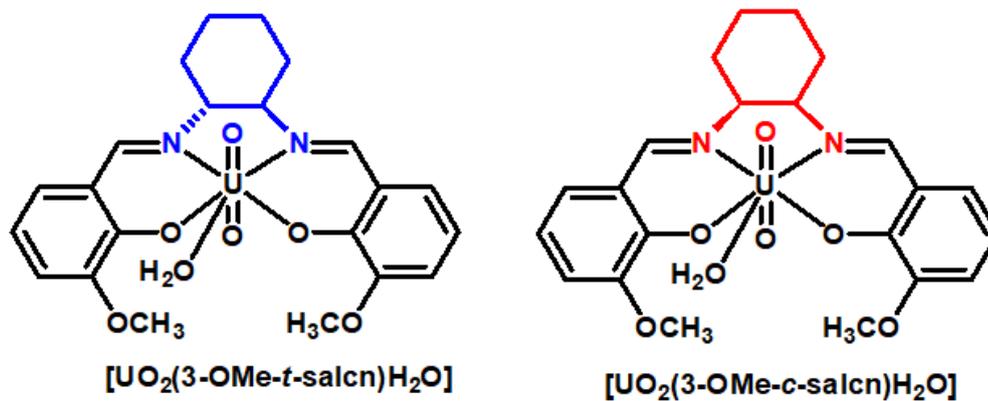
Várias aplicações para complexos de uranil do tipo salen são relatadas na literatura, por exemplo, em receptores, transportadores, sensores, bem como muitas atividades biológicas. [58,60] O ajuste fino das características eletrônicas e estruturais do grupo uranil, promovido pelos ligantes mencionados, suas geometrias de coordenação e características de ácido duro, são as chaves para sua ampla gama de aplicações. [56,61]

As estruturas para os complexos de uranila foram descritas como pentagonal-bipiramidal distorcida, visto que a base de Schiff tetradentada e um ligante monodentado ocupam os cinco locais de coordenação equatorial, com os oxoligantes posicionados nos locais axiais. [61]

Uma vez que os ligantes equatoriais monodentados são geralmente fracamente ligados, eles, que podem ser moléculas de solvente, podem ser substituídos pelo substrato, este sítio de posição de coordenação é de fundamental importância para a catálise. [60,61]

Além das características únicas de coordenação e sua aplicabilidade em catálise, até onde sabemos, nenhum relatório trata de complexos de Uranila à base de Schiff usados diretamente como catalisador ou cocatalisador em processos de oxidação de álcool, abrindo novas perspectivas em catálise e eletrocatalise neste campo. Especialmente, uma vez que a interação entre complexos de uranila do tipo salen e moléculas de solvente, incluindo etanol, no quinto sítio de coordenação equatorial, é bastante comum, indicando uma possível primeira etapa catalítica na oxidação do álcool. [60-64]

Inspirado pelos poucos relatos na literatura e motivado pela escassez de trabalhos na área, apresentamos aqui a aplicação de dois isômeros geométricos de complexos uranil de base de Schiff, ou seja, $[UO_2(3-OMe-t-salcn)H_2O]$ e $[UO_2(3-OMe-c-salcn)H_2O]$ como um modificador químico para eletrodos à base de PtSn na eletro-oxidação de etanol figura 4.

Figura 4. Complexos C1 ($[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}t\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$) e C2 ($[\text{UO}_2(3\text{-OMe-c-salcn})\text{H}_2\text{O}]$)

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Viabilidade do uso de catalisadores mistos contendo de complexos uranila do tipo Salen e PtSn suportados em carbono (Vulcan XC-72) frente à reação de oxidação de etanol em células a combustíveis.

3.2 Específicos

- a) Sintetizar e caracterizar os ligantes bases de Schiff Salen 3-OMe-*t*-salcn e 3-OMe-*c*-salcn;
- b) Sintetizar e caracterizar os compostos de coordenação uranila [UO₂(3-OMe-*t*-salcn)H₂O] e [UO₂(3-OMe-*c*-salcn)H₂O];
- c) Produzir catalisador metálico PtSn/C pelo método de impregnação por redução química;
- d) Identificar as melhores condições experimentais para a realização dos ensaios electrocatalíticos variando parâmetros de razão mássica PtSn/C:Complexo;
- e) Avaliar a atividade e estabilidade dos electrocatalisadores definidos na etapa anterior via técnicas electroquímicas;
- f) Avaliar a atividade electroquímica, estabilidade dos electrocatalisadores mais eficientes, via técnicas electroquímicas variando parâmetros: pH, concentração de etanol, velocidade de varredura e temperatura.
- g) Realizar estudos electroquímicos da oxidação de etanol por meio das técnicas de voltametria e cronoamperometria;

METODOLOGIA

4. METODOLOGIA

4.1 Reagentes

trans-1,2-diaminociclohexano (99%), *cis*-1,2-diaminociclohexano e 3-metoxi-salicilaldeído (99%) foram adquiridos na Aldrich Chemical Co. Acetato de uranila di-hidratado foi adquirido na BDH. Outros solventes e reagentes foram obtidos da Synth. Todos os reagentes e reagentes foram usados sem purificação adicional.

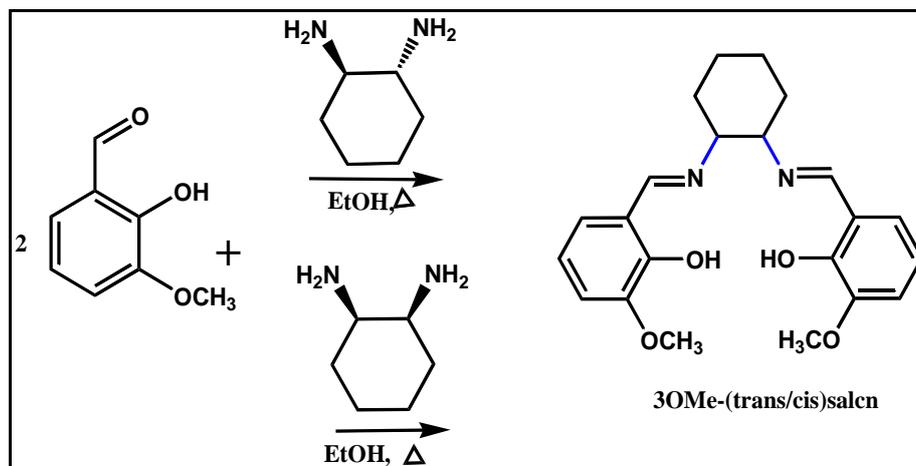
4.2 Medições Físicas

As análises elementares foram realizadas em um Fison EA-1108-CHNS-O. Os espectros de infravermelho foram registrados em um espectrômetro SHIMADZU IRTracer-100 (4000-240 cm^{-1} , sensibilidade 2 cm^{-1} , 64 varreduras) com discos prensados (1% de peso em CsI). Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro BRUKER ARX 9.4 T usando 600 μL de DMSO- d_6 e aproximadamente 10 mg de composto.

4.3 Preparação dos ligantes 3-OMe-*t*-salcn e 3-OMe-*c*-salcn

Os compostos (2-((E)-2-hidroxi-3-metoxibenzilidenoamino)fenilimina)metil)-6-metoxifenol *trans* e *cis*, nomeados como 3-OMe-*t*-salcn e 3-OMe-*c*-salcn (Fig. 5), respectivamente foram preparados pela adaptação de um método previamente descrito. [61], 4,0 mmol do *trans*-1,2-diaminociclohexano ou *cis*-1,2-diaminociclohexano foi adicionado lentamente a uma solução etanólica quente (50 mL) de 3-metoxi-salicilaldeído (8 mmol) e a solução resultante foi submetida a refluxo durante 3 horas. O sistema foi mantido a 0 °C por 12 horas. Em seguida, foi removido por filtração e o sólido remanescente foi seco sobre gel de sílica, obtendo pó amarelo para ambos ligantes.

Figura 5. Esquema reacional para a obtenção dos ligantes 3-OMe-*t*-salcn e 3-OMe-*c*-salcn.

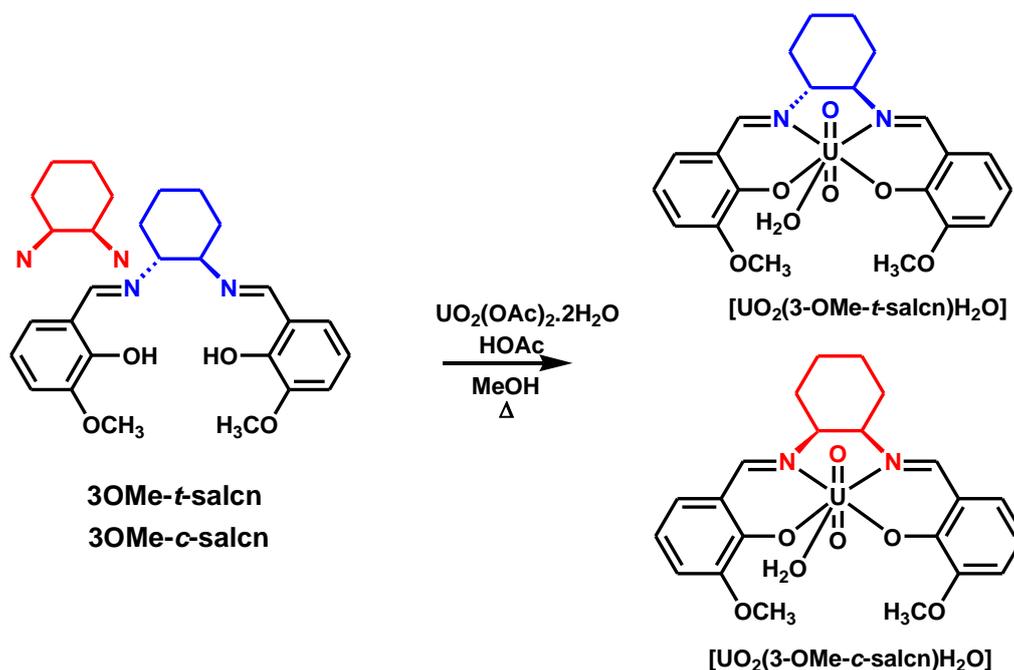


4.4. Preparação do complexo de urânio(VI) [UO₂(3-OMe-*t*-salcn)H₂O] – C1 e [UO₂(3-OMe-*c*-salcn)H₂O] – C2

Os compostos de coordenação neste trabalho foram previamente sintetizados em parceria com o Prof. Dr. José Wilmo da Cruz Júnior do Departamento de Química na UFSC/Blumenau.

A síntese e caracterização dos complexos de urânio (Fig. 6) foram relatadas anteriormente. [17] A solução aquosa (25 mL) de di-hidrato de acetato de uranila (0,5 mmol) foram adicionadas cinco gotas de ácido acético glacial e está adicionada lentamente à solução metanólica (40 mL) de 3-OMe-*t*-salcn/3-OMe-*c*-salcn (0,5 mmol). A solução resultante foi refluxada e agitada durante 3 horas. Em seguida, seu volume foi reduzido sob agitação térmica por 30 minutos e mantido a 5 °C por 30 minutos. A suspensão foi removida por filtração e o sólido foi lavado com água (20 mL) e metanol (20 mL) e seco sob vácuo sobre gel de sílica obtendo um pó vermelho-alaranjado.

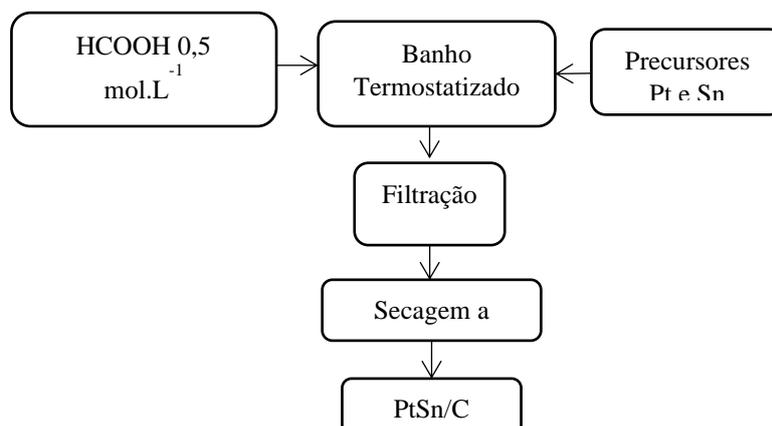
Figura 6. Esquema reacional para a obtenção dos complexos $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}t\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$ - C1 e $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}c\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$ - C2.



4.5 Análises eletroquímicas

Inicialmente, todas as vidrarias necessárias para a preparação do electrocatalisadores foram cuidadosamente lavadas, através da metodologia de lavagem em banho em solução alcalina de permanganato de potássio, depois, lavagem com solução ácida de peróxido de hidrogênio e na última etapa fervida em água purificada por três vezes no mínimo e ao final, devidamente guardados. O método de síntese utilizado para obtenção dos electrocatalisadores foi o Método do Ácido Fórmico (MAF) [26], este usa o ácido fórmico como agente redutor (Figura 7).

Figura 7. Método do ácido fórmico - MAF



A base de PtSn/C (40% em peso de carga metálica, razão atômica 3:1 Pt:Sn) foi preparada usando o método do ácido fórmico; isto é, suporte de carbono de superfície elevada (Vulcan XC-72, Cabot, $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) foi adicionado a uma solução de ácido fórmico a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ em um balão volumétrico 150 mL sob agitação constante com adição da solução de H_2PtCl_6 (Aldrich, p.a.) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Merck em pequenas frações com intervalo de tempo, devidamente calculadas.

A atividade eletroquímica dos catalisadores PtSn/C e PtSn/C:[$\text{UO}_2(3\text{-OMe-t-salcn})\text{H}_2\text{O}$] e PtSn/C:[$\text{UO}_2(3\text{-OMe-c-salcn})\text{H}_2\text{O}$] em diferentes proporções de massa de um total de 3 mg metal/complexo dividido em: 6:1, 5:1, 4:1, 3:1 e 2:1 entre PtSn/C e [$\text{UO}_2(\text{L})\text{H}_2\text{O}$] foi avaliada para eletro-oxidação de etanol dentro da faixa de potencial de 0,05–1,1 V em um potenciostato galvanostato da METROHM AUTOLAB 302N conectado ao um computador de mesa. Voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CRONO) foram realizadas para uma solução purgada com N_2 . Uma solução $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de etanol foi usada para determinar a atividade catalítica em EOR. As medições foram realizadas usando uma célula de três eletrodos sendo: um contra eletrodo de Pt (placa de platina) e um eletrodo de hidrogênio reversível como referência (ERH), e um eletrodo de trabalho (disco ouro com área= $0,78 \text{ cm}^2$) o qual foi coberto com uma mistura do catalisador devidamente calculada e preparada com electrocatalisador, Nafion® e isopropanol. A VC foi coletada para todas as amostras a uma taxa de varredura de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Para preparação da solução ou tinta do catalisador e obtenção dos perfis do metal PtSn, complexos [$\text{UO}_2(3\text{-OMe-t-salcn})\text{H}_2\text{O}$] e [$\text{UO}_2(3\text{-OMe-c-salcn})\text{H}_2\text{O}$] foram dispersos em uma solução de 2 mL de isopropanol e 25 μL Nafion em um Becker de 10 mL; a quantidade total usada foi de 3 mg para todos os catalisadores respectivamente. Em seguida foi realizada a mistura massa/massa do total de 3 mg em proporção de 6:1, 5:1, 4:1, 3:1 e 2:1 metal/complexos, PtSn/C:[$\text{UO}_2(3\text{-OMe-t-salcn})\text{H}_2\text{O}$] e PtSn/C:[$\text{UO}_2(3\text{-OMe-c-salcn})\text{H}_2\text{O}$] usando a mesma metodologia de preparo da tinta para os catalisadores individualmente acima descrito. A tinta/suspensão resultante foi homogeneizada ultrassonicamente durante 10 minutos e em seguida, 80 μL da tinta foram transferidos para a superfície de um disco de ouro que foi polido com alumina 1,0 e 0,5 em um feltro após isso lavado com propanol em ultrasson por 10 minutos e lavado com água quente após isso foi devidamente e seco foi feito um tratamento eletroquímico com uma varredura de potencial em uma faixa de potencial 0,05-1,8 V vs.

ERH para verificar se a ausência de espécies química que poderiam influenciar nos resultados posteriores de acordo com a figura 8. Os valores de corrente (j) foram normalizados para a área geométrica do eletrodo.

Figura 8. Preparação do eletrodo modificado

3 mg Cat.+ 25 μ L de Nafion 5% + 2 mL isopropanol

↓ Mistura em ultrassom por 10

Transferência de 80 μ L

↓



Secar a temperatura ambiente

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos compostos aplicados como cocatalisadores

Os ligantes 3-OMe-*t*-salcn e 3-OMe-*c*-salcn e os respectivos complexos de uranil foram caracterizados a partir da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear de ^1H e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

5.1.1 Ligante 3-OMe-*t*-salcn: Fórmula molecular $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$

O ligante apresentou rendimento de síntese de 1,438 g, 94% e ponto de fusão 155,9-157,8 °C. P.E. = 306 °C. Análise elementar de CHN experimental e teórico apresentou erro percentual menor que 5%, como descrito a seguir: Teórico/encontrado (%):C: 69,09/68,91; H: 6,85/6,45; N, 7,32/7,22.

No Apêndice 1 encontram-se os valores das bandas de IV bem como as possíveis atribuições para estas vibrações. Para auxiliar essa análise, obteve-se o espectro de RMN de ^1H (Apêndice 2), em DMSO a 25 °C. As principais bandas IV (cm^{-1}) aparecem na região de 3300-2300 ($\nu\text{OH}\dots\text{N}$), 1630 ($\nu\text{asC}=\text{N}$), 1625 ($\nu\text{sC}=\text{N}$), 1270 (νCO) indicando que houve a formação do ligante.

5.1.2 Ligante 3-OMe-*c*-salcn: Fórmula molecular $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$

O ligante apresentou rendimento de síntese de 1,058 g, 70% C. Devido a alguns contratempos não obteve-se até o momento os resultados de CHN para esse ligante e o respectivo complexo, contudo os dados de RMN de ^1H e ^{13}C (Apêndices 3 e 4), sugerem a obtenção deste composto.

5.1.3 Complexo C1: $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}t\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$ Fórmula molecular: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7\text{U} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Rendimento: 0,258 g, 75,2%. Temperatura de decomposição > 225 °C. Análise elementar de CHN experimental e teórico apresentou erro percentual menor que 5%,

como descrito a seguir: Teórico/encontrado (%): C: 39,53/39,51; H: 3,92/4,15; N: 4,19/4,21.

As principais bandas IV (cm^{-1}) apareceram em 3454 $\nu(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$), 1619 ($\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}$), 1615 ($\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{N}$), 1323; 1302; 1286 (νCO), 900 ($\nu_{\text{as}}\text{O}=\text{U}=\text{O}$), 494 ($\nu_{\text{s}}\text{U}-\text{O}$) 315; 295 ($\nu_{\text{as}}\text{U}-\text{N}$), indicando que houve a coordenação do ligante ao centro metálico UO_2 . Soma-se a isso, os dados obtidos de RMN de ^1H (Apêndice 5), que auxiliam na confirmação de obtenção deste composto.

5.1.4 Complexo C2: $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-c-salcn})\text{H}_2\text{O}] \text{F.M.: } \text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7\text{U} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Esse complexo apresentou rendimento de síntese de 36%. As principais bandas de FTIR (cm^{-1}) mostradas a seguir 3000 $\nu(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$), 1605 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1296(νCO), 1286 (νCO), 803 ($\nu_{\text{as}}\text{O}=\text{U}=\text{O}$), 506 ($\nu_{\text{s}}\text{U}-\text{O}$) cm^{-1} corrobora com a obtenção de complexo. Soma-se a isso, os dados obtidos de RMN de ^1H e ^{13}C (Apêndices 6 e 7), que auxiliam na confirmação de obtenção deste composto.

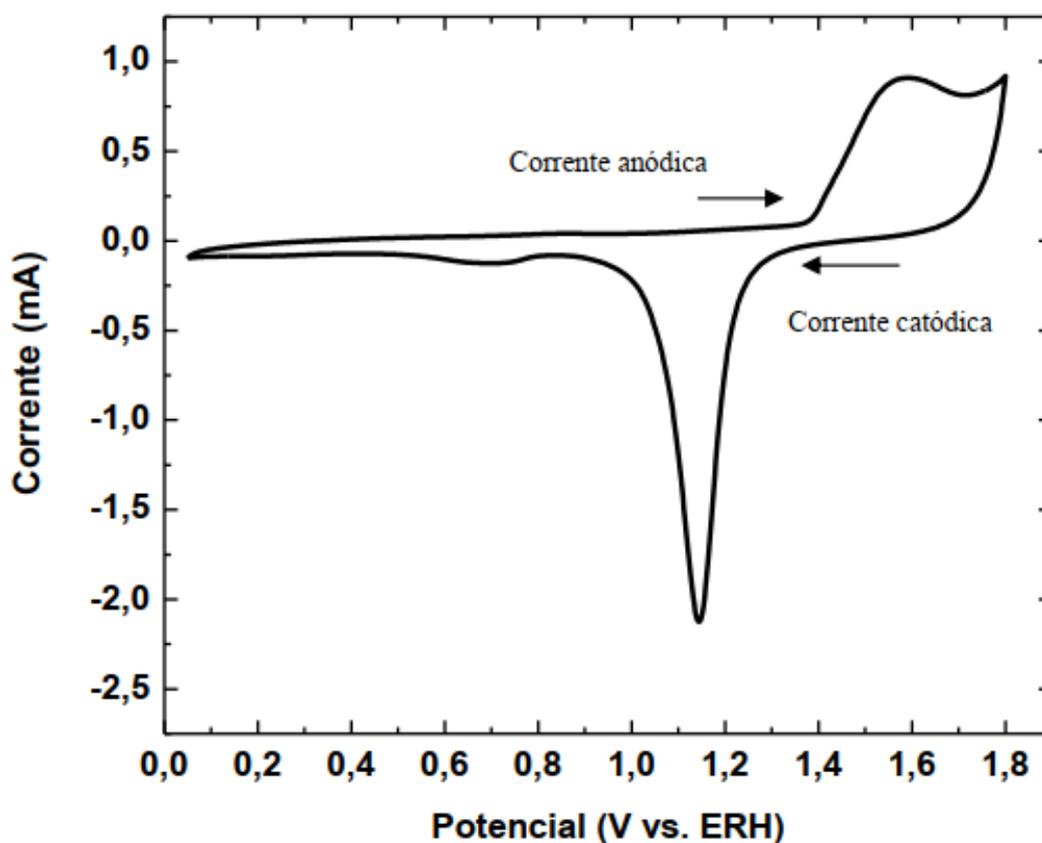
5.2 Caracterização eletroquímica

5.2.1 Perfil eletroquímico do Au

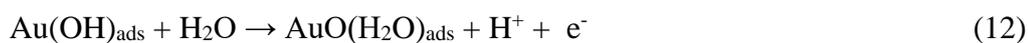
Na Figura 9 apresentamos o voltamograma cíclico do eletrodo de ouro em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) na faixa de potencial entre 0,05 a 1,8 V *vs.* ERH e velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ após o tratamento de limpeza. Essa etapa tem como finalidade verificar se a superfície do disco de ouro estava isenta de espécies químicas e eliminar eventuais impurezas na superfície que poderão interferir no entendimento da eletrocatalise frente a etanol. [4,17]

No sentido da varredura anódica (correntes anódicas), na faixa de potencial entre 0,05 a 1,35 V *vs.* ERH, a corrente permaneceu praticamente constante, possibilitando a modificação da superfície desse eletrodo para realização dos testes de oxidação eletroquímica de etanol. Correntes próximas de zero e constantes sugerem a ausência de uma interação específica do eletrodo com o meio eletrolítico (correntes não faradáicas), o que implica na ausência de reações de oxirredução não desejáveis. [17]

Figura 9. Voltamograma cíclico do disco de ouro (Au) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



No potencial entre 1,35 V a 1,8V vs. ERH pode-se observar a formação de óxidos e hidróxidos, conforme os seguintes mecanismos reacionais abaixo: [31]



Inicialmente ocorre a adsorção de água na superfície e em seguida a água adsorvida é oxidada (Reação 11). Em seguida ocorre a formação de óxido de ouro na (Reação 12). Observa-se dois picos característicos, um pico positivo anódico em torno de 1,5 V e outro catódico próximo de 1,1 V, atribuídos à formação e redução de um único pico de óxidos de ouro (Reação 13), respectivamente. [4,5,17,32]

5.2.2 Perfil eletroquímico de Pt/C e PtSn/C na ausência de etanol

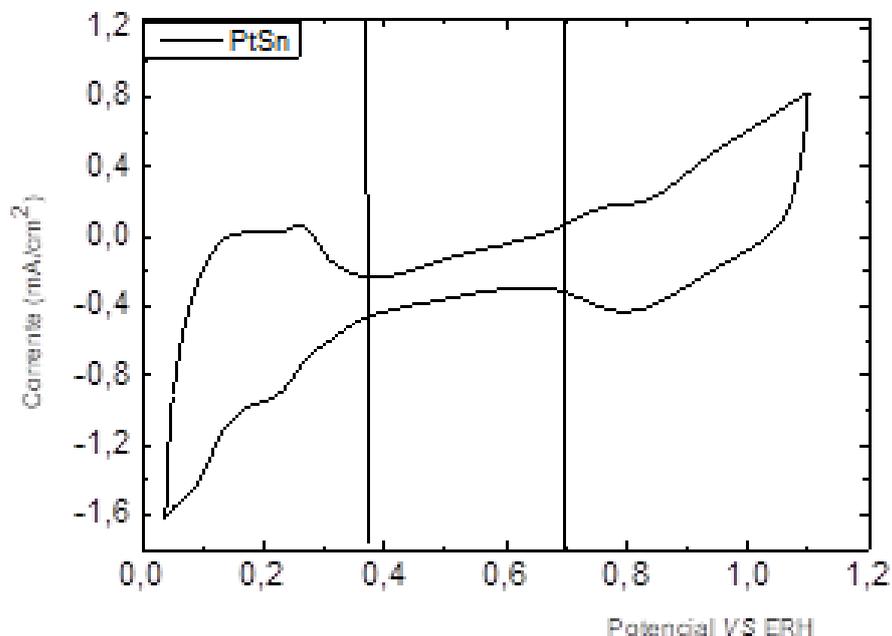
O perfil voltamétrico dos catalisadores em meio ácido H_2SO_4 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ é mostrado nas Figuras 10a-b. Os limites da janela de potencial encontram-se dentro do potencial que antecede o desprendimento de hidrogênio por redução do próton (abaixo de 0 V) até o potencial que antecede o desprendimento de oxigênio por oxidação da água, com limite de 1,6 V. O limite adotado de 1,1 V *vs.* ERH para os electrocatalisadores com conteúdo de estranho foi usado em função da formação de óxidos que não são reduzidos completamente, caracterizando processos irreversíveis. Vale lembrar que as informações acerca do perfil voltamétrico de Pt/C são vistas como base para o entendimento do desempenho catalítico de eletrodos com conteúdo de platina ou isentos de platina.

O VC da Pt policristalina (Figura 10a) foi dividido em três regiões de acordo com a faixa de potencial. Na primeira região, entre 0,05 a 0,3 V *vs.* ERH, o comportamento observado está relacionado ao processo de adsorção (redução dos íons H^+) e dessorção de hidrogênio (oxidação do hidrogênio adsorvido) na varredura catódica e varredura anódica, respectivamente. Essa mesma região para PtSn/C (Figura 10b), começa a perder algumas características, isso denota que a presença do segundo metal provoca alterações estruturais na superfície da platina através da interação da Pt com os átomos de Sn em menor quantidade, gerando uma região com picos não definidos. [33]

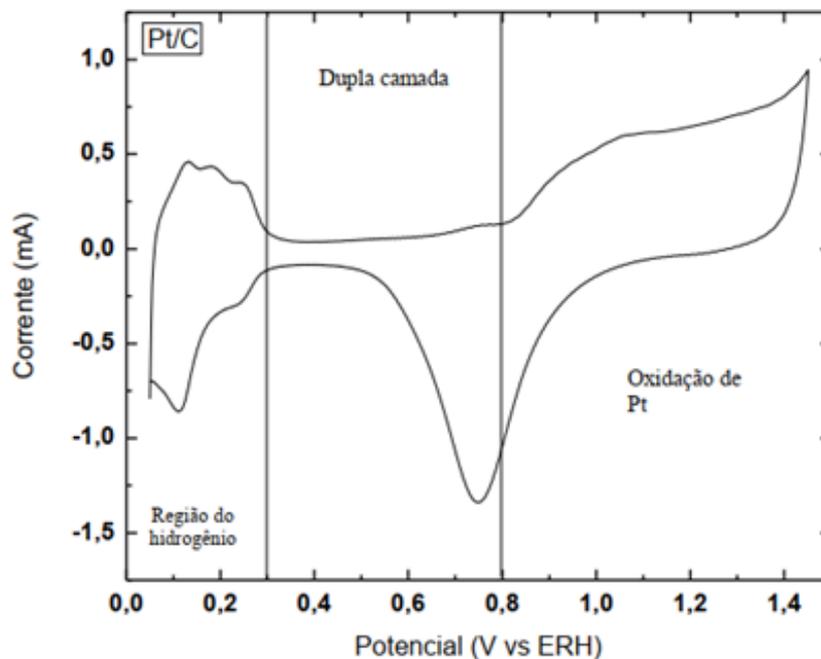
A segunda região é delimitada na faixa de 0,4 a 0,8V *vs.* ERH onde há a existência de processos não faradáicos em que a corrente medida é proveniente da dupla camada elétrica (acomodação de íons ou dipolos), como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica nesta região é de corrente constante em função do potencial.

Figura 10. Voltamograma cíclico de Pt/C e PtSn/C em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ na temperatura ambiente

A



B



Em potenciais acima de $0,8 \text{ V vs. ERH}$ encontra-se a terceira região onde há a oxidação da platina, no qual a mesma interage com a água ocasionando a adsorção de espécies oxigenadas sobre sua superfície. Assim, o primeiro pico que inicia em torno de

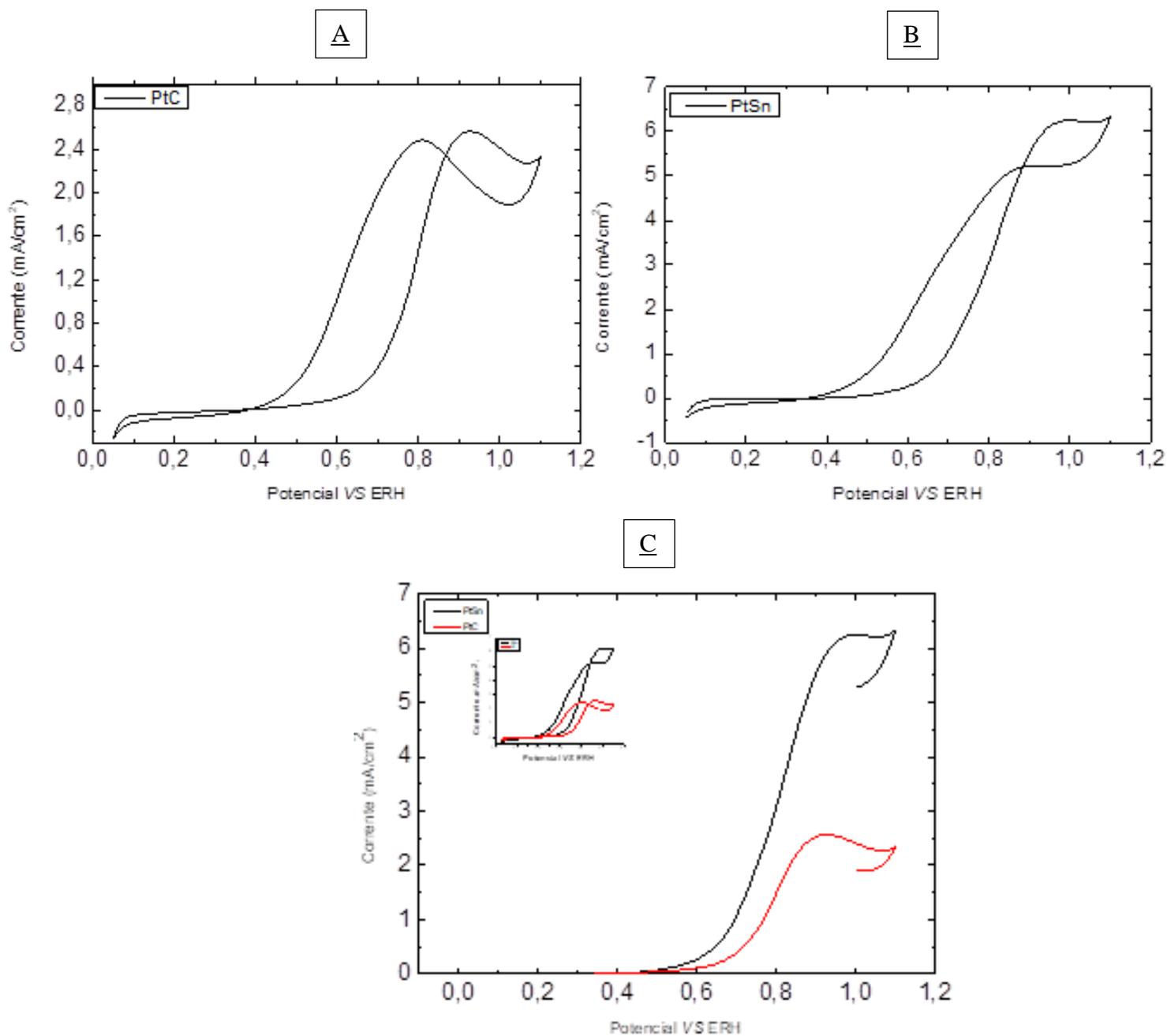
0,8 V vs. ERH na varredura anódica corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH. [6,7] Na varredura catódica, temos um potencial de pico (~0,7 a 0,8V) correspondente à redução dos óxidos formados, e diferentemente do processo de adsorção e dessorção de hidrogênio, este processo não é reversível, e pode ser denominado como processo quase-reversível, uma vez que os deslocamentos dos picos de máximo de corrente anódica e catódica são diferentes, porém as cargas de oxidação e redução da platina são idênticas. [33,62]

A principal evidência deste fato relatado é que repetidos voltamogramas cíclicos do eletrodo na região de potenciais de adsorção das espécies oxigenadas não alteram os perfis dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre a platina, indicando que a mesma se reduz totalmente ao final do acentuado pico catódico que ocorre ~0,7 a 0,8 V vs. ERH. Nessa região, platina e estanho competem pela interação com as espécies oxigenadas, fazendo com que esses picos fiquem mal definidos. Essa observação se sustenta, pois, a presença do segundo metal associado a Pt ajuda de forma sinérgica o catalisador a alcançar êxito na oxidação de álcoois, fornecendo-lhe OH⁻ em potenciais mais baixos que Pt pura e ajudando na quebra da ligação C-C de etanol e oxidando o CO_{ads} da superfície do catalisador a CO₂. [34,62]

5.2.3 Perfil eletroquímicos dos catalisadores Pt/C e PtSn/C na presença de Etanol

Na figura 11 tem-se as VCs dos eletrocatalisadores PtSn/C e Pt/C, na presença de etanol com concentração de 1 mol·L⁻¹. Em todos os testes, observou-se uma área sem variação de densidade de corrente, que varia de 0,05 a 0,5 V vs. ERH, nessa região não há picos, tanto na varredura anódica como na catódica. Essa região corresponde à área de bloqueio de hidrogênio, significando que a adsorção do etanol se inicia em regiões de potencial mais baixos (por volta de 0,05 V vs. ERH).

Figura 11. (a) Voltametria cíclica de Pt/C em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. b) Voltametria cíclica de PtSn em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e c) Voltametria cíclica de Pt/C em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ da PtSn e Pt/C velocidades de varreduras $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em todos os perfis a temperatura ambiente



A partir de um dado valor de potencial o processo de oxidação se inicia, verificado pelo aumento da densidade de corrente, até atingir um máximo, o qual é atribuído à eletro-oxidação do etanol a CO₂ e a espécies menos oxidadas, como acetaldeído e ácido acético. [7] Após alcançar a densidade de corrente de pico ocorre

uma queda de corrente devido à desativação da superfície catalítica, isso acontece porque algumas espécies que estão adsorvidas sobre a superfície do catalisador, óxidos de Pt e subprodutos da oxidação de etanol, em especial o CO, impedem que novas moléculas de etanol cheguem a camada catalítica dificultando sua oxidação. Na varredura catódica temos a redução desses óxidos e re-oxidação dessas espécies que estão adsorvidas e oxidação de novas moléculas de etanol sobre o catalisador, isso é justificado pela presença de correntes positivas, processos oxidativos. [16,35]

De modo geral, o catalisador de melhor desempenho se caracteriza pela antecipação do potencial de eletro-oxidação do etanol e elevada densidade de corrente. Nesse aspecto, é visível que o catalisador PtSn/C obteve melhor resposta. Alguns autores justificam essa contribuição benéfica do Sn para a superfície ativa da Pt através do efeito eletrônico e/ou mecanismo bifuncional. [36] Em eletrodos de platina, a adsorção de espécies oxigenadas ocorre somente em potenciais acima de 0,8 V e sua superfície é facilmente envenenada pela presença de CO, já em eletrocatalisadores binários na presença de Sn, a Pt atua na adsorção dissociativa do etanol e seus intermediários enquanto o Sn atua na formação de espécies oxigenadas em baixos potenciais com a finalidade de fornecer essas espécies a sítios vizinhos, aumentando os sítios ativos da Pt para a eletro-oxidação do CO, caracterizando o mecanismo bifuncional. [37]

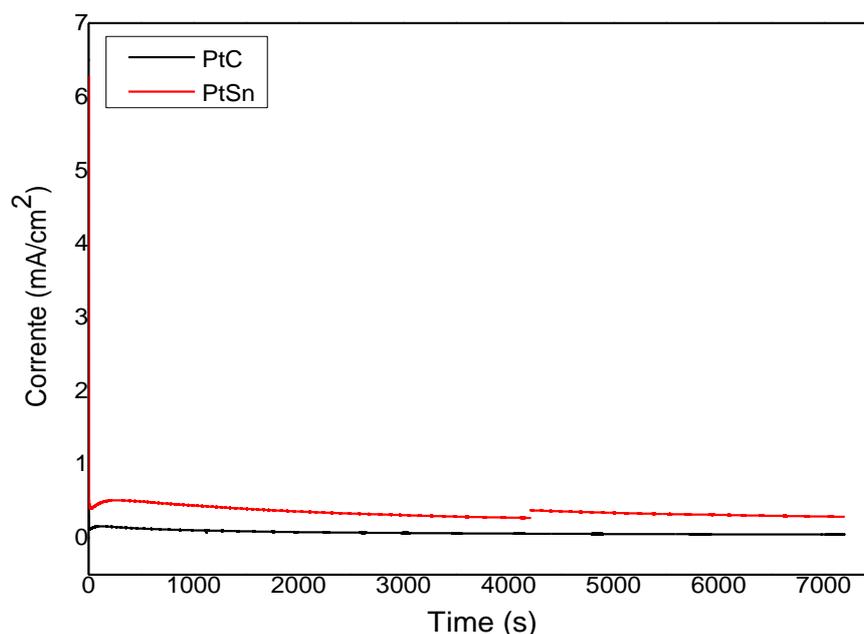
5.2.4 Cronoamperometria dos catalisadores de Pt/C e PtSn na presença de etanol

A análise de cronoamperometria é feita para avaliar a densidade de corrente gerada pelos catalisadores utilizados em um dado potencial fixado por determinado período de tempo, desconsiderando algumas condições que podem interferir nos resultados, como a mudança no campo elétrico do eletrodo. A avaliação da atividade e da estabilidade dos catalisadores na eletro-oxidação do etanol foram realizadas utilizando um potencial fixado a 0,6 V vs. ERH, e a corrente foi registrada em um período de 7200 segundos.

Verifica-se que nos primeiros segundos da cronoamperometria, ocorre uma redução brusca da densidade de corrente dos catalisadores Pt/C e PtSn, isso ocorre devido ao acúmulo de moléculas parcialmente oxidadas adsorvidas nos sítios reativos dos catalisadores, o que afeta sensivelmente o desempenho eletrocatalítico dos

catalisadores. Em seguida, há uma lenta diminuição nos valores de densidade de corrente até 7200 segundos, o que caracteriza um comportamento quase-estacionário (desempenho estável) para os eletrodos, conforme figura 12. [6]

Figura 12. Cronoamperograma de Pt/C e PtSn/C após a aplicação de potencial de 0,6 V; $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ etanol; $T = 25^\circ \text{ C}$.



PtSn/C apresentou maiores densidades de corrente ao longo da cronoamperometria, o que o torna bastante ativo para a oxidação de etanol. Os dados cronoamperométricos confirmaram os dados voltamétricos em especial a 0,6 V. Embora entre esses dois catalisadores metálicos o que teve melhor resposta catalítica foi PtSn/C, porém, ainda não é o ideal para a oxidação de pequenas moléculas orgânicas, pois o início de oxidação continua retardado e sua densidade de corrente permanece baixa. Baseado nos resultados obtidos partimos para a mistura física desse catalisador metálico e complexo de coordenação, com o objetivo de encontrar melhores respostas catalíticas frente à eletro-oxidação de etanol.

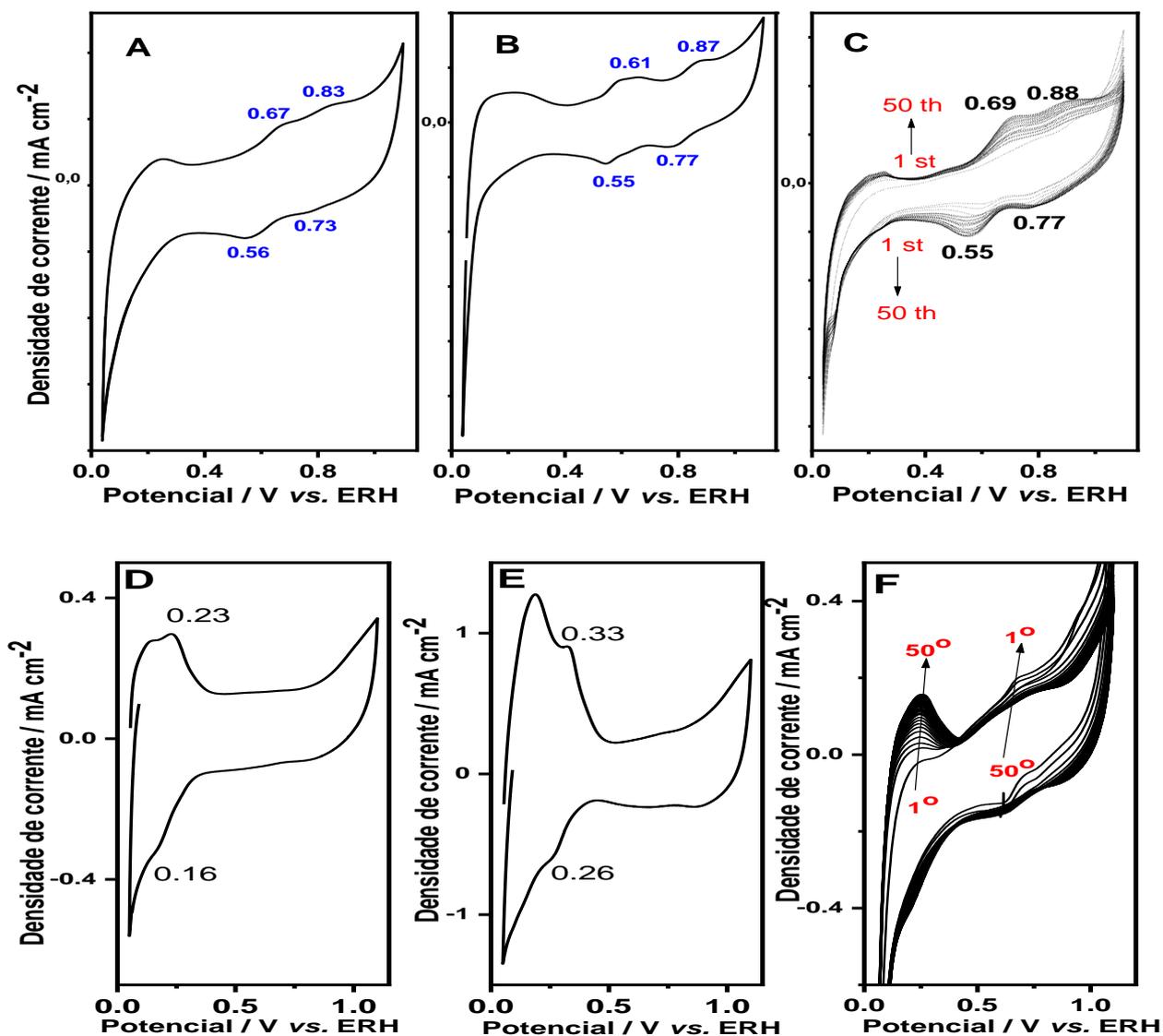
5.2.5 Perfil eletroquímicos dos catalisadores mistos PtSn/C:C1 e PtSn/C:C2

As Figuras 13a-f mostram os voltamogramas cíclicos em meio ácido ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) para os complexos $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}t\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$ (C1) e $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}c\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$ (C2) e os catalisadores PtSn/C:C1 e PtSn/C:C2 na razão mássica 6:1, bem como 50 voltamogramas cíclicos consecutivos, como mostrado nas Figuras 13c e 13f. O voltamograma cíclico para o eletrocatalisador 6:1 foi semelhante aos dos outros eletrodos modificados relatados neste estudo.

A janela voltamétrica sob investigação foi de 0,0 V a 1,1 V (dentro da qual a oxidação do etanol pode ser observada). Usando os dados das curvas voltamétricas (Fig. 13a), dois pares de processos de oxidação/redução reversíveis foram identificados em 0,67 / 0,56 V ($E_{1/2} = 0,62 \text{ V}$) e 0,83 / 0,73 V ($E_{1/2} = 0,78 \text{ V}$) *vs.* ERH e atribuídos a processos de ligante, ou seja, duas oxidações sucessivas de fenolato em radicais fenoxila, como foram relatadas para outros complexos do tipo salen semelhantes. [38–40] Estes processos reversíveis foram observados nos catalisadores mistos PtSn/C:C1 e PtSn/C:C2 (Figs. 13b e 13e, respectivamente) e após 50 voltamogramas cíclicos consecutivos (Figs. 13c e 13f).

Normalmente, esses processos são observados em potenciais mais elevados e são irreversíveis ou quase reversíveis para ligantes livres e protonados porque exibem uma ligação de hidrogênio intramolecular entre seus grupos imina e fenol, o que impede a oxidação (neste caso, a oxidação ocorre via desprotonação do grupo fenólico). Por fim, esses processos também podem ser devido à reação dos grupos radicais com as moléculas do solvente [38,39]. Vale destacar que a ciclagem (ou varreduras sucessivas) não resultou em um perfil diferente ao do início da varredura, o que caracteriza que não há sinal de remoção do complexo da superfície após 50 ciclos.

Figura 13. Voltamogramas cíclicos em meio ácido ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) na ausência de etanol de (a) $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}t\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$; (b) PtSn/C:C1 na razão mássica 6:1; (c) 50 voltamogramas cíclicos consecutivos para PtSn/C:C1 na razão mássica 6:1 (d) $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}c\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$; (e) PtSn/C:C2 na razão mássica 6:1; e (f) 50 voltamogramas cíclicos consecutivos para PtSn/C:C2 na razão mássica 6:1. Velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



5.3 Avaliação da razão mássica

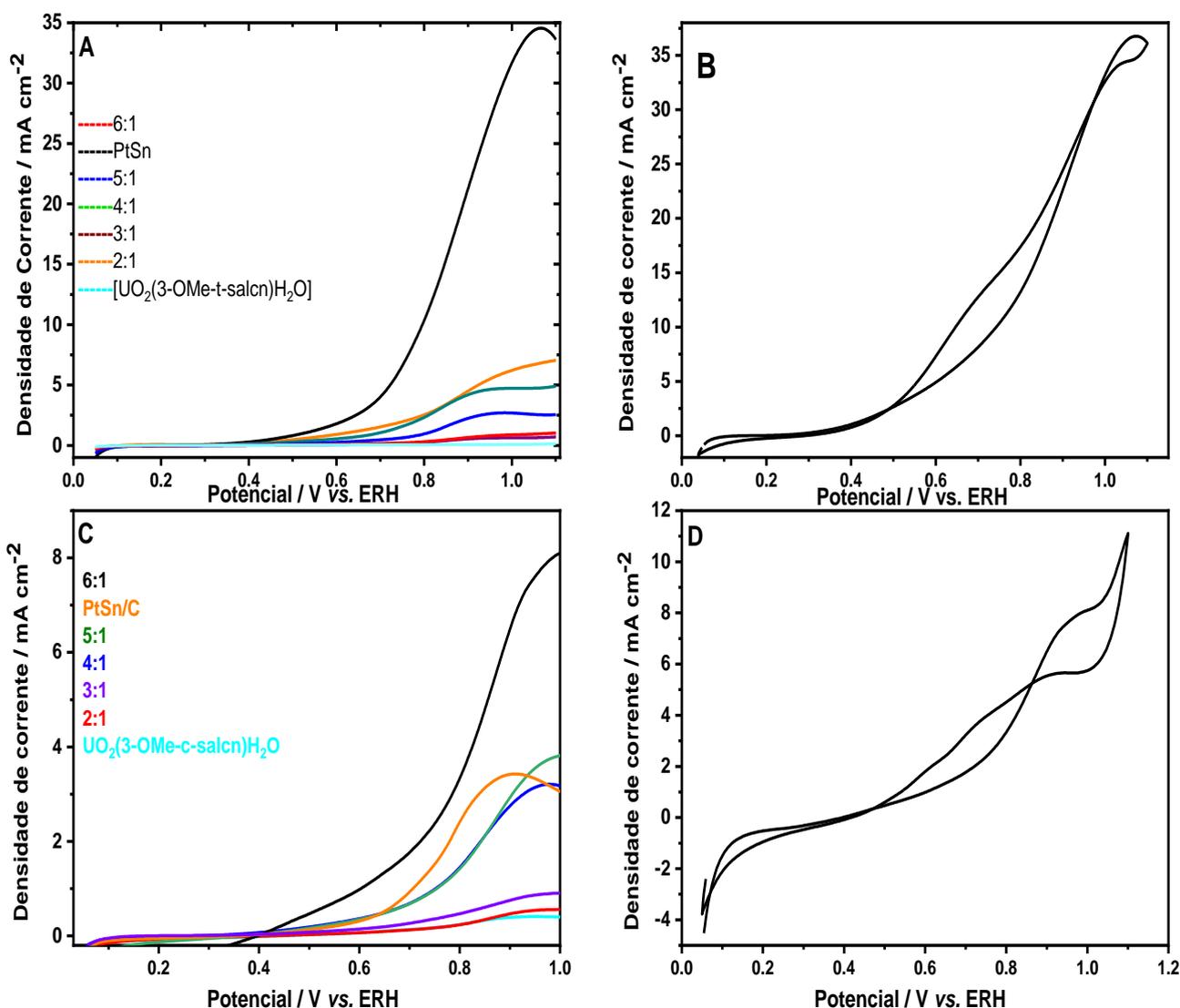
Com o intuito de verificarmos a atividade catalítica dos eletrodos modificados para a oxidação eletroquímica de etanol, analisamos os sistemas eletroquímicos contendo PtSn/C:C1 e PtSn/C:C2 bem como a mistura desses catalisadores em diferentes razões mássicas, como mostrado no Quadro 1 e nas Figuras 14 e 15

Quadro 1 - Catalisadores preparados

Catalisador	Razão mássica				
PtSn/C:C1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
PtSn/C:C2	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1

A eletro-oxidação do etanol apresenta dois máximos de corrente nas varreduras direta e reversa como mostrado na seção 4.2.3.

Figura 14. Varredura anódica de oxidação de etanol ($1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a 25°C , em meio ácido ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$) com: A) **C1** e C) **C2** em diferentes razões mássicas a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Voltamograma completo de oxidação de etanol para o catalisadores mistos na proporção de 6:1 PtSn/C: **C1** (B) e PtSn/C: **C2** (D).



Entre os catalisadores mistos, dentro da faixa de potencial adequada para operar as células a combustível de etanol direto (0,2-0,6 V), em ambos os casos a densidade de corrente para 6:1 foi maior do que aqueles para os outros eletrocatalisadores mistos sob investigação, em especial quando comparados a catalisador binário PtSn/C. A densidade de corrente de pico para PtSn/C: **C1** 6:1 (Fig. 14a) foi $32,93 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e para PtSn/C: **C2** 6:1 (Fig. 14a) foi $8,08 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o que resultou em aumento no valor da corrente de $\sim 4,8$ vezes e $\sim 2,3$ vezes em relação a PtSn/C, respectivamente.

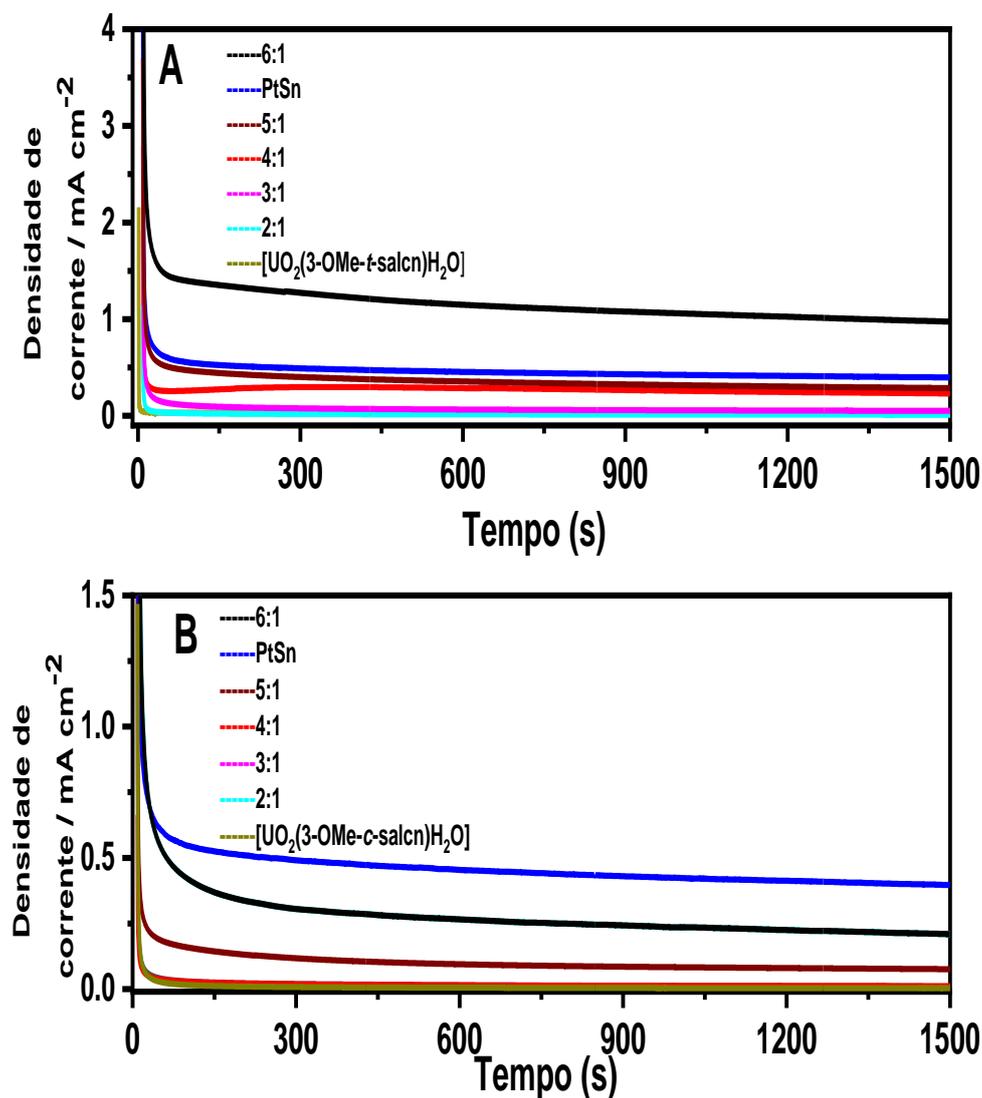
A primeira indicação da eletro-oxidação do etanol pode ser observada em a partir de 0,32 V (varredura direta), com potencial de pico na faixa de 1,0-1,1 V para ambos os eletrocatalisadores, esse pico é atribuído à eletro-oxidação do etanol a CO₂ e oxidação de espécies recém-adsorvidas e menos oxidadas derivadas da adsorção de etanol, como acetaldeído e ácido acético.

Por outro lado, a densidade de corrente na varredura catódica diminui para 8,03 mA·cm⁻², apresentando um pico em 0,93 V, atribuído à remoção de espécies carbonáceas que não foram totalmente oxidadas na varredura direta. Para o catalisador misto PtSn/C:C2 6:1 a densidade de corrente de pico de oxidação é ~ 2,3 vezes a do PtSn/C, o que resulta em uma cinética de reação mais favorável para a oxidação do álcool.

De modo geral os eletrocatalisadores mistos na proporção 6:1 apresentaram os melhores desempenhos catalíticos. É possível inferir que a melhor contribuição para um desempenho superior frente à eletro-oxidação de etanol em comparação a PtSn/C se deu na adição de pequena quantidade de complexo, ~ 14,3% da massa do eletrocatalisador.

Experimentos de cronoamperometria (Fig. 15) foram realizados para melhor avaliar a corrente gerada durante a reação de eletro-oxidação do etanol. Esses testes foram conduzidos em 0,5 mol·L⁻¹ de H₂SO₄ + 1,0 mol·L⁻¹ de etanol em potencial fixo a 0,6 V vs. ERH.

Figura 15. Cronoamperogramas após a aplicação de potencial de 0,6 V para PtSn/C:C1 e PtSn/C:C2; A) C1 e B) C2 em diferentes proporções de massa; $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ etanol; $T = 25^\circ \text{ C}$.



A queda inicial na densidade de corrente (mais pronunciada para os eletrodos mistos) foi devido ao acúmulo de espécies adsorvidas na superfície do eletrocatalisador no potencial aplicado (0,6 V), o que dificultou a reação de oxidação do etanol. A densidade de corrente caiu na seguinte ordem decrescente para PtSn/C:C1: PtSn/C:C1(6:1) > PtSn/C > PtSn/C:C1(5:1) > PtSn/C:C1(4:1) > PtSn/C:C1(3:1) > PtSn/C:C1(2:1) > C1. Para PtSn/C:C2 (6:1), observou-se que nos primeiros segundos o desempenho catalítico era semelhante ao catalisador PtSn/C, mas ao passar do tempo o desempenho do eletrocatalisador metálico foi melhor, resultando na seguinte ordem decrescente após 1500 s: PtSn/C:C2(6:1) > PtSn/C > PtSn/C:C2(5:1) > PtSn/C:C2(4:1) > PtSn/C:C2(3:1) > PtSn/C:C2(2:1) > C2.

5.4 Efeito da velocidade de varredura de potencial

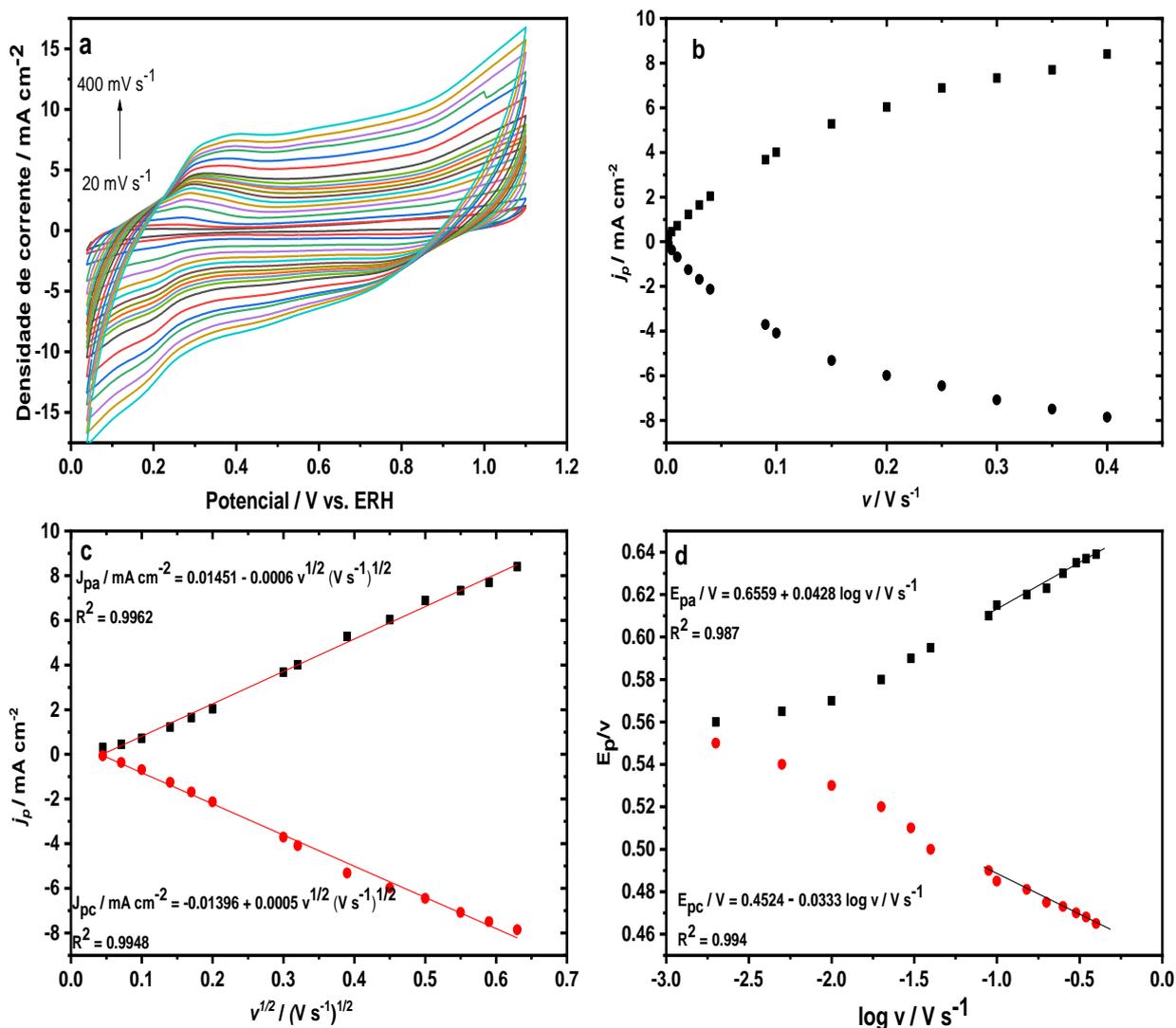
5.4.1 PtSn/C:C1 na ausência de etanol

O efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do catalisador PtSn/C:Complexo de Uranila 6:1 foi investigado via voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura de 0,01 a 0,45 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e são apresentados na Fig. 16 (PtSn/C:C1).

O pico de densidade de corrente anódico (J_{pa}) aumentou diretamente com a velocidade de varredura. O gráfico de j_{pa}/j_{pc} vs. velocidade de varredura (v) não apresentou uma boa correlação linear (Fig. 16b). Por outro lado, j_{pa}/j_{pc} vs. $v^{1/2}$ mostrou correlação linear como mostrado nas equações da reta: $J_{pa} / \text{mA cm}^{-2} = 0.01451 - 0.0006 v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$ com $R^2 = 0,9962$ e $J_{pc}/\text{mA cm}^{-2} = -0.01396 + 0.0005 v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$ com $R^2 = 0,9948$ (Fig. 16c). Isso sugere um processo eletroquímico de difusão controlada para o catalisador, indicando relativamente uma redução ou dificuldade na difusão de íons H^+ na superfície do eletrodo.

O aumento linear na densidade de corrente de pico (anódica e catódica) com a raiz quadrada da taxa de varredura indica que a etapa de determinação do processo eletroquímico é governada pela difusão de íons H^+ para o eletrodo na região do hidrogênio. O aumento da taxa de varredura altera a reversibilidade do sistema e por sua vez promove maior fluxo de corrente, o que resulta em aumento da resistência à transferência de elétrons, forçando o deslocamento dos picos de densidade de corrente em direção a potenciais mais elevados. Este aumento na resistência está diretamente relacionado à difusão dos íons em solução, gerando uma redução ou dificuldade no transporte dos íons para a superfície catalítica em alta taxa de varredura. [41]

Figura 16. (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo 6:1 PtSn/C:C1 em solução $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em diferentes velocidades de varredura (0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2, 0,250, 0,3, 0,35 e $0,4 \text{ V s}^{-1}$); (b) Densidade de corrente de pico vs. taxa de varredura; c) Densidade de corrente de pico vs. raiz quadrada da taxa de varredura; e (d) Potenciais de pico vs. o logaritmo da velocidade de varredura.



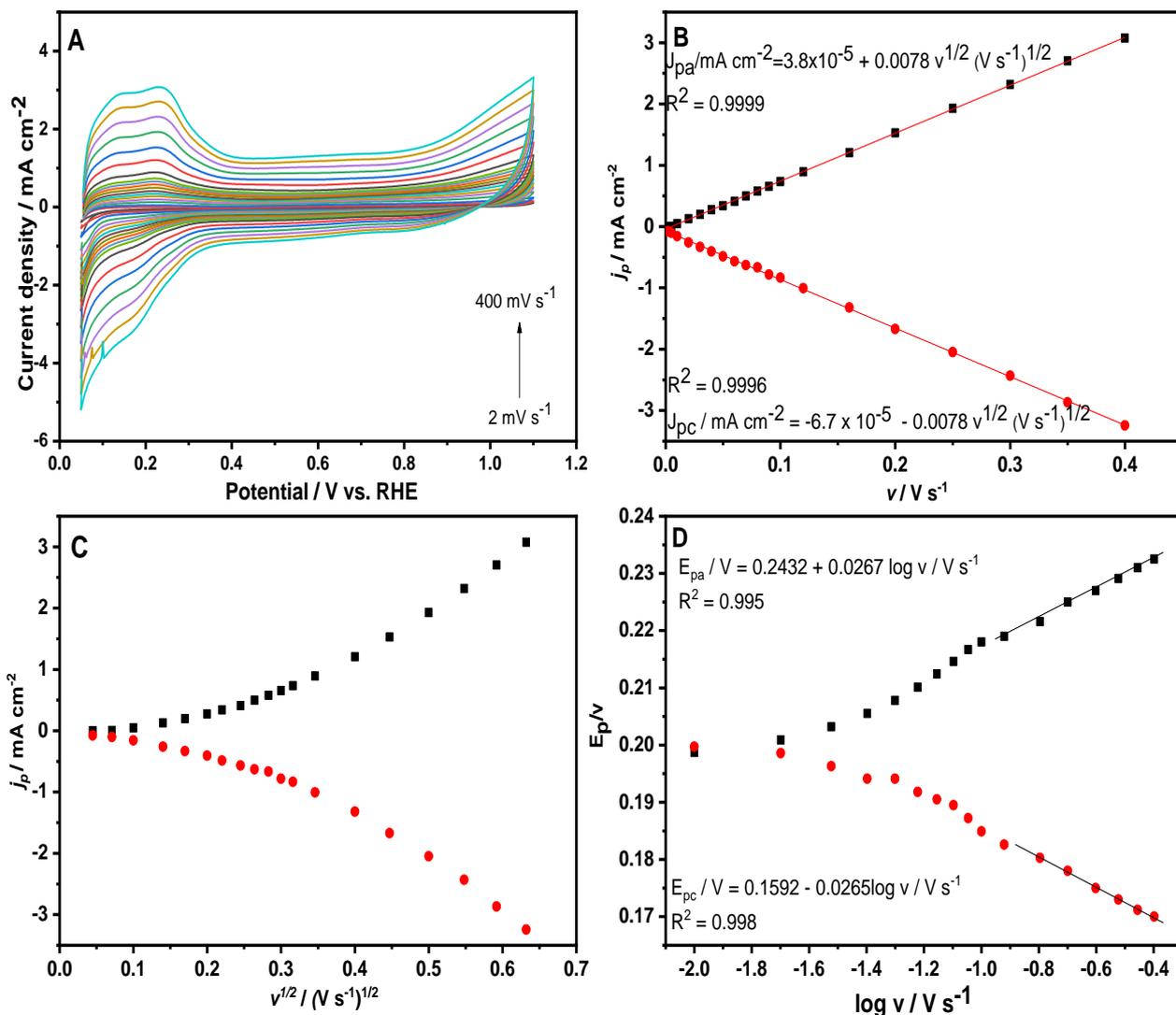
Como mostrado na Figura 16d, em maiores velocidades de varredura ($v > 0.2 \text{ V s}^{-1}$), o potencial de pico E_p é proporcional ao $\log v$ devido à limitação cinética, como previsto pela teoria de Laviron. [42] O coeficiente de transferência eletrônico (α) está relacionado à simetria da barreira de energia da reação redox. Quando a separação entre os potenciais de pico $\Delta E_p > 200/n \text{ mV}$, o gráfico $E_p = f(\log v)$ origina duas retas, com inclinação igual a $-2.3RT/anF$ e $2.3RT/(1 - \alpha)nF$ para os picos catódicos e anódicos, respectivamente, onde R é a constante do gás ideal, F a constante de Faraday, e n o

número de elétrons envolvido nos processos redox. Nesse trabalho os valores encontrados para a inclinação de E_p vs. $\log v$ foram $-0,0333$ e $0,0428$ para os picos catódicos e anódicos, respectivamente e α igual a $0,60$.

5.4.2 PtSn/C:C2 na ausência de etanol

O efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do catalisador PtSn/C:C1 6:1 foi investigado via voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura de $0,01$ a $0,45 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Fig. 17a). O pico de densidade de corrente anódico (J_{pa}) aumentou diretamente com a velocidade de varredura. Ao contrário do observado no catalisador contendo o complexo **C1**, aqui o gráfico de j_{pa}/j_{pc} vs. velocidade de varredura (v) apresentou uma boa correlação linear (Fig. 17b), originando as equações $J_{pa} / \text{mA cm}^{-2} = 0,000038 + 0,0078 v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$ com $R^2 = 0,9999$ e $J_{pc}/\text{mA cm}^{-2} = -0,000067 - 0,0078 v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$ com $R^2 = 0,9998$. Por fim, j_{pa}/j_{pc} vs. $v^{1/2}$ não mostrou correlação linear, como observado na Figura 17c. Isso sugere que o processo eletroquímico redox é controlado por adsorção.

Figura 17. (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo 6:1 PtSn/C:C2 em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em diferentes velocidades de varredura (0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2, 0,250, 0,3, 0,35 e $0,4 \text{ V s}^{-1}$); (b) Densidade de corrente de pico vs. taxa de varredura; c) Densidade de corrente de pico vs. raiz quadrada da taxa de varredura; e (d) Potenciais de pico vs. o logaritmo da velocidade de varredura.



Como mostrado na Figura 17d, em maiores velocidades de varredura ($v > 0.2 \text{ V s}^{-1}$), o potencial de pico E_p é proporcional ao $\log v$ devido a limitação cinética, como previsto pela teoria de Laviron. [42] Os valores encontrados para a inclinação de E_p vs. $\log v$ foram $-0,0265$ e $0,0267$ para os picos catódicos e anódicos.

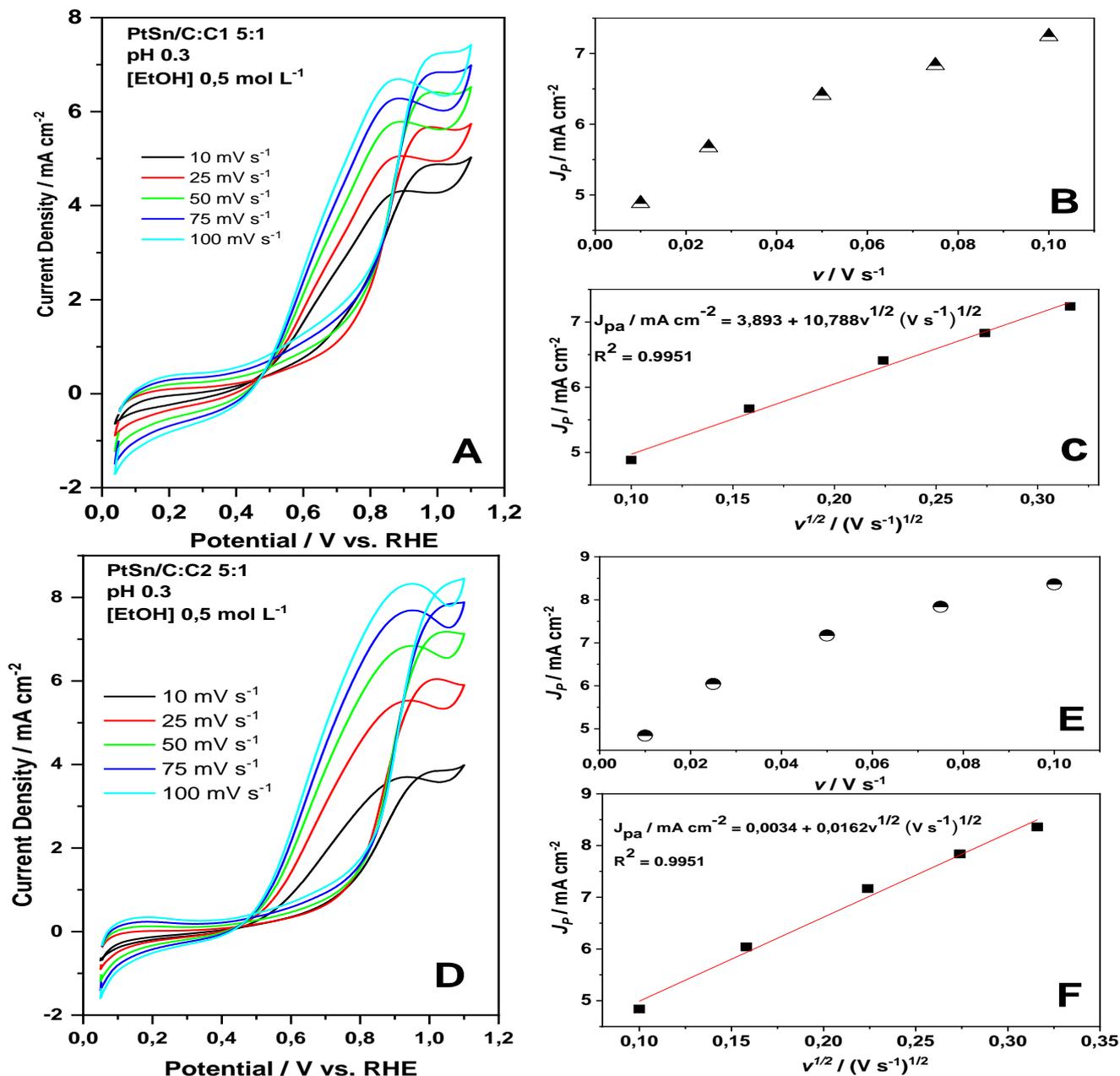
5.4.3 PtSn/C:C1 e PtSn/C:C2 na presença de etanol

O efeito da velocidade de varredura ($0,01$ a $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) na oxidação eletroquímica na presença de etanol foi investigado no intervalo de potencial de $0,05$ a $1,1 \text{ V}$ em solução $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de etanol (Figura 18a).

A velocidade de varredura do experimento controla a rapidez com que o potencial aplicado é analisado, ou seja, maiores valores de velocidades de varredura levam a uma diminuição no tamanho da camada de difusão como consequência, as densidades de corrente de pico J_{pa} e J_{pc} aumentam em função do aumento da velocidade de varredura.

O gráfico J_{pa}/J_{pc} vs velocidades de varredura (v) não apresentou relação linear (Fig. 18b). Para processos de transferência de elétrons eletroquimicamente reversíveis envolvendo espécies redox de difusão livre, a densidade de corrente de pico da oxidação e re-oxidação do etanol (J_{pa} , J_{pc}) aumenta linearmente com a raiz quadrada da taxa de varredura v ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), conforme mostrado nas Fig. 18c e 18f.

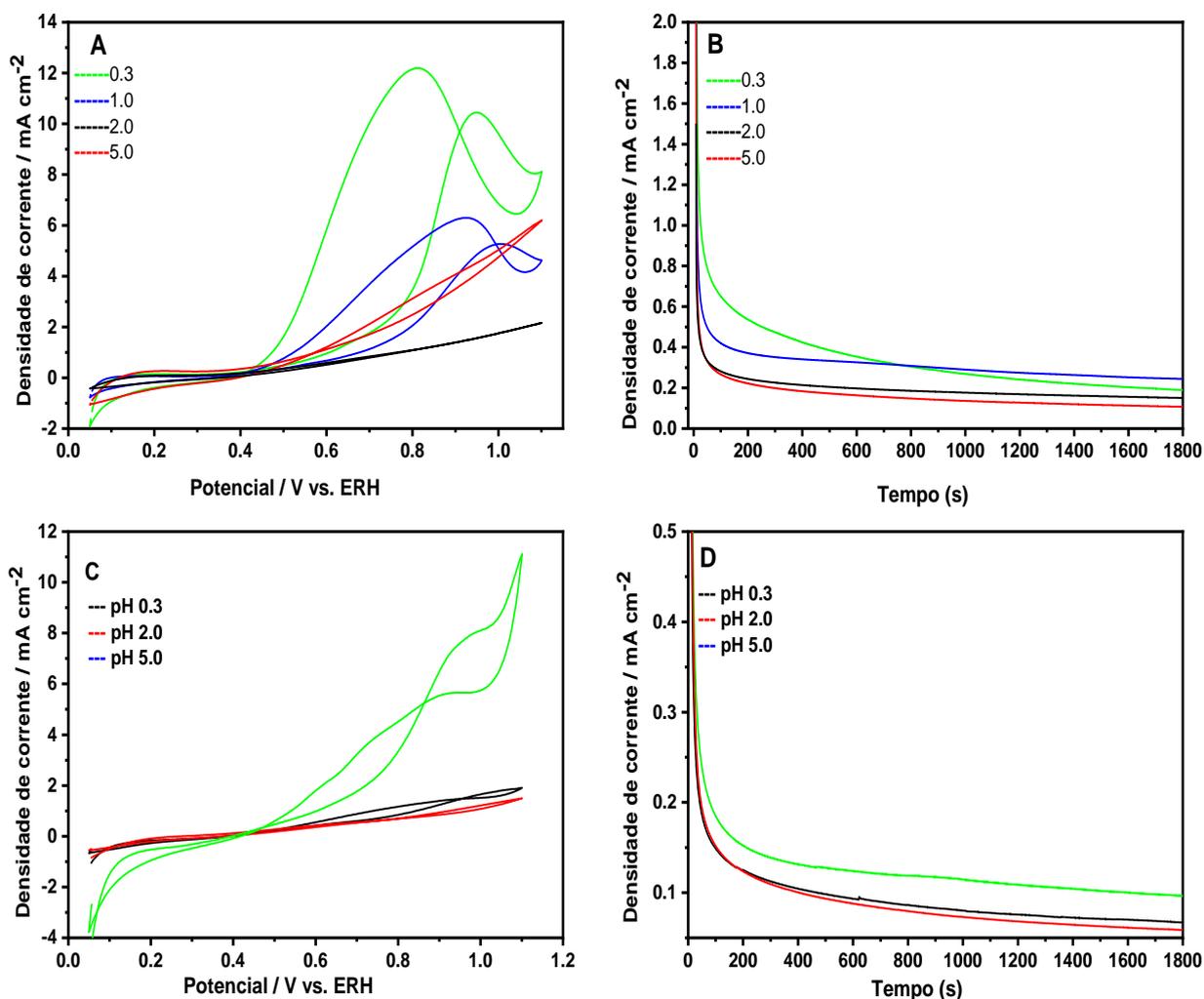
Figura 18. PtSn/C:C1 (5:1) (a) Voltametria cíclica em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ nas velocidades de varreduras ($0,01, 0,025, 0,05, 0,075$ e $0,10 \text{ V s}^{-1}$); (b) Densidade de pico de corrente vs velocidade de varredura; (c) Densidade de pico de corrente vs $v^{1/2}$; PtSn/C:C2 (5:1) (d) Voltametria cíclica em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ nas velocidades de varreduras ($0,01, 0,025, 0,05, 0,075$ e $0,10 \text{ V s}^{-1}$); (e) Densidade de pico de corrente vs velocidade de varredura; (f) Densidade de pico de corrente vs $v^{1/2}$.



5.5 Efeito do pH na ROE

A Figura 19 mostra a dependência da corrente de pico do EOR na concentração de etanol de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ por meio de VCs e cronoamperometria para os catalisadores 6:1 PtSn/C:C1 e PtSn/C:C2 em diferentes pHs.

Figura 19. **PtSn/C:C1** - a) Voltametria cíclica em diferentes pHs na presença de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de etanol na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; e b) Cronoamperometria após aplicar o potencial de $0,6 \text{ V}$ (lado esquerdo); **PtSn/C:C2** - c) Voltametria cíclica em diferentes pHs na presença de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de etanol na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; e d) Cronoamperometria após aplicar o potencial de $0,6 \text{ V}$ (lado direito).



Os voltamogramas para a oxidação eletrocatalítica do etanol em diferentes valores de pH mostram antecipação no potencial de oxidação do álcool e maiores densidades de corrente associadas à estabilidade dos radicais fenoxila. O comportamento do sistema catalítico em diferentes valores de pH indica que a eficiência máxima é alcançada em pH 0,3, diminuindo conforme o pH aumenta e atingindo a eficiência mínima em pH 5,0. Este resultado foi evidenciado por cronoamperometria em diferentes concentrações (Fig. 19b).

5.6 Efeito da concentração de etanol

A oxidação eletrocatalítica do etanol catalisada por PtSn/C:C1 6:1 e PtSn/C:C2 6:1 também foi investigada via voltametria cíclica e cronoamperometria em diferentes concentrações de etanol (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mol·L⁻¹), conforme mostrado nas Figuras 20 e 21. Em ambos os casos, os resultados indicam que o pico da EOR aumenta com o aumento da concentração de etanol.

Figura 20. a) VC na direção anódica para PtSn/C:C1 (6:1) em diferentes concentrações de etanol (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, e 1.0 mol·L⁻¹) em 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄. b) Pico máximo de densidade de corrente de oxidação em função da concentração de etanol. Velocidade de varredura de 0,01V s⁻¹ c) PtSn/C:C1 (6:1) em diferentes concentrações de etanol (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, e 1.0 mol·L⁻¹) em 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄

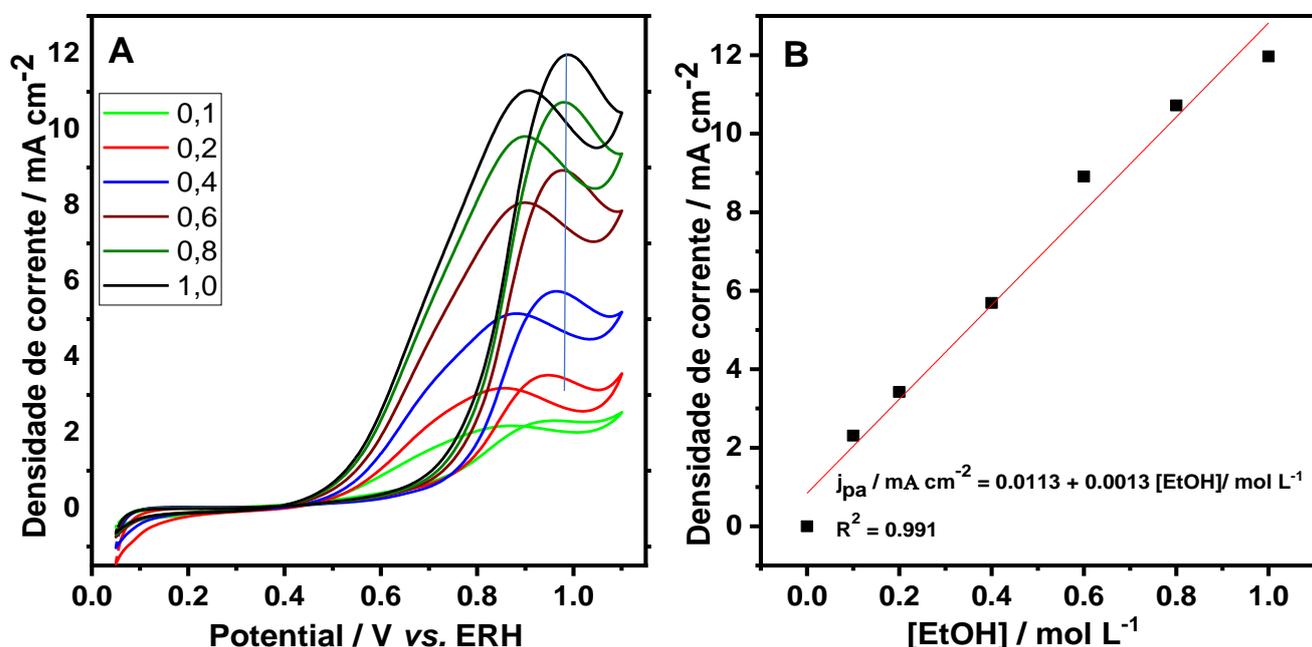
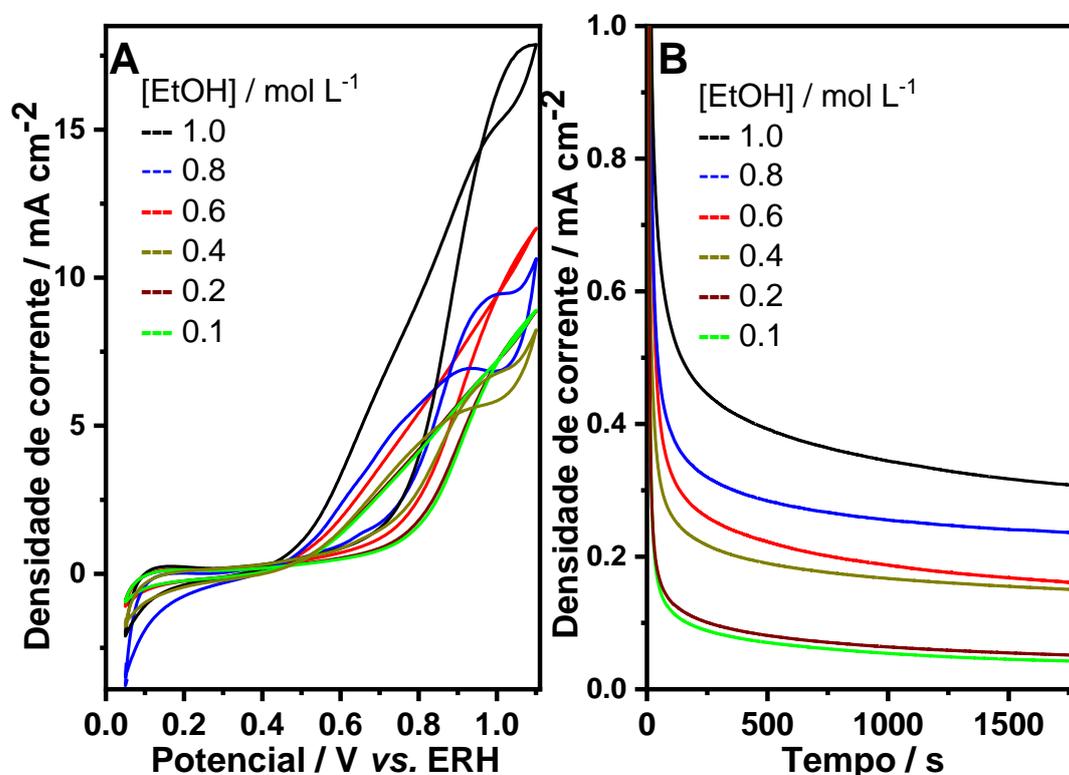


Figura 21. a) VC na direção anódica para PtSn/C:C2 (6:1) em diferentes concentrações de etanol (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, e 1.0 mol•L⁻¹) em 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e velocidade de varredura de 0,01V s⁻¹. b) Cronoamperometria em diferentes concentrações de etanol.



A Figura 21b mostra uma correlação linear entre a corrente catalítica EOR e a concentração de etanol na faixa de 0-1,0 mol•L⁻¹, indicando que a densidade de corrente de pico depende da concentração de etanol. O aumento da densidade de corrente em função do aumento da concentração do álcool se justifica pelo efeito do transporte mais rápido do etanol para regiões próximas da superfície do catalisador, o que resulta em uma diminuição do efeito do transporte de massa no desempenho da voltametria cíclica. [43] Observou-se na figura 18b que a melhor concentração de etanol é 1,0 mol•L⁻¹ na proporção de massa/massa do catalisador metálico/complexo em 6:1 na solução eletrolítica de 0,5 mol•L⁻¹ de H₂SO₄.

CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

Este estudo investiga o uso de dois complexos inéditos de uranila contendo ligante de base Schiff 3-OMe-*t*-salcn (*trans-N*, N'-bis(3-metoxisalicilideno)-1,2-ciclohexanodiamina) e 3-OMe-*c*-salcn (*cis-N*, N'-bis(3-metoxisalicilideno)-1,2-ciclohexanodiamina) como cocatalisador para o processo eletrocatalítico de oxidação do etanol. Os compostos de coordenação sintetizados [UO₂(3-OMe-*t*-salcn)H₂O] – **C1** e [UO₂(3-OMe-*c*-salcn)H₂O] – **C2** exibiram baixo desempenho catalítico, mas quando associado a catalisadores nanoparticulados PtSn/C, produziram resultados satisfatórios. PtSn/C:**C1** e PtSn/C:**C2** em diferentes proporções mássicas foram usadas para preparar eletrodos modificados, cujo comportamentos eletroquímico e eletrocatalítico na reação de oxidação do etanol foram investigados em meio ácido (0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄). Resultados preliminares indicam que PtSn/C:**C1** na proporção 6:1 melhorou a atividade catalítica da reação de eletro-oxidação de etanol em comparação com os outros catalisadores, assim, possui potencial para uso em eletrodos anódicos de células de combustível de etanol direto (DEFCs).

7. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos (PPGCTRA – UFAM). Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM. Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico – CNPq.

8. REFERÊNCIAS

- [1] P.J.S. Maia, I. de Aguiar, M. dos Santos Velloso, D. Zhang, E.R. dos Santos, J.R. de Oliveira, J.C. Junqueira, M. Selke, R.M. Carlos, Singlet oxygen production by a polypyridine ruthenium (II) complex with a perylene monoimide derivative: A strategy for photodynamic inactivation of *Candida albicans*, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 353 (2018) 536–545. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.12.020.

- [2] E.M. Barbosa, I.S. Costa, P.H.S. de Oliveira, E.B. dos Santos, A.M.B. Silva, P.J.S. Maia, E.A. Souza, Perylene Derivative Complexes as Cocatalyst for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol, *Rev. Virtual Quim.* 12 (2020) 1653–1661. doi:10.21577/1984-6835.20200122.
- [3] Micaeli Caldas Gloria; Elson Almeida de Souza; Paulo José Sousa Maia. Estudo da reação de eletro-oxidação de glicerol em meio alcalino, in: *Estud. Transdiscipl. Nas Eng., Ponta Grossa, PR, 2019: pp. 151–167.* doi:10.22533/at.ed.55219300517.
- [4] P.J.S. Maia, E.M. Barbosa, M.L. Vega, H.N. da Cunha, E.A. de Souza, F.A. de Freitas, Synthesis and characterization of a perylene derivative and its application as catalyst for ethanol electro-oxidation, *Chem. Pap.* 72 (2018) 1021–1030. doi:10.1007/s11696-017-0344-z.
- [5] P.J.S. Maia, J.F. Cruz, F.A. de Freitas, S. de Fátima Freire dos Santos, E.A. de Souza, Photophysical properties of a perylene derivative for use as catalyst in ethanol electrooxidation, *Res. Chem. Intermed.* 45 (2019) 5451–5472. doi:10.1007/s11164-019-03911-3.
- [6] L.C. Silva-Junior, G. Maia, R.R. Passos, E.A. De Souza, G.A. Camara, M.J. Giz, Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO₂ during ethanol electrooxidation, *Electrochim. Acta.* 112 (2013) 612–619. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.030.
- [7] E.A. de Souza, M.J. Giz, G.A. Camara, E. Antolini, R.R. Passos, Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts, *Electrochim. Acta.* 147 (2014) 483–489. doi:10.1016/j.electacta.2014.09.141.
- [8] A. Amorim, L.S. Parreira, Electrocatalysts Prepared by the Polymeric Precursor Method, 28 (2017) 1091–1097.
- [9] X. Yang, X. Liu, X. Meng, X. Wang, G. Li, C. Shu, L. Jiang, C. Wang, Self-assembly of highly dispersed Pt and PtRu nanoparticles on perylene diimide derivatives functionalized carbon nanotubes as enhanced catalysts for methanol electro-oxidation, *J. Power Sources.* 240 (2013) 536–543. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.084.
- [10] E.A. Monyoncho, S. Ntais, F. Soares, T.K. Woo, E.A. Baranova, Synergetic

- effect of palladium-ruthenium nanostructures for ethanol electrooxidation in alkaline media, *J. Power Sources*. 287 (2015) 139–149. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.186.
- [11] F. Lyu, M. Cao, A. Mahsud, Q. Zhang, Interfacial Engineering of Noble Metals for Electrocatalytic Methanol and Ethanol Oxidation, *J. Mater. Chem. A*. (2020). doi:10.1039/d0ta03199b.
- [12] J. Liu, C. Fan, X. Xie, L. Jiang, Recent Progress on Photo-Promoted Alcohol Electrooxidation for Fuel Cells, *Energy Technol.* 9 (2021). doi:10.1002/ente.202000842.
- [13] M.F. Fan, H.M. Wang, L.J. Nan, A.J. Wang, X. Luo, P.X. Yuan, J.J. Feng, The mimetic assembly of cobalt prot-porphyrin with cyclodextrin dimer and its application for H₂O₂ detection, *Anal. Chim. Acta.* 1097 (2020) 78–84. doi:10.1016/j.aca.2019.11.002.
- [14] J.R. Miecznikowski, W. Lo, M.A. Lynn, S. Jain, L.C. Keilich, N.F. Kloczko, B.E. O'Loughlin, A.P. Dimarzio, K.M. Foley, G.P. Lisi, D.J. Kwiecien, E.E. Butrick, E. Powers, R. Al-Abbasee, Syntheses, characterization, density functional theory calculations, and activity of tridentate SNS zinc pincer complexes based on bis-imidazole or bis-triazole precursors, *Inorganica Chim. Acta.* 387 (2012) 25–36. doi:10.1016/j.ica.2011.12.047.
- [15] J.R. Miecznikowski, W. Lo, M.A. Lynn, B.E. O'Loughlin, A.P. Dimarzio, A.M. Martinez, L. Lampe, K.M. Foley, L.C. Keilich, G.P. Lisi, D.J. Kwiecien, C.M. Pires, W.J. Kelly, N.F. Kloczko, K.N. Morio, Syntheses, characterization, density functional theory calculations, and activity of tridentate SNS zinc pincer complexes, *Inorganica Chim. Acta.* 376 (2011) 515–524. doi:10.1016/j.ica.2011.07.021.
- [16] P.. Maia, B. Medeiros, ElMaria, L. Vega, H. Nunes, F.A. de Freitas, Synthesis and characterization of a perylene derivative and its application as catalyst for ethanol electro - oxidation, *Chem. Pap.* (2017). doi:10.1007/s11696-017-0344-z.
- [17] E.M. Barbosa, K.S. Souza, P.H.S. de Oliveira, Í.S. Costa, I.V. de França, L. dos Santos Mello, E.R. Dockal, J. da Cruz, E.A. Souza, P.J.S. Maia, Uranyl Salen-Type Complex as Co-catalyst for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol,

- Electrocatalysis. (2021). doi:10.1007/s12678-021-00697-0.
- [18] International Trade Administration, Brazil - Country Commercial Guide, (2021). <https://www.trade.gov/knowledge-product/brazil-energy>.
- [19] Economy & Energy, Hydrogen and Fuel Cells, Ministério Da Ciência e Tecnol. (2008). <https://ecen.com/eee66/eee66e/Hydrogen and Fuel Cells.htm> (accessed October 11, 2021).
- [20] U.S. Department of Energy and the U.S. Environmental Protection Agency, Benefits and Challenges, (n.d.). doi:https://www.fueleconomy.gov/feg/fcv_benefits.shtml.
- [21] N.A. Baharuddin, W.N.A. Wan Yusoff, A.J. Abd Aziz, N.N. Mohd Tahir, Hydrogen fuel cells for sustainable energy: Development and progress in selected developed countries, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 1078 (2021) 012011. doi:10.1088/1757-899x/1078/1/012011.
- [22] V.C. Fernandes, E.F. Da Cunha, R.N. Bonifácio, M.A. Dresch, G. Doubek, E.I. Santiago, M. Linardi, Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC, Quim. Nova. 35 (2012) 775–779. doi:10.1590/S0100-40422012000400023.
- [23] P. Chandran, A. Ghosh, S. Ramaprabhu, High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell, Sci. Rep. 8 (2018) 1–11. doi:10.1038/s41598-018-22001-9.
- [24] M. Ghavidel, E. Easton, Improving the Ethanol Oxidation Activity of Pt-Mn Alloys through the Use of Additives during Deposition, Catalysts. 5 (2015) 1016–1033. doi:10.3390/catal5031016.
- [25] S. Gentil, J.K. Molloy, M. Carrière, A. Hobballah, A. Dutta, S. Cosnier, W.J. Shaw, G. Gellon, C. Belle, V. Artero, F. Thomas, A. Le Goff, A Nanotube-Supported Dicopper Complex Enhances Pt-free Molecular H₂/Air Fuel Cells, Joule. 3 (2019) 2020–2029. doi:10.1016/j.joule.2019.07.001.
- [26] Méndez, E.; Rodríguez, J. L.; Arévalo, M. C.; Pastor, E. Comparative study of

- ethanol and acetaldehyde reactivities on rhodium electrodes in acidic media. *Langmuir*, v. 18, p. 763-772, 2002.
- [27] Pacheco, W. F.;* Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Rev. Virtual Quim.* 2013, 5 (4), 516-537. Data de publicação na Web: 12 de agosto de 2013
- [28] Gonzalez, E. R.; Ticianelli, E. A.; Pinheiro, A. L. N.; Perez, J. Processo de obtenção de catalisadores de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido. Patente Bras., 1997, INPI-SP nº 00321.
- [29] Oxford Martin School, Annual change in fossil fuel consumption, (2019). <https://ourworldindata.org/grapher/annual-change-fossil-fuels> (accessed October 11, 2021).
- [30] Companhia Nacional de Abastecimento, Brasil alcança a maior produção de etanol da história, (2020). <https://www.gov.br/pt-br/noticias/agricultura-e-pecuaria/2020/04/brasil-alcanca-a-maior-producao-de-etanol-da-historia> (accessed October 11, 2021).
- [31] Y. Zheng, X. Wan, X. Cheng, K. Cheng, Z. Liu, Z. Dai, Advanced catalytic materials for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cells, *Catalysts*. 10 (2020). doi:10.3390/catal10020166.
- [32] Z. Zakaria, S.K. Kamarudin, S.N. Timmiati, Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview, *Appl. Energy*. 163 (2016) 334–342. doi:10.1016/j.apenergy.2015.10.124.
- [33] G.A. Camara, T. Iwasita, Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, *J. Electroanal. Chem.* 578 (2005) 315–321. doi:10.1016/j.jelechem.2005.01.013.
- [34] M. Correia, A.M. Moghieb, S. Goforth, L. McElwee-White, Electrochemical Oxidation of Ethanol Using Heterobimetallic Complexes as an Approach to DEFC Catalysts, 19 (2009) 13–21. doi:10.1149/1.3271357.
- [35] Z. Dursun, Ş. Ulubay Karabiberoğlu, B. Gelmez, A. Başaran, Electrocatalytic oxidation of Ethanol on various metal ad-layer modified Au(111) electrodes in alkaline solution, *Turkish J. Chem.* 35 (2011) 349–359. doi:10.3906/kim-1007-

777.

- [36] Valderi Pacheco dos Santos e Germano Tremiliosi Filho. 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), *Quim. Nova*. 24 (2001) 856. doi:10.11164/jjsps.37.2_340_3.
- [37] M. Li, W.P. Zhou, N.S. Marinkovic, K. Sasaki, R.R. Adzic, The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂, *Electrochim. Acta*. 104 (2013) 454–461. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.046.
- [38] E.A. Baranova, M.A. Padilla, B. Halevi, T. Amir, K. Artyushkova, P. Atanassov, Electrooxidation of ethanol on PtSn nanoparticles in alkaline solution: Correlation between structure and catalytic properties, *Electrochim. Acta*. 80 (2012) 377–382. doi:10.1016/j.electacta.2012.07.030.
- [39] E. Antolini, E.R. Gonzalez, Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium, *Catal. Today*. 160 (2011) 28–38. doi:10.1016/j.cattod.2010.07.018.
- [40] X. Ren, Q. Lv, L. Liu, B. Liu, Y. Wang, A. Liu, G. Wu, Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells, *Sustain. Energy Fuels*. 4 (2019) 15–30. doi:10.1039/c9se00460b.
- [41] K. Takao, Y. Ikeda, Structural characterization and reactivity of UO₂(salophen)L and [UO₂(salophen)]₂: Dimerization of UO₂(salophen) fragments in noncoordinating solvents (salophen = N,N'-disalicylidene-o-phenylenediamine, L = N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide), *Inorg. Chem*. 46 (2007) 1550–1562. doi:10.1021/ic0611950.
- [42] L. dos S. Mello, J.W. da Cruz, D.H. Bucalon, S. Romera, M.P. dos Santos, L.M. Lião, L. Vizotto, F.T. Martins, E.R. Dockal, Synthesis, characterization and crystal structure of racemic vanadyl and uranyl salen-type complexes, *J. Mol. Struct.* 1228 (2021) 129656. doi:10.1016/j.molstruc.2020.129656.
- [43] D. Kumar, R.P. Bhat, S.D. Samant, N.M. Gupta, Uranyl-based heterogeneous catalyst for the selective oxidation of benzylic alcohols to form corresponding carbonyl compounds, *Catal. Commun.* 6 (2005) 627–632.

doi:10.1016/j.catcom.2005.06.005.

- [44] L.R.F. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., 2001.
- [45] E. Laviron, General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, *J. Electroanal. Chem.* 101 (1979) 19–28. doi:10.1016/S0022-0728(79)80075-3.
- [46] W.F. Pacheco, F.S. Semaan, V.G.K. De Almeida, A.G.S.L. Ritta, R.Q. Aucélio, *Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos*, *Rev. Virtual Química.* 5 (2013) 516–537.
- [47] Sergio García-Rodríguez, Tirma Herranz e Sergio Rojas. *Electrocatalysts for the Electrooxidation of Ethanol*. 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53880-2.00004-1>
- [48] Gomes, W. S.; Silva, U. L. V.; Souza, J. P. I. 2103. Influência do método de preparação de eletrocatalisadores PtRu/C sobre a atividade catalítica frente à reação de oxidação de etanol em meio ácido. *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 4, 507-512
- [49] Zignani, S.C. et al. Enhancing ethanol oxidation prepared by reduction with different formic acid concentrations. *Electrochim Acta*, 2016.
- [50] Zhou, W.J.; Song, S.Q.; Zhou, Z.H.; Li, W.Z.; Sun, G.Q.; Xin, Q. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, v. 140, n. 1, p. 50–58, 2005.
- [51] Carmo, M. *Preparação e avaliação de eletrocatalisadores suportados em nanotubos de carbono para a oxidação direta de metanol*. 1993. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993
- [52] Wendt, H.; Gotz, M.; Linardi, M. 2000. Tecnologias de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, p. 538-546.
- [53] G.A. Camara, M.J. Giz, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 537 (2002) 21/29

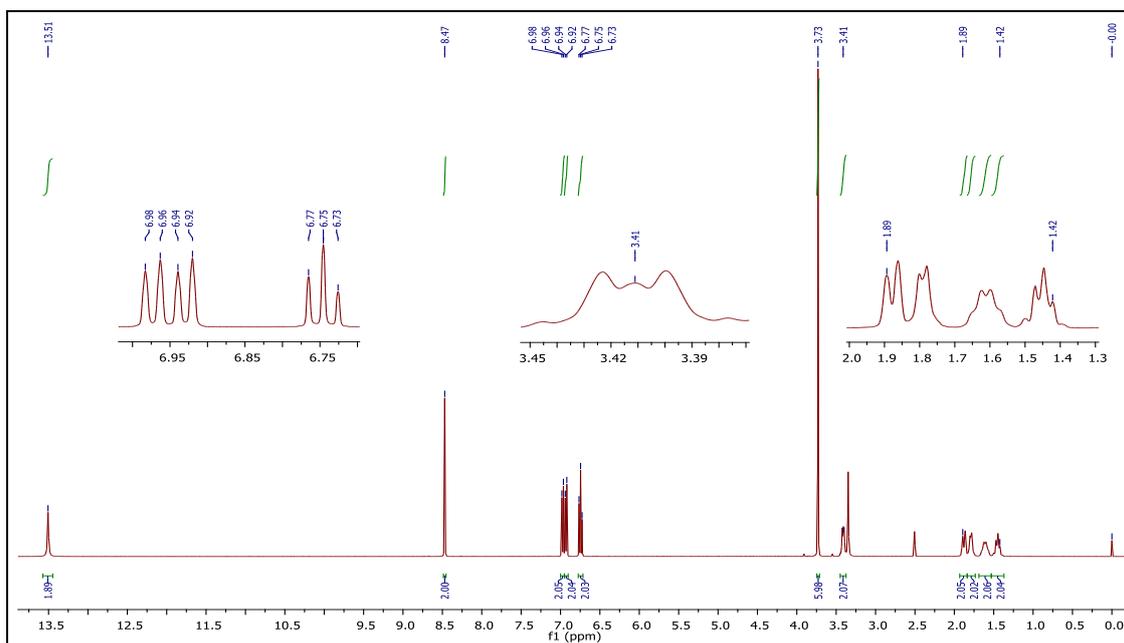
- [54] Gilman, S. The mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum. II The “Reactant-pair” Mechanism for electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol. *Journal of Physical Chemistry*, v. 68, n. 1, p. 70-80, 1964
- [55] Lamy, C.; Rousseau, S.; Belgsir, E.M.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004
- [56] Marcelo Rodrigues da Silva; Antonio Carlos Dias Ângelo e Luiz Henrique Dall’Antonia. Hidróxido de níquel suportado em carbono: Um catalisador de baixo custo para a eletrooxidação de alcoóis em meio alcalino. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 10, 2027-2031, 2010
- [57] Ciapina, E. G. Estudo da eletro-oxidação do monóxido de carbono sobre eletrocatalisadores suportados por espectroscopia de impedância eletroquímica. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Química. 95 p. São Carlos, 2006.
- [58] Tusi, M. M., Watanabe, A. Y., Brandalise, M., Forbicini, C., Linardi, M., Neto, A. O., Spinacé, E. V. Estudo da eletro-oxidação do metanol sobre eletrocatalisadores Pt terras raras preparado pelo método da redução por álcool. IPEN, São Paulo – Brasil.
- [59] Raicopol MD, Andronescu C, Voicu SI, Vasile E, Pandele AM,. Cellulose acetate/layered double hydroxide adsorptive membranes for efficient removal of pharmaceutical environmental contaminants, *Carbohydrate Polymers* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.042>
- [60] Tsvetan Tarnev; Harshitha Barike Aiyappa; Alexander Botz; Thomas Erichsen; Andrzej Ernst; Corina Andronescu; Wolfgang Schuhmann. *Angew. Scanning Electrochemical Cell Microscopy Investigation of Single ZIF-Derived Nanocomposite Particles as Electrocatalysts for Oxygen Evolution in Alkaline Media*. *Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 14265–14269 T 2019 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [61] Tania M Benedetti; Corina Andronescu; Soshan Cheong, Patrick Wilde; Johanna Wordsworth; Martin Kientz; Richard D. Tilley; Wolfgang Schuhmann; John

APÊNDICES

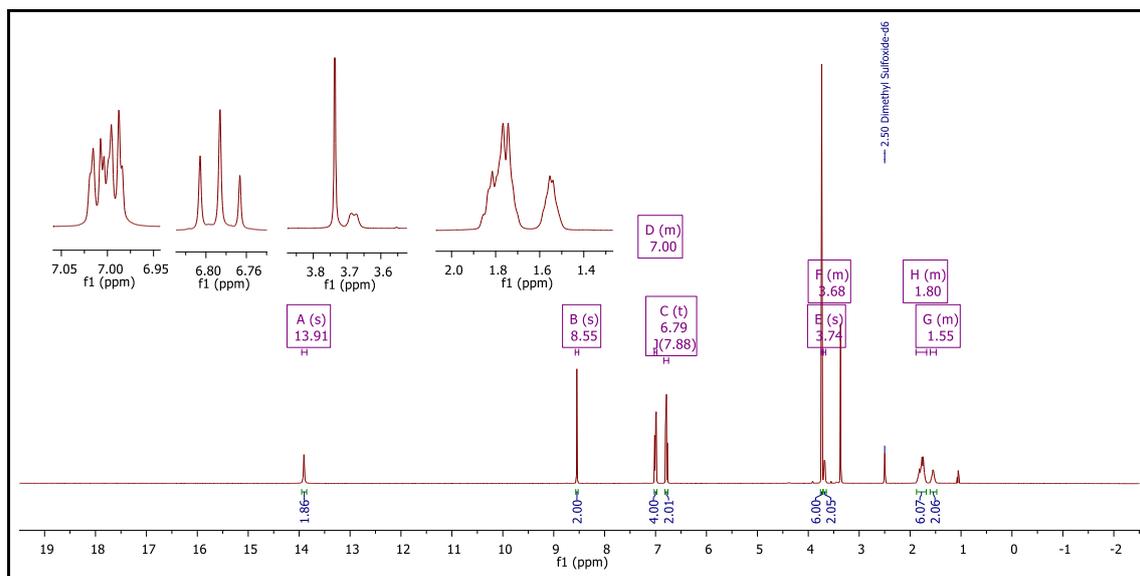
Apêndice 1 – Principais bandas de FTIR bem como as atribuições para o ligante 3-OMe-*t*-salcn e respectivo complexo em KBr na faixa de 4000-400 cm⁻¹

3-OMe- <i>t</i> -salcn	[UO ₂ (3OMe- <i>t</i> -salcn)H ₂ O]	Atribuições
-	3454m(br)	$\nu(\text{O-H}) \text{H}_2\text{O}_{\text{coord}}$
3009w	3004w	$\nu(\text{C-H})_{\text{im}=\text{CH-}}$
2939ms 2869m 2854m	2937m 2863w	$\nu(\text{CH}_2)$ ciclohexil
3300-2300br	-	$\nu\text{OH}\cdots\text{N}$
1630s 1625s	1619s 1615s	$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}$ $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{N}$
1471s	1556m 1553m	$\nu(\text{CC})$ fenil
1466s	1470s 1451s 1441ms	$\delta(\text{CH}_2)$ ciclohexil
1423ms	-	$\delta\text{O-H}$
1395sh	1402	$\nu\text{C-N}$
1347mw 1338mw	1354mw 1341w(sh)	$\delta(\text{CH}_2)$ ciclohexil
1270s	1323mw 1302ms 1286ms	νCO
1257s 1168w 1147mw	1248s 1228s 1213m 1176w 1172w	$\nu(\text{N-C}), \nu(\text{C-C}), \delta(\text{CH}_2)$ ciclohexil
1090s 1082s 1044mw 973s 946w 935mw	1082m 1030w 970mw	$\delta(\text{CH})$ phenyl $\nu(\text{CC})$ cyclohexyl
-	900s	$\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{U}=\text{O})$
861ms 839ms	859m 819w	δ phenyl ring
794w 775ms 731s	783w 757m 741m	ω (C-H) phenyl νCC phenyl $\rho(\text{CH}_2)$
648mw	656w	$\delta(\text{C-C})$

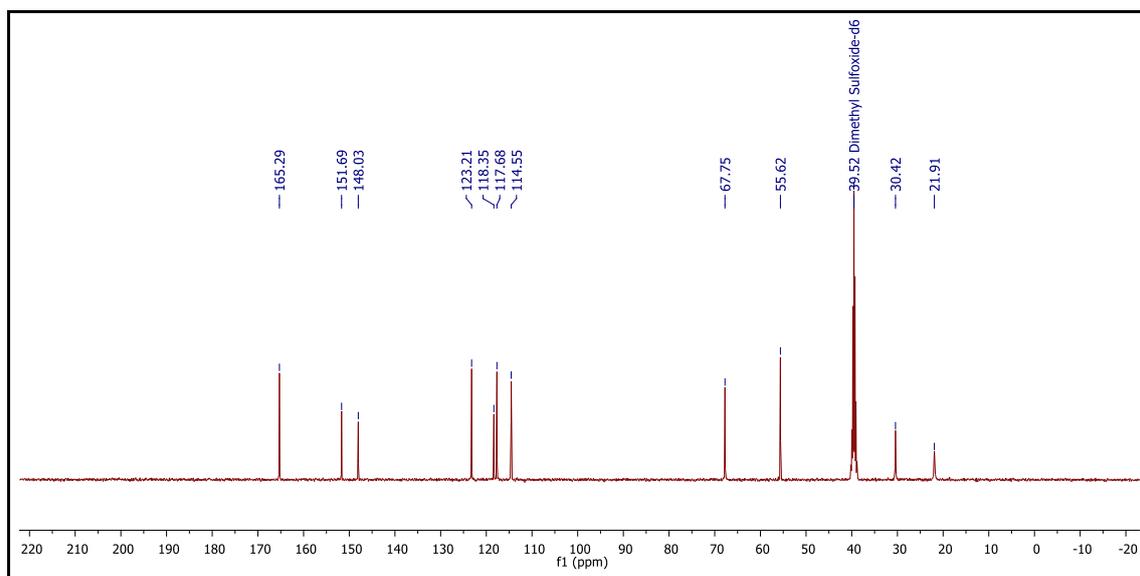
577w	566w	$\omega(\text{C-C})$
-	518w	$\omega(\text{C-H})$
-	494w	$\nu_s(\text{U-O})$
483w 437w	446mw	$\tau(\text{C-C})$
-	315mw	$\nu_{as}(\text{U-N})$
-	265m	$\nu_s(\text{U-N})$

Apêndice 2 – Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz, em DMSO-d^6 do 3-OMe-*t*-salcn


As atribuições dos sinais mostram o indicativo da formação do ligante 3-OMe-*t*-salcn: $\delta = 1,40\text{-}1,49$ (m, 2H, CH_2), $1,55\text{-}1,67$ (m, 2H, CH_2), $1,75\text{-}1,83$ (m, 2H, CH_2), $1,84\text{-}1,93$ (m, 2H, CH_2), $3,38\text{-}3,46$ (m, 2H, CH), $3,73$ (s, 3H, CH_3), $6,75$ (t, $J = 7,9$ Hz, ^1H , PhH), $6,93$ (d, $J = 7,9$ Hz, ^1H , PhH), $6,97$ (d, $J = 7,9$ Hz, ^1H , PhH), $8,47$ (s, ^1H , HC = N), $13,51$ (s, ^1H , OH) ppm.

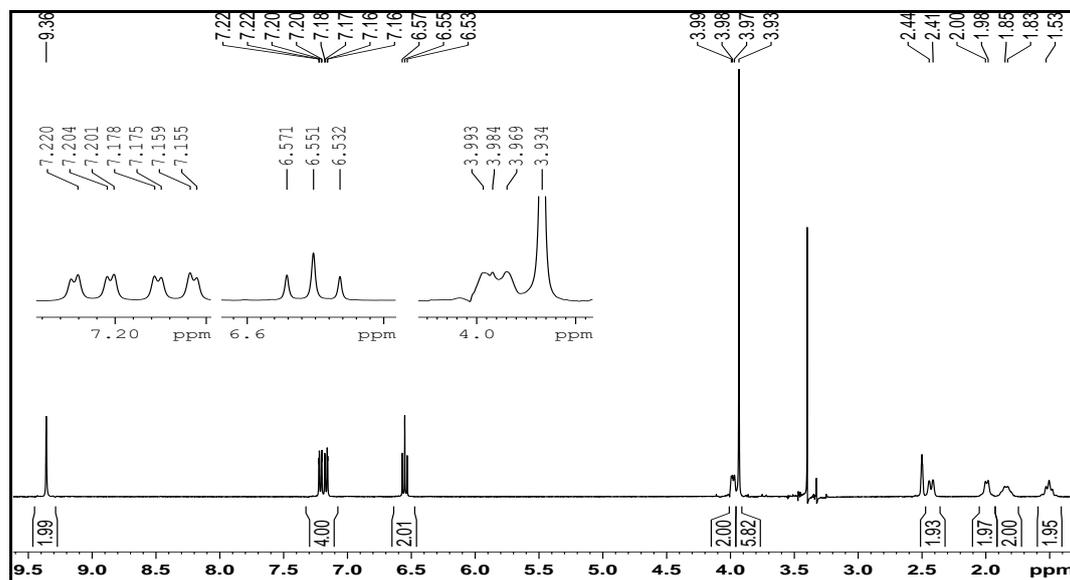
Apêndice 3 – Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz, em DMSO-d^6 do 3-OMe-c-salcn

Apêndice 4 – Espectro de RMN de ^{13}C de 400 MHz, em DMSO-d_6 do 3-OMe-*c*-salcn



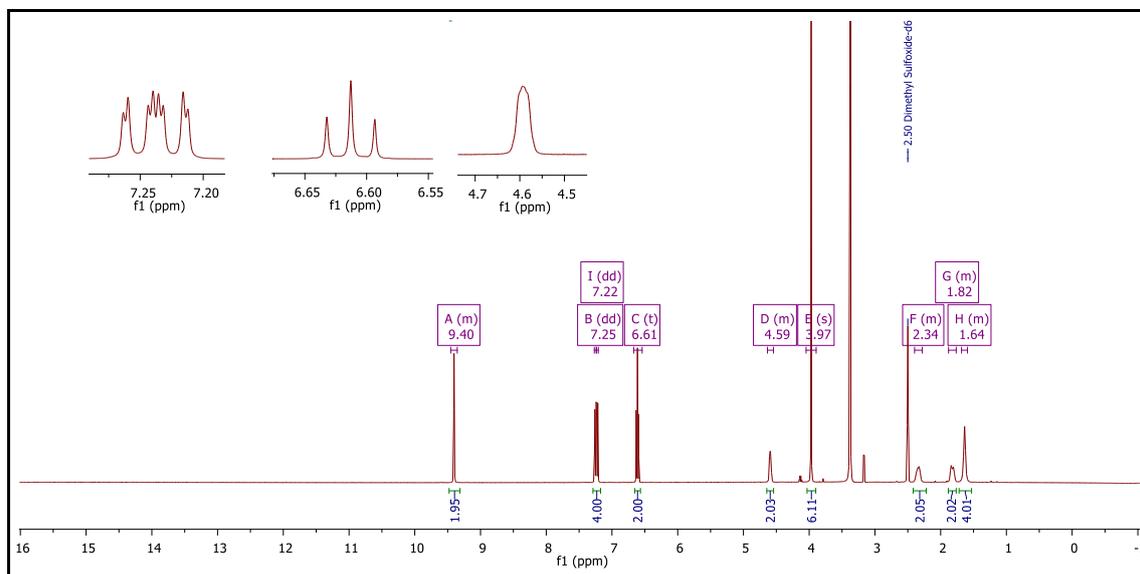
As atribuições dos sinais mostram o indicativo da formação do ligante 3-OMe-*ct*-salcn: RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C): $\delta = 1.61\text{--}1.48$ (m, 2H, CH_2), 1.88–1.68 (m, 6H, CH_2), 3.71–3.65 (m, 2H), 3.74 (s, 6H, CH_3), 6.79 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, PhH), 7.00 (m, 4H, PhH), 8.55 (s, 2H, $\text{HC}=\text{N}$), 13.91 (s, 2H, OH) ppm. RMN de ^{13}C : $\delta = 21.91$, 30.42, 55.62, 67.75, 114.55, 117.68, 118.35, 123.21, 148.03, 151.69, 165.29 ppm.

Apêndice 5 – Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz, em DMSO-d^6 do $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}t\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$

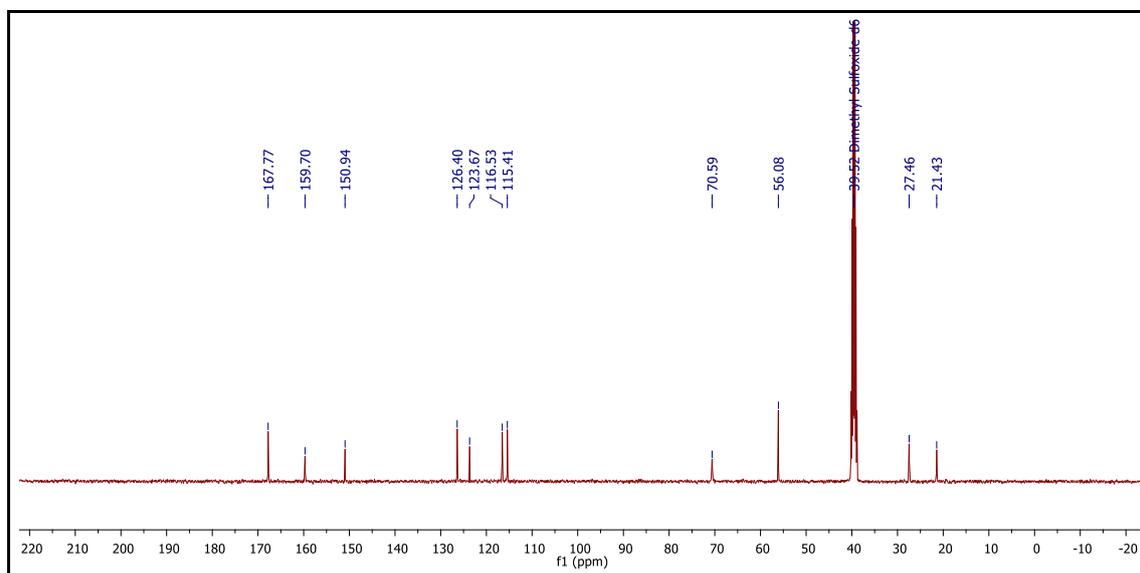


As atribuições dos sinais indicam que houve a complexação do ligante 3-OMe-*t*-salcn) ao centro metálico uranila: RMN de ^1H (400 MHz, DMSO , 25°C): (Fig. 8): $\delta = 1.43\text{--}1.56$ (m, 2H, CH_2), $1.80\text{--}1.90$ (m, 2H, CH_2), $1.93\text{--}2.05$ (m, 2H, CH_2), $2.38\text{--}2.48$ (m, 2H, CH_2), 3.93 (s, 3H, CH_3), 3.95–4.01 (m, 2H, CH_2), 6.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, PhH), 7.17 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1.6 Hz, 1H, PhH), 7.21 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1.6 Hz, 1H, PhH), 9.36 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$) ppm.

Apêndice 6 – Espectro de RMN de ^1H de 400 MHz, em DMSO-d^6 do $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}c\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$



Apêndice 7 – Espectro de RMN de ^{13}C de 400 MHz, em DMSO-d_6 do $[\text{UO}_2(3\text{-OMe-}c\text{-salcn})\text{H}_2\text{O}]$



Em suma as atribuições dos sinais para o espectro de RMN são mostradas a seguir:
 RMN de ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C): $\delta = 1.68\text{--}1.59$ (m, 4H, CH_2), 1.88–1.76 (m, 2H, CH_2), 2.40–2.28 (m, 2H, CH_2), 3.97 (s, 6H, CH_3), 4.63–4.54 (m, 2H, CH_2), 6.61 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, PhH), 7.22 (dd, $^3J=7.8$, $^4J=1.5$, 2H, PhH), 7.25 (dd, $^3J=7.8$, $^4J=1.5$, 2H, PhH), 9.40 (s, 2H, HC=N) ppm. RMN de ^{13}C : 21.43, 27.46, 56.08, 70.59, 115.41, 116.53, 123.67, 126.40, 150.94, 159.70, 167.77 ppm.

Trabalhos publicados em eventos científicos

- ✓ BARROS, M. F. ; SILVA, D. R. S. ; RIBEIRO, M. N. ; KNOLLER, L. C. ; BARBOSA, E. M. ; SOUZA, E. A. ; MAIA, P. J. S. . COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA. In: XLII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural (JICTAC 2020 - Edição Especial) - Evento UFRJ, 2021, Rio de Janeiro. Anais da Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural. Rio de Janeiro: Even3, 2021.
- ✓ SILVA, D. R. S. ; BARROS, M. F. ; RIBEIRO, M. N. ; KNOLLER, L. C. ; BARBOSA, E. M. ; SOUZA, E. A. ; MAIA, P. J. S. . Materiais Empregados no Desenvolvimento de Eletrocatalisadores em Células Diretas de Combustível com Álcool (DAFCs). In: XLII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural (JICTAC 2020 - Edição Especial) - Evento UFRJ, 2021, Rio de Janeiro. Anais da Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural. Rio de Janeiro: Even3, 2021.
- ✓ Barbosa, E.M. ; SOUZA, K. S. ; CRUZ JR, J. W. ; COSTA, L. P. ; Souza, E. A. ; MAIA, P.J.S. Uranyl salen-type complex as cocatalyst for electrocatalytic oxidation of ethanol. 2021. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Trabalhos publicados em artigos científicos

- ✓ BARBOSA, E. M. ; SOUZA, K. S. ; OLIVEIRA, P. H. S. ; COSTA, I. S. ; FRANCA, I. V. ; MELLO, L. S. ; DOCKAL, E. R. ; CRUZ JR, J. W. ; SOUZA, E. A. ; MAIA, P. J. S. Uranyl salen-type complex as co-catalyst for electrocatalytic oxidation of ethanol. *Electrocatalysis*, v. x, p. x, 2021.
- ✓ MEDEIROS BARBOSA, ELIZOMAR; SANTOS COSTA, ITALO ; SIQUEIRA DE OLIVEIRA, PEDRO HENRIQUE ; BATISTA DOS SANTOS, ERIVANA ; MIRANDA BARATA SILVA, ANDREZA ; SOUSA MAIA, PAULO JOSÉ ; ALMEIDA SOUZA, ELSON. Perylene Derivative Complexes as Cocatalyst for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol. *REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA*, v. 12, p. 1653-1661, 2020.
- ✓ MAIA, P. J. S.; Barbosa, E.M.; Vega, M.L ; Cunha, H.N. ; Souza, E. A. ; Freitas, F.A. . Synthesis and Characterization of a Perylene Derivative and its Application as Catalyst for Ethanol Electro-Oxidation. *CHEMICAL PAPERS (ONLINE)*, v. 72, p. 1021-1030, 2018.