

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**Desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para utilização em eletrodos
de células a combustível**

Discente: Italo Santos Costa

**ITACOATIARA - AM
2023**

Discente: Italo Santos Costa

Desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para utilização em eletrodos de células a combustível

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial

Orientador: Prof. Dr. Elson Almeida de Souza

ITACOATIARA - AM
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me proporcionou forças para chegar até aqui, fora muitos o momentos difíceis mas tudo serviu de lição para eu me tornar o que sou hoje. Em segundo lugar agradeço a meus familiares que me ajudaram dando apoio moral e financeiro durante todos esses anos, especialmente meu pai Vanderson Coelho Costa e minha mãe dona Mírian Silva Santos dando bons conselhos os quais me deram muito amparo emocional para encarar os desafios de uma vida distante da família. Agradeço também aos meus amigos que me fizeram companhia e me ajudaram de alguma forma, todos fizeram parte da minha longa jornada, amigos presentes e amigos que passaram. Em terceiro lugar quero agradecer ao professor Dr. Paulo Maia que me convidou para fazer parte do grupo de pesquisa do ICET e também ao meu orientador professor Dr. Elson Almeida de Souza por toda a paciência e compreensão durante este trabalho. Finalmente agradeço a todos os professores do ICET que tive durante a graduação, de certa forma todos contribuíram para que eu chegasse aqui.

RESUMO

As células a combustíveis consistem na forma de energia mais limpa e promissora no que diz respeito a substituição dos combustíveis fósseis, tendo em vista que pode ser utilizada em qualquer parte do mundo. Desta forma, o presente trabalho visou o estudo das células a combustíveis do tipo DAFC (Direct Alcohol Fuel Cell) mais especificamente as células a combustíveis do tipo DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell), as quais usam o etanol como combustível. Entretanto, as células movidas a etanol possuem uma cinética lenta de reação devido a ligação C-C presente na molécula apresentar dificuldade para ser rompida e oxidada; sendo assim o estudo de eletrocatalisadores se faz necessário, tendo em vista, as suas capacidades de acelerar o processo de oxidação deste combustível. O etanol é um combustível que se mostra favorável quanto a substituição do H_2 , pois é mais fácil de transportar e estocar. Neste trabalho utilizou-se o etanol como combustível, de modo que foi avaliada a sua eletro-oxidação usando eletrocatalisadores de Pt/C, U1 e Pt/C/U1. Pt/C foi preparado via MAF (Método do Ácido Fórmico); o segundo, sendo um complexo de urânio, foi obtido através da interação entre um ligante polidentado e o centro metálico UO_3H_2 , e o terceiro foi formado pela junção do catalisador metálico com o complexo U1 nas proporções mássicas: 2:1; 3:1 e 4:1 (Pt/C:U1). Como resultado teve-se como catalisador mais eficiente, em termos de densidade de corrente, o catalisador Pt/C, porém tendo como premissa a redução da quantidade de platina (fator economicamente importante) na composição do catalisador híbrido, o catalisador Pt/C/U1 2:1 metal/complexo apresentou a melhor performance, pois nessa proporção o complexo U1 atuou mais eficazmente por meio do mecanismo bifuncional diminuindo os potenciais de início da oxidação do etanol.

Palavras-chave: complexo de Urânio, eletro-oxidação, densidade de corrente.

ABSTRACT

Fuel cells are the cleanest and most promising form of energy in terms of replacing fossil fuels, given that they can be used anywhere in the world. In this way, the present work aimed at the study of fuel cells of the DAFC (Direct Alcohol Fuel Cell) type, more specifically the fuel cells of the DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell) type, which use ethanol as fuel. However, cells powered by ethanol have a slow reaction kinetics because the C-C bond present in the molecule is difficult to be broken and oxidized; therefore, the study of electrocatalysts is necessary, in view of their ability to accelerate the oxidation process of this fuel. Ethanol is a fuel that is favorable for replacing H₂, as it is easier to transport and store. In this work, ethanol was used as fuel, so that its electro-oxidation was evaluated using Pt/C, U1 and Pt/C/U1 electrocatalysts. Pt/C was prepared via MAF (Formic Acid Method); the second, being a uranium complex, was obtained through the interaction between a polydentate ligand and the UO₃H₂ metallic center, and the third was formed by the junction of the metallic catalyst with the U1 complex in the mass proportions: 2:1; 3:1 and 4:1 (Pt/C:U1). As a result, the most efficient catalyst, in terms of current density, was the Pt/C catalyst, but with the premise of reducing the amount of platinum (an economically important factor) in the composition of the hybrid catalyst, the Pt/C/ U1 2:1 metal/complex showed the best performance, because in this ratio the U1 complex acted more effectively through the bifunctional mechanism, decreasing the potentials for the initiation of ethanol oxidation.

Keywords: Uranium complex, electro-oxidation, current density.

Sumário

1 - INTRODUÇÃO	6
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. Células a combustíveis	7
2.2. Eletrocatalisadores metálicos suportados	10
2.3. Compostos de coordenação	12
2.4. Técnicas eletroanalíticas	13
3 - OBJETIVOS	15
3.1. Objetivo Geral	15
3.2. Objetivos Específicos	15
4 - METODOLOGIA	15
4.1 Síntese do complexo U1	15
4.2 Síntese do catalisador metálico: Pt/C	17
4.3 Caracterização eletroquímica	17
4.3.1 Preparo das tintas dos catalisadores	17
4.3.2 Montagem da Célula Eletroquímica	18
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1 Perfil do disco de ouro	19
5.2 Voltametria cíclica na presença do eletrólito suporte	20
5.3 Voltametria cíclica na presença do álcool	22
5.4 Cronoamperometria na presença do álcool	24
6. CONCLUSÃO	26
7. REFERÊNCIAS	27

1 - INTRODUÇÃO

A busca e o desenvolvimento de novas fontes de energia elétrica têm se mostrado intensa com o passar dos anos. Isto se deve ao fato de que a sociedade moderna vem enfrentando problemas cruciais para o seu futuro, os quais consistem no esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente. Desta forma, a busca por fontes alternativas tem ocorrido com o intuito de substituir os combustíveis fósseis (GONZALEZ, 2000; CARRET, 2001).

O progresso da humanidade só foi possível devido ao crescimento da produção de energia elétrica; entretanto ao mesmo tempo que houve essa evolução, problemas ambientais surgiram como a poluição do ar em virtude da emissão de contaminantes. Um exemplo desses contaminantes seria os gases de efeito estufa como CO_2 e CH_4 . Logo, por esta razão pesquisas voltadas para a substituição destes combustíveis têm ganhado propulsão nos últimos anos (GONZALEZ, 2000; CARRET, 2001).

Um tipo de fonte de energia que se mostra promissora para esta finalidade são as células a combustíveis (CaC). Esta tecnologia de geração limpa de energia tem como princípio de funcionamento o mesmo de pilhas e baterias usadas em nosso cotidiano, ou seja, uma reação química produzindo corrente elétrica acionando equipamentos portáteis como celulares, controle remoto e relógio de pulso. Entretanto, há uma diferença, pois, enquanto na pilha ou bateria o combustível é armazenado dentro do sistema, nas CaCs os reagentes são armazenados externamente (CARRET, 2001).

As primeiras aplicações das CaCs consistiram no programa espacial norte-americano no qual os veículos espaciais utilizavam como combustível o hidrogênio puro. As aplicações terrestres desse sistema começaram a acontecer pelo advento da crise do petróleo em 1973 (GONZALEZ, 2000).

As células a combustíveis movidas a hidrogênio possuem uma inconveniência pelo fato de que o hidrogênio apresenta desvantagens quanto a sua obtenção, como reforma de hidrocarbonetos ou eletrólise da água, tendo vista que são processos que demandam energia e se tornam inviáveis, ou seja, sua obtenção possui elevado custo. O armazenamento, transporte e distribuição deste gás também apresentam uma dificuldade (ZHOU et al., 2010)

Sendo assim, busca-se por um combustível que possa substituir o hidrogênio; logo o etanol se mostra promissor para esta finalidade pois, é fácil de transportar e estocar, apresenta baixa toxicidade e possui a vantagem de que em sua oxidação completa produz 12 elétrons por molécula de etanol. Quanto à cinética de reação, as células DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell) as

quais são movidas a etanol, apresentam uma cinética lenta ocasionando formação de produtos intermediários como monóxido de carbono, ácido acético e acetaldeído, afetando a eficiência do sistema. Para sanar este problema, eletrocatalisadores vêm sendo estudados e avaliados quanto as suas capacidades de acelerar a oxidação de álcoois (BARBOSA, 2017).

A lenta cinética da reação de oxidação do etanol é devido ao fato de ser uma molécula orgânica que possui dois átomos de carbono em sua estrutura. Sendo assim, a ligação entre esses carbonos precisa ser rompida para que a molécula seja completamente oxidada a CO₂. Com o intuito de atingir este objetivo, estudos vêm sendo realizados no que diz respeito a eficiência de eletrocatalisadores na oxidação completa da molécula de etanol (BARBOSA, 2017; CAMP et al., 2013).

Eletrocatalisadores à base de platina se mostram promissores para esta finalidade pois a platina diferentemente dos outros metais nobres, possui alta capacidade de adsorção de moléculas orgânicas e inorgânicas, isto é, interage mais eficientemente com as moléculas do álcool. Outro ponto importante a ser destacado é que, além da vantagem citada anteriormente, a platina possui estabilidade em diversos meios eletrolíticos (GONZALES, 2000).

Uma outra classe de materiais que vem sendo estudada para possível emprego como eletrocatalisadores, separados e combinados com os metálicos, são os compostos de coordenação. Estes tais compostos consistem em átomos ou íons metálicos aos quais ligantes se coordenam. Pelo fato dos metais centrais dessas estruturas serem metais de transição, estes possuem orbitais livres ou semipreenchidos os quais podem receber elétrons do reagente (álcool) oxidando-o (BUFFON, 2002; SUSSUCHI, 2005; GATTO, 2006).

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Células a combustíveis

As células a combustível ou células galvânicas têm como princípio de funcionamento o mesmo das pilhas utilizadas no cotidiano, ou seja, há uma conversão de energia química em energia elétrica, na qual em um sistema eletroquímico na sua forma mais simples constitui-se de dois eletrodos (condutores eletrônicos) e um eletrólito (condutor iônico). No ânodo é onde ocorre a reação de oxidação, é na superfície deste que o combustível utilizado é oxidado produzindo corrente elétrica, já no cátodo ocorre uma reação de redução, é na sua superfície que o oxigênio diatômico é reduzido formando no final duas moléculas de água (H₂O). Já o eletrólito realiza o transporte de carga elétrica no interior do sistema (intercâmbio de prótons).

As Reações 1 e 2 a seguir representam as reações que ocorrem no sistema eletroquímico de forma genérica (CARRET, 2001; VILULAS et.al., 2002).



A diferença que há entre as células a combustíveis e a pilha cotidiana é que nas células a combustíveis os reagentes estão armazenados externamente, isto é, ela pode ser alimentada continuamente pelo combustível. As CaCs compreendem uma das mais antigas tecnologias de conversão de energia elétrica conhecida pela humanidade. Esse sistema foi inventado por William Groove no século XIX, todavia em virtude da abundância das fontes primárias de energia, esse sistema não teve um desenvolvimento significativo, pois não havia motivação. Entretanto, no século seguinte, houve uma maior propulsão dessa tecnologia devido ao aumento do uso da eletricidade, mas só ganhou aplicação prática nos últimos 40 anos (CARRET, 2001; MÉNDEZ et al., 2002; VILULAS et al., 2002).

Diversas aplicações já existiram desta promissora fonte de energia alternativa como: no programa espacial norte americano, nos projetos Gemini, Apollo e ônibus espacial. No caso dos veículos espaciais, estes utilizavam hidrogênio puro como combustível, sendo que as primeiras CaCs a serem utilizadas no programa espacial eram células de eletrólito polimérico. Em 1973, devido à crise do petróleo surgiu um grande interesse em desenvolver CaCs para aplicações terrestres e esse interesse tem aumentado principalmente por questões ambientais (GONZALEZ, 2000; VILULAS et al., 2002).

As CaCs também são aptas para aplicações estacionárias que consistem em gerar energia em locais remotos onde podem ser utilizados combustíveis renováveis gerados localmente como o etanol, isto é, devido à elevada eficiência desse sistema. Um exemplo de aplicação estacionária seria um sistema pequeno e distribuído de geração de energia em que células de eletrólito polimérico, de ácido fosfórico ou de óxido sólido combinados com um sistema de aproveitamento de calor podem proporcionar toda a energia necessária para uma residência (GONZALEZ, 2000; VILULAS et al., 2002).

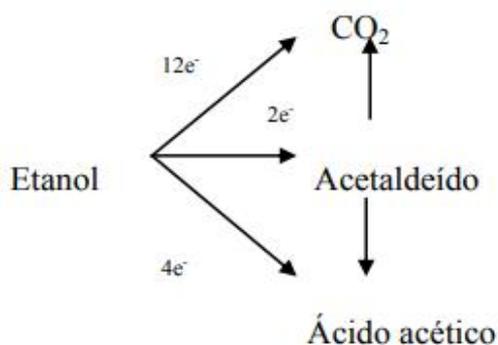
Desta forma, ao mesmo tempo que fornece energia para a residência o calor gerado pode ser utilizado para o aquecimento da própria residência em local de temperaturas baixas ou para o fornecimento de água quente. Existem células que já são aplicadas para este fim, em particular as PAFC (de ácido fosfórico, H_3PO_4 , no qual o eletrólito é o ácido e a carga

transportada é o íon H^+), as quais operam em uma faixa de temperatura entre 160-220 °C (GONZALEZ, 2000).

Um combustível que seria de grande interesse no cenário energético do país, para aplicação em células a combustível, é o etanol. Sua utilização é muito vantajosa pelo fato de ser um produto obtido de fontes renováveis, sendo menos tóxico que o metanol além de que apresentar uma menor taxa de cruzamento (crossover) e uma densidade energética teórica por massa igual a $8,1 \text{ kWh.kg}^{-1}$, sendo maior que do metanol que é igual a $6,1 \text{ kWh.kg}^{-1}$ (BARBOSA, 2017).

Durante a oxidação do etanol ocorre a formação de produtos intermediários, como ácido acético, acetaldeído e CO_2 conforme mostra a Figura 1. A oxidação do etanol a ácido acético gera 4 elétrons e sua oxidação a CO_2 é quase impossível, a não ser que se disponha de altos potenciais sendo inviável para uma célula a combustível. Já a rota de formação de acetaldeído gera 2 elétrons permitindo novamente ser oxidado a CO_2 gerando 10 elétrons, levando a busca de eletrocatalisadores eficientes, multifuncionais e seletivos (BARBOSA, 2017; NETO et al., 2006).

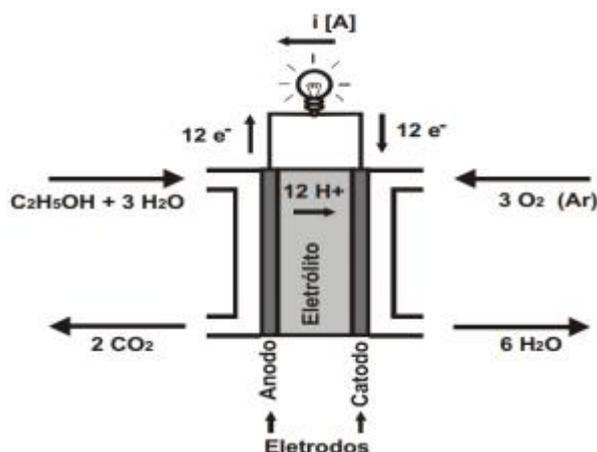
Figura 1 - esquema mostrando as principais etapas da oxidação do etanol.



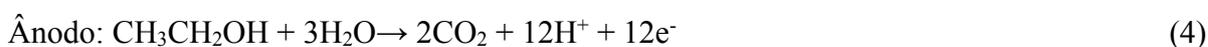
Fonte: (CASTRO, 2017)

A Figura 2 mostra um esquema de uma célula a combustível movida a etanol (DEFC- Direct Ethanol Fuel Cell). Nota-se que o combustível é oxidado no ânodo e o oxigênio reduzido no cátodo. Logo abaixo tem-se as reações que ocorrem no sistema (BARBOSA, 2017).

Figura 2 - Esquema de funcionamento de uma DEFC



Fonte: (NETO et al., 2006)



A utilização do etanol possui muitas vantagens sobre a utilização do metanol, pois é menos tóxico, fácil de transportar e estocar e produz 12 elétrons por molécula de etanol sendo superior ao metanol que produz apenas 6 elétrons por molécula. Todavia, há um problema na eletrocatalise do etanol que consiste na conversão total deste a CO_2 , devido à formação dos intermediários que tornam o seu desempenho baixo (BARBOSA, 2017; CAMP et al., 2013).

A principal causa desse problema é atribuída à lenta cinética da reação de eletro-oxidação do etanol no ânodo, pois possui uma ligação C-C em sua estrutura molecular, a qual precisa ser rompida para que a molécula seja completamente oxidada a CO_2 . Entretanto, há uma inconveniência que consiste na formação de intermediários de reação como monóxido de carbono (COads), sendo este fortemente adsorvido pela superfície da platina, impedindo que moléculas de etanol se adsorvam, afetando negativamente a capacidade de gerar eletricidade. (BARBOSA, 2017; CAMP et al., 2013).

2.2. Eletrocatalisadores metálicos suportados

É de suma importância a presença de catalisadores em reações químicas, pois estas substâncias, segundo a IUPAC, possuem a capacidade de aumentar a velocidade de uma reação sem alterar a energia de Gibbs Padrão (ΔG_r°). A atuação catalítica consiste em promover um mecanismo alternativo, isto é, propor um novo caminho para a reação diminuindo a barreira energética que deve ser atingida para que a reação ocorra (FERREIRA, et al., 2022).

Sem a inserção dos catalisadores em processos químicos, diversos obstáculos não teriam sido superados, os quais permitiram nosso progresso como sociedade. Produtos como fármacos, vacinas, fertilizantes, combustíveis e aditivos alimentícios são exemplos do resultado do avanço das tecnologias químicas, produtos estes que com o advento dos catalisadores, permitiu-se obtê-los em larga escala e com especificidade (químico e estereoseletividade). Em outras palavras, produção rápida, em grande quantidade e com finalidade específica (FERREIRA, et al., 2022).

A catálise, reação na qual se emprega um material catalítico, pode ser subdividida em catálise heterogênea e catálise homogênea. Na catálise heterogênea reagente e substrato são insolúveis estando em fases diferentes e na catálise homogênea são solúveis estando na mesma fase. No caso deste presente trabalho, utilizou-se da catálise heterogênea, pois o substrato, isto é, o catalisador presente na superfície do eletrodo esteve na forma sólida e o reagente, etanol, na forma líquida. Sendo assim a reação que ocorre neste caso é a de eletrocatalise, ou seja, há transferência de carga entre o reagente e o substrato (CARDOSO, 2012; MINEVSKY et al., 1996; FERREIRA, et al., 2022)

Para que se tenha um aumento considerável da probabilidade de se atingir uma situação energética favorável à transferência de carga em temperaturas não muito acima da temperatura ambiente, é necessário que o substrato metálico tenha a capacidade de adsorver o reagente. Tendo em vista esta característica, a platina se mostra promissora para esta finalidade pois além de apresentar alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas, sendo esta sua principal vantagem em relação aos outros metais nobres, apresenta estabilidade em diversos meios eletrolíticos (GONZALES, 2000).

Entretanto, apesar destas vantagens, utilizar a platina de forma isolada não é viável quando se trata do custo total dos sistemas atuais. Em outras palavras, usar o simples agregado de partículas do eletrocatalisador torna o sistema encarecido devido ao seus recursos de obtenção serem limitados e não é a melhor solução para se obter eficiências elevadas. Levando esse quesito em consideração, se faz necessário incorporar a quantidade mínima de Pt e adaptá-las para que o aproveitamento seja máximo. Portanto, estudos em diversos centros internacionais tem levado ao desenvolvimento dos chamados eletrocatalisadores dispersos ou suportados (GONZALES, 2000; BARBOSA et al., 2022).

A ideia de utilizar os catalisadores dispersos consiste em ancorar as nanopartículas sobre uma matriz hidrofóbica de carbono, de modo que o eletrocatalisador apresente a maior área superficial possível. Isto faz com que se necessite de uma menor quantidade de Pt reduzindo o custo do sistema. Nesse sistema utilizam-se carbonos nanoestruturados com tamanho e

estrutura de poros bem controlados. Muitas são as aplicações desses carbonos altamente porosos, além de servirem como suporte de catalisadores são amplamente utilizados como filtros, sorventes, andaimes etc (SILVA, 2018).

A razão pela qual estes materiais são de grande interesse científico, especialmente em catálise heterogênea, é devido as suas propriedades especiais tais como: distribuição de tamanhos de poros uniforme, elevada área superficial específica (fator que contribui para uma boa dispersão das nanopartículas de Pt), elevada estabilidade mecânica e química e alta condutividade elétrica, sendo esta característica fundamental, pois além de dispersar ou separar as nanopartículas de Pt, é preciso que este suporte permita a passagem de corrente elétrica entre elas (INAGAKI et al., 2016; SILVA, 2018).

2.3. Compostos de coordenação

Há também outros tipos de materiais catalíticos que vêm sendo estudado desde 1960 para cá, são os compostos de coordenação; os quais vem sendo desenvolvidos devido a uma rápida emergência de novos sistemas catalíticos. Os compostos ou complexos de coordenação consistem em átomos ou íons metálicos ligados a átomos ou grupos de átomos chamados ligantes, ou seja, a estrutura constitui-se de um metal de transição localizado no centro (como exemplo, o urânio) com ligantes coordenados a ele (BUFFON, 2002).

Essa coordenação se dá de modo que os elétrons livres dos ligantes, elétrons de valência se coordenam aos orbitais vazios ou semipreenchidos do metal formando uma ligação metal-ligante. Quando há ligações metal-carbono, isto é, quando o ligante possui átomos de carbono em sua estrutura, o complexo é chamado “organometálico” (BUFFON, 2002).

A química de coordenação ou mais especificamente a química dos organometálicos visa o estudo e o entendimento de como moléculas orgânicas ou grupo destas interagem com elementos inorgânicos, em especial metais de transição. Devido ao crescimento desta área de estudo, atualmente é possível chegar à estrutura exata do complexo que irá catalisar uma dada reação. Em outras palavras, esses materiais são promissores para aplicação em catálise no que diz respeito eficiência e seletividade (BUFFON, 2002; CRABTREE, 1994).

Estes materiais despertam um grande interesse por parte de pesquisadores em razão de que se trata de compostos com centros metálicos e neste caso como são metais de transição, possuem orbitais vazios ou semipreenchidos que podem interagir com as moléculas do reagente promovendo a oxidação. O mecanismo pelo qual esse fenômeno se dá consiste no fato de que quando as moléculas do reagente são adsorvidas pela superfície do catalisador, elétrons são

doados para os orbitais do metal presente no complexo. Logo, se há doação de elétrons por parte do reagente, isto implica que o mesmo está sofrendo oxidação (SUSSUCHI, 2005; GATTO, 2006).

Uma característica importante destes compostos é que, pelo fato de serem formados pela interação de ligantes com um centro metálico, pode-se modular as propriedades destes, trocando-se os ligantes e/ou o centro metálico obtendo-se desta forma melhores respostas catalíticas. Além disso, possuem estabilidade química, fotoquímica, térmica e estabilidades em diferentes pHs como características positivas (COSTA et al.,2019).

Como exemplo de aplicação destes materiais catalíticos em eletrooxidação de etanol, tem-se os complexos derivados do perileno os quais são aplicados como cocatalisadores, pois a atuação destes de forma isolada não apresenta um bom desempenho. Logo se faz necessário o uso destes compostos de modo combinado com um catalisador metálico e estudos evidenciam que a junção de um complexo, que possui como íon central Ru^{2+} conectado com um ligante à base de perileno, com o catalisador PtSn/C proporcionou uma atividade catalítica superior a atividade de ambos isoladamente (COSTA et al.,2019).

Em razão disso, o presente trabalho visou o estudo de eletrocatalisadores mistos formados pela junção de catalisadores metálicos com compostos de coordenação frente a eletro-oxidação de etanol para possível aplicação em células a combustível que operam com etanol direto (DEFC). Além de que, há a necessidade de desenvolver eletrocatalisadores anódicos com metal base platina com possibilidade de inclusão de compostos de coordenação diminuindo assim a quantidade de metal ao mesmo tempo preservando ou aumentando o desempenho catalítico.

2.4. Técnicas eletroanalíticas.

Para que se possa avaliar a atividade catalítica, utiliza-se de uma técnica eletroanalítica chamada voltametria cíclica. Os métodos eletroanalíticos fazem uso de propriedades elétricas mensuráveis como corrente elétrica, diferença de potencial, acúmulo interfaciais de carga entre outras. Em uma célula eletroquímica, utilizam-se eletrodos, os quais registram as respostas na voltametria a partir de fenômenos nos quais uma espécie redox interage física e/ou quimicamente com os demais componentes do meio ou com as interfaces (FONSECA et al., 2015).

A voltametria cíclica (VC) é utilizada comumente para adquirir informações sobre os processos eletroquímicos, sua eficiência resulta da característica de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica de processos redox e da cinética de reações heterogêneas

de transferência de elétrons sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (FONSECA et al., 2015).

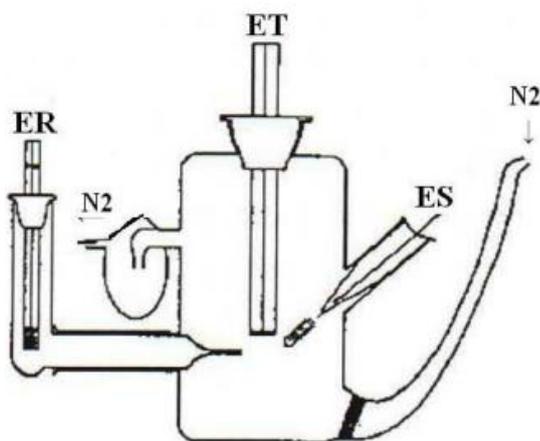
Essa técnica é reconhecida desde a década de 80 do século passado, como um dos métodos mais populares. Seu princípio de análise consiste em estabelecer dois potenciais, E_i (potencial inicial) e E_f (potencial final) e nesse intervalo realiza-se uma varredura de potencial a uma velocidade constante (v) sendo o potencial ao fim de um tempo t , dada pela Equação 1 (GODOI et al., 2010):

$$E_f = E_i \pm vt \quad (1)$$

Pode-se realizar um ou mais ciclos e no final tem-se como reposta uma curva de intensidade de corrente (I) versus potencial aplicado (E). Desta forma, ao efetuar uma varredura de potencial inicial E_i até o potencial final E_f , obtém-se uma curva designada por voltamograma cíclico (VC), podendo-se analisar potenciais de oxidação e redução e verificar a eficiência de um eletrocatalisador no que diz respeito a diminuição do potencial de oxidação/redução. O voltamograma cíclico é constituído por uma curva de polarização anódica, isto é, região de potenciais mais positivos, ou melhor no sentido de crescimento de potencial e uma curva de polarização catódica, no sentido de potenciais mais negativos ou de decréscimo de potencial (GODOI et.al., 2010).

Os estudos voltamétricos devem ser realizados em células de três eletrodos como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Esquema de uma célula utilizada em voltametria cíclica



Fonte: (GODOI et.al., 2010)

Essa célula possui três eletrodos: de trabalho (ET), secundário ou contra eletrodo (ES) e o de referência (ER), também conta com uma entrada e uma saída de gás N_2 as quais servem para

desairar o sistema. Antigamente se utilizava sistemas de apenas dois eletrodos, entretanto quando se aplica o potencial no eletrodo de trabalho frente a um eletrodo de referência surge situações inconvenientes, pois a corrente resultante da varredura percorre o eletrodo de referência causando distúrbios no mesmo (GODOI et al.,2010).

Sendo assim, para sanar este problema, adiciona-se um contra eletrodo ou eletrodo auxiliar, que pode ser de platina, carbono vítreo etc., o qual é introduzido para assegurar uma situação potencioestática de modo que quando se aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, a resistência do eletrodo de referência aumenta e a do eletrodo auxiliar diminui. Logo a corrente passa entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar evitando os distúrbios no eletrodo de referência, permitindo que este realize seu papel que é de manter seu potencial constante durante as medidas sem interferência (GODOI, et al., 2010).

3 - OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Estudar a reação de oxidação de etanol sobre catalisadores metálicos e de compostos de coordenação suportados em carbono.

3.2. Objetivos Específicos

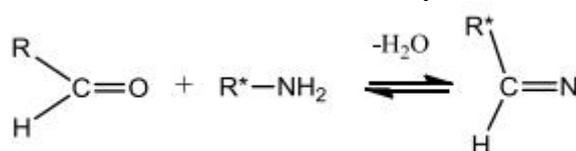
- Síntese do composto de coordenação (U1);
- Síntese do catalisador metálico a base de platina
- Realizar teste de atividade dos catalisadores metálicos e de compostos em meio ácido frente à oxidação do etanol;
- Analisar a estabilidade dos catalisadores preparados.

4 - METODOLOGIA

4.1 Síntese do complexo U1

O complexo de urânio (U1) (Figura 6) é um complexo de coordenação de base de Schiff que tem como centro metálico um átomo de urânio. Uma base de Schiff é um ligante caracterizado pela presença de uma dupla ligação entre o nitrogênio e um átomo de carbono, sendo que o nitrogênio está ligado a um grupo arila ou alquila, ou segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), são iminas ou compostos orgânicos que apresentam pelo menos um grupo funcional (R-C=N-) do tipo azometano, sendo o grupo substituinte o H, alquil ou aril (ARAUJO, 2015). Essas bases são resultantes da condensação de uma amina primária com um grupo carbonila conforme mostra a figura seguinte:

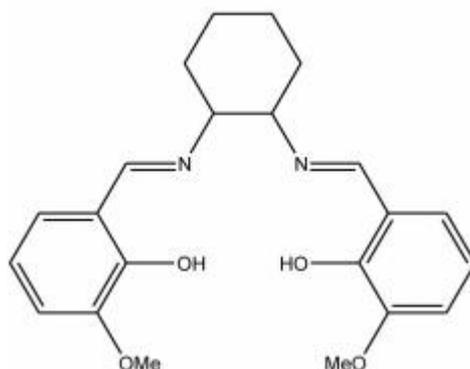
Figura 4 - reação de formação da base de Schiff, onde R= H, alquil ou aril



Fonte: (ARAUJO, 2015)

O complexo de coordenação (U1), alvo de estudo nesse trabalho teve sua origem a partir de uma interação de um átomo de urânio ligado a três átomo de oxigênio, com uma base de Schiff multidentada (Figura 5), no caso deste seria um tetradentado, pois se coordena ao urânio por meio de 4 átomos doadores, 2 átomos de nitrogênio e 2 átomos de oxigênio como mostra a Figura 6. Os complexos de urânio fornecem uma alternativa atraente aos metais de transição pois promovem a transformação catalítica de moléculas pequenas como no caso da oxidação do etanol por meio de seus sítios ativos (CAMP et al., 2013).

Figura 5 - ligante de base de Schiff H2mvan2 (S, S-chen)

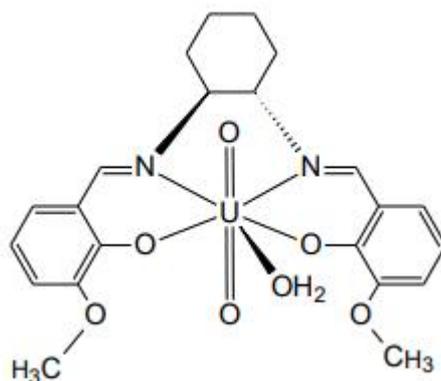


Fonte: (AVECILLA et al.,2009)

O ligante que se coordena ao urânio é um composto quiral de base de Schiff e se chama H2mvan2 (S, S-chen) (Figura 6), no qual será preparado com diamina opticamente ativa (2:1)

em metanol. Porém ao se coordenar ao metal, o ligante não possui os átomos de hidrogênios ligados aos oxigênios. Sendo assim os átomos de oxigênio e de nitrogênio doam seus elétrons aos orbitais vazios do urânio. O nome do complexo formado é 2-((E))-((1S,2S)-2-((E)-2-hidroxi-3- methoxibenzilideneamino)methyl)-6-metoxifenol Uranila (II), mas para melhor representá-lo utilizou o termo U1 (AVECILLA, F. et al., 2009).

Figura 6 – complexo de base de Schiff 2-((E))-((1S,2S)-2-((E)-2-hidroximetoxibenzilideneamino)methyl)-6- metoxifenol Uranila (II) (U1)



Fonte: (AVECILLA, F et al., 2009)

4.2 Síntese do catalisador metálico: Pt/C

O catalisador metálico Pt/C foi preparado via método do Ácido fórmico - MAF, no qual uma solução contendo íons platina é submetida a uma dispersão de grafite de alta área superficial (VULCAN XC-72R). Para esta dispersão da platina sobre grafite se faz necessário o uso de um reagente adequado que reduza a platina formando agregados de partículas de 2-6 nm sobre grafite. Desta forma, existem diversas variantes dos métodos de preparação e dentre elas há um método mais prático e eficiente desenvolvido pelo Grupo de Eletroquímica de São Carlos, o qual consiste em ancorar moléculas de ácido fórmico nas superfícies de partículas de grafite. Ao entrar em contato com a solução de íons contendo platina a redução é feita pelo ácido fórmico ancorado. (GONZALEZ, 2000).

4.3 Caracterização eletroquímica

4.3.1 Preparo das tintas dos catalisadores

As tintas dos catalisadores Pt/C, U1 e Pt/C/U1 foram preparadas da seguinte maneira: pesou-se 3 mg dos catalisadores Pt/C e U1 de forma isolada e o catalisador misto (Pt/C/U1) em diferentes proporções mássicas de Pt/C e U1, isto é 2:1, 3:1 e 4:1 metal/complexo U1 e misturou-se

cada um com 2000 μl de metanol e 20 μl de nafion, em seguida deixado no ultrassom (modelo Q335D, QUIMIS) por 10 minutos para uma homogeneização. Após 10 minutos de agitação, os catalisadores foram depositados na superfície do ouro (25 μl) e o sistema (catalisador sobre disco) foi colocado no agitador magnético com aquecimento (modelo 752A, FISATOM) para secar.

4.3.2 Montagem da Célula Eletroquímica

A montagem da célula, ou melhor semicélula (pois, pretendeu-se avaliar apenas a oxidação do etanol e não a redução do oxigênio do ar) se fez utilizando-se de três eletrodos: de trabalho (disco de ouro), contra eletrodo (placa de platina) e o de referência (reversível de hidrogênio). A célula também possui uma entrada na qual se injeta gás N_2 , para retirar o oxigênio mecanicamente como mostra a Figura 7. Adicionou-se dentro da célula a solução ácida (H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}), eletrólito suporte, com uma concentração de 1 mol.L^{-1} de etanol.

Figura 7- Célula eletroquímica utilizada em voltametria cíclica



Fonte: O autor (2023).

Logo após a montagem da célula, foram realizados os experimentos voltamétricos com o disco de ouro em solução ácida para avaliar se o mesmo serviria de suporte para adição dos catalisadores. Em seguida foi realizada a adição dos catalisadores no disco e teve-se o início da avaliação da atividade catalítica em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}) e posteriormente na presença de etanol (1 mol.L^{-1}) com a utilização da técnica de voltametria cíclica na velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . Por fim, realizou-se a cronoamperometria de cada um dos catalisadores em um tempo de 3600 s e em potencial fixo de 0,6 V para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores ao longo do tempo

permitindo-se saber qual teve menor decaimento de corrente no final do processo (BARBOSA, 2017).

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

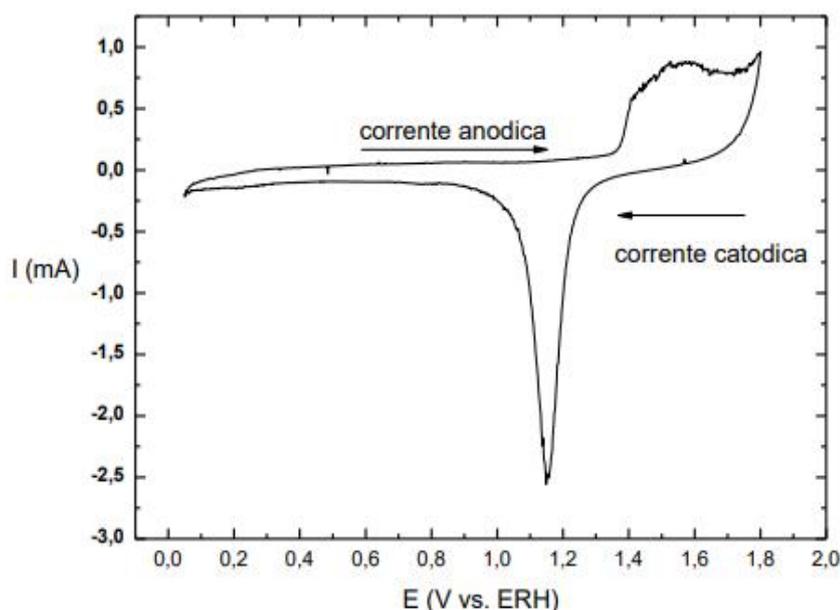
5.1 Perfil do disco de ouro

O Gráfico 1 mostra o voltamograma cíclico do disco de ouro (eletrodo de trabalho) o qual foi previamente polido e submetido a uma limpeza química com permanganato de potássio (KMnO₄), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e com água destilada aquecida. Como pode ser visto no gráfico, durante a varredura formaram-se densidades de correntes anódicas (sentido direto) e densidades de correntes catódicas (sentido inverso). No sentido direto há produção de corrente sendo expresso como um crescimento que começa em torno de 1,4 V e tem seu potencial de inversão em torno de 1,8 V. Nesse intervalo que vai de 1,4 a 1,8 V ocorre formação de óxido e hidróxidos devido ao fato da superfície do eletrodo adsorver moléculas de água (COSTA et al., 2019).

A primeira reação que ocorre é a de formação de hidróxido de Ouro, Au(OH)_{ads}, e posteriormente esse hidróxido é oxidado a óxido de ouro, AuO(H₂O)_{ads}. A partir deste momento há a formação do pico de inversão iniciando uma varredura reversa a qual teve uma queda formando um pico catódico em 1,2 V. Neste ponto ocorre uma terceira reação que consiste na redução do óxido de ouro tendo como produto Au e duas moléculas de água, após isto a corrente catódica sofre aumento retornando ao início do ciclo (COSTA et al., 2019). As reações que ocorrem no sistema estão descritas a seguir:



Gráfico 1 - Voltamograma cíclico do ouro em solução ácida (H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹), $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, janela de potencial de 0,05-1,8 V, temperatura ambiente



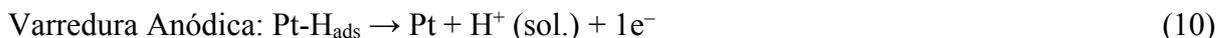
Fonte: O autor (2023)

Ao observar a região situada entre 0,1 e 1,2 V, pode-se notar uma corrente constante a qual denomina-se corrente não-faradáica, nesse intervalo de potencial a corrente nem aumenta e nem diminui, isto é, não ocorrem reações de oxidação e redução na superfície do eletrodo. O que caracteriza uma corrente não-faradáica é a ausência de reações eletroquímicas na interface eletrodo/solução (SKOOG; HOLLER, 2006). Este resultado comprova a eficiência da limpeza, evidenciando que a superfície do eletrodo estava livre de impurezas, possibilitando também que o disco de ouro servisse de suporte, visto que os experimentos posteriores (atividades catalíticas) foram realizados em intervalo de potencial de 0,05-1,1 V.

5.2 Voltametria cíclica na presença do eletrólito suporte

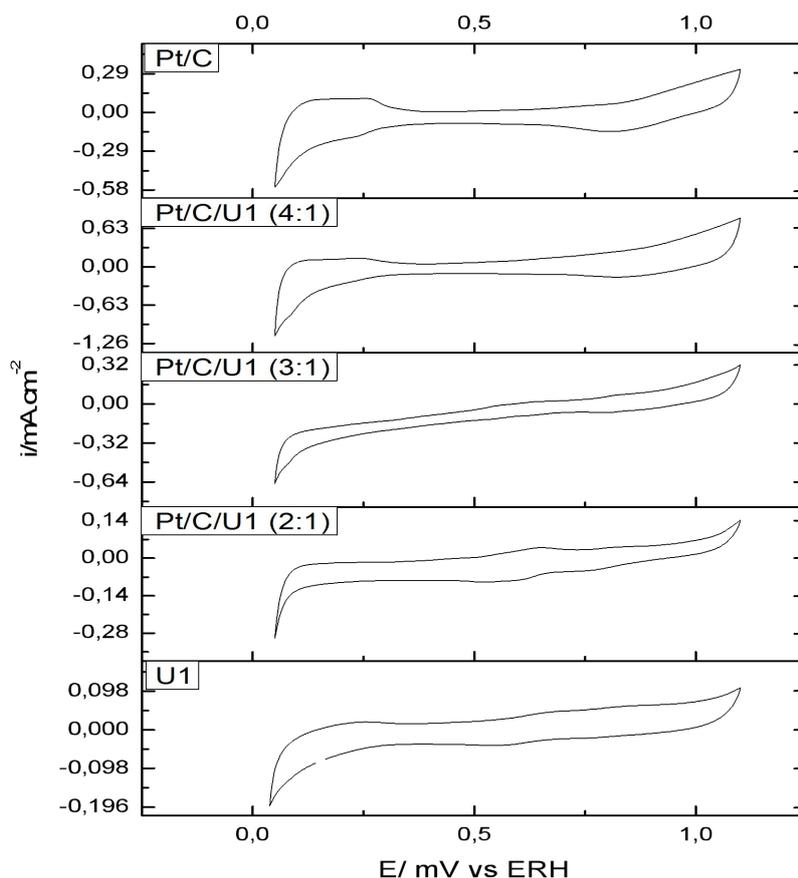
O Gráfico 2 mostra os dados voltamétricos dos catalisadores Pt/C, U1 e Pt/C/U1 (proporção 2:1; 3:1 e 4:1) em solução de ácido sulfúrico H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Percebe-se que existem três regiões que se diferenciam de maneira bem visível para Pt/C, o que não acontece para U1 e Pt/C/U1 (2:1 e 3:1), justamente pela presença de um outro material catalítico, entretanto, é possível vê-las semelhantemente no catalisador Pt/C/U1 (4:1) pela razão de haver uma grande quantidade de Pt/C. A região que se encontra entre 0,05 e 0,35 V vs. ERH, compreende a região do hidrogênio, nela ocorrem os processos de adsorção/dessorção de hidrogênio, os íons H^+ oriundos da dissociação do ácido sulfúrico H_2SO_4 são reduzidos durante a varredura catódica e novamente oxidados pela corrente anódica quando adsorvidos na

superfície do eletrocatalisador (BARBOSA, 2017), conforme as reações na superfície da Pt abaixo (SANTOS, 2001).



O significado do processo de adsorção/dessorção consiste no fato de que no sentido direto, ou seja, na corrente anódica, o hidrogênio adsorvido na superfície do eletrocatalisador é oxidado e se desprende da platina na forma de H^+ liberando 1e^- . No sentido inverso, isto é, na varredura catódica se adsorve novamente o íon H^+ na superfície da platina, desta vez para ser reduzido. (SANTOS, 2001).

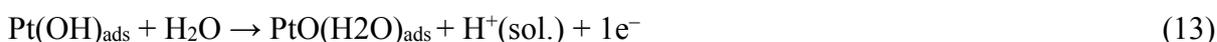
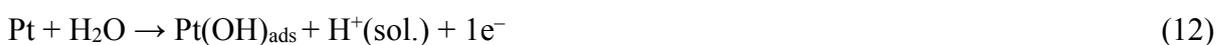
Gráfico 2 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt/C, U1 e Pt/C/U1 (2:1; 3:1 e 4:1) em solução ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\ \text{mol.L}^{-1}$), $\nu = 10\ \text{mV.s}^{-1}$, janela de potencial de 0,05-1,1 V, temperatura ambiente



Fonte: O autor (2023)

A região central entre 0,35 e 0,7 V vs. ERH segundo o que evidencia o gráfico, é chamada de dupla camada elétrica onde não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio

eletrólito, por isso se apresenta como uma região de corrente constante tanto na varredura anódica quanto na varredura catódica. Por último, a região compreendida entre 0,7 e 1,1 V vs. ERH consiste na região de oxidação da platina, sendo que os potenciais menores nessa faixa representam a adsorção de OH pela platina formando $\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}}$, em consequência da dissociação das moléculas de água; em potenciais maiores ocorre a formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados. Nessa região a platina sofre oxidação pelo simples fato de estar ligada a espécies em que há a presença do átomo de oxigênio, o qual é mais eletronegativo (BARBOSA, 2017). Abaixo tem-se as reações da região de oxirredução da platina (SANTOS, 2001)

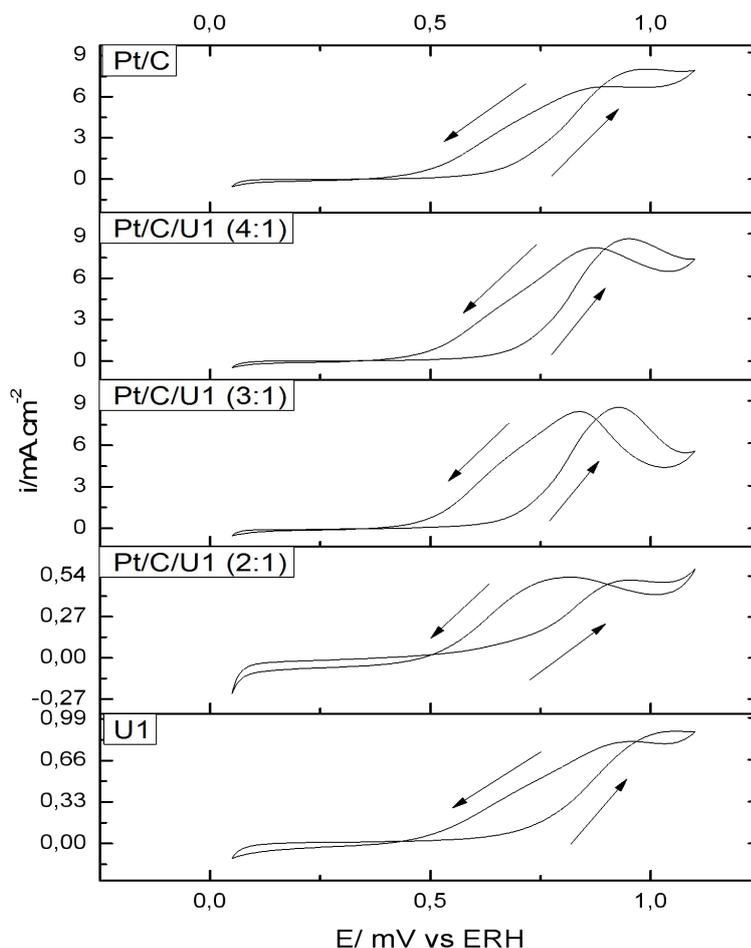


5.3 Voltametria cíclica na presença do álcool

O Gráfico 3 mostra a atividade dos eletrocatalisadores Pt/C, U1 e Pt/C/U1 (2:1; 3:1 e 4:1) frente à eletro-oxidação do etanol na concentração de 1 mol.L^{-1} . Uma primeira observação interessante está no desempenho do complexo U1, este apresenta atividade eletroquímica frente à oxidação de etanol embora sua densidade de corrente seja 10 vezes menor em relação a Pt/C. As setas indicam o caminho direto e inverso das varreduras.

Os gráficos demonstram que nos potenciais iniciais a densidade de corrente é constante evidenciando que nenhum processo eletroquímico está acontecendo. Isto acontece pelo fato de que as moléculas de etanol estão adsorvidas na superfície do catalisador e bloqueiam a região de adsorção/dessorção de hidrogênio. A partir de um dado valor de potencial o processo de eletro-oxidação se inicia gerando um crescimento de densidade de corrente até atingir um pico (densidade de corrente de pico, J) e depois um decréscimo de densidade de corrente. Essa diminuição se dá em razão da superfície do catalisador ficar ocupada por compostos intermediários, os quais não foram completamente oxidados, e que bloqueiam os sítios ativos do catalisador impedindo que outras moléculas de etanol sejam oxidadas, fazendo com que haja a queda na densidade de corrente. A varredura inversa apresenta um crescimento da densidade de corrente, que consiste na oxidação dos compostos intermediários de reação, liberando os sítios ativos e um novo pico de oxidação é gerado.

Gráfico 3 - Voltamogramas cíclicos dos catalisadores Pt/C, U1 e Pt/C/U1 (2:1; 3:1 e 4:1) na presença de etanol 1 mol.L^{-1} , $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, janela de potencial de 0,05-1,1 V, temperatura ambiente



Fonte: O autor (2023)

Logo, os resultados de menor potencial de oxidação (menos positivo) e/ou maior densidade de corrente justificam as características de um bom catalisador em reações de eletro-oxidação. Nesse sentido, a oxidação do etanol iniciou-se em um potencial menos positivo com a atuação do catalisador misto Pt/C/U1 (2:1), em torno de 0,4 V vs. ERH, enquanto Pt/C e U1 em torno de 0,6 V. Contudo, as densidades de correntes de pico do catalisador misto (2:1) produzidas tanto na corrente anódica quanto na corrente catódica, foram em torno de 0,6 mA.cm⁻², próximas do catalisador U1 e, portanto, bem inferiores as outras proporções do híbrido, inclusive Pt/C, sugerindo que a adição do complexo colabora em momentos iniciais da reação, **mas não apresenta seletividade para formação de CO₂.**

Pt/C/U1 nas proporções 3:1 e 4:1 apresentam início do processo de eletro-oxidação a partir de 0,6 V vs. ERH, de forma análoga aos outros catalisadores, exceto Pt/C/U1 na proporção 2:1, o qual foi o único que adiantou o processo de eletro-oxidação do etanol. Ao observar os catalisadores Pt/C, Pt/C/U1 3:1 e 4:1 verifica-se que há uma semelhança no que diz

respeito a densidade máxima de corrente produzida. Nos três catalisadores a densidade de corrente de pico produzida ficou em torno de $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Avaliando apenas os catalisadores híbridos, observou-se que a partir da proporção 3:1 a densidade de corrente aumenta cerca de 10 vezes em relação a 2:1. Pt/C/U1 4:1 tem comportamento similar ao 3:1 com leve diferença na densidade máxima de corrente.

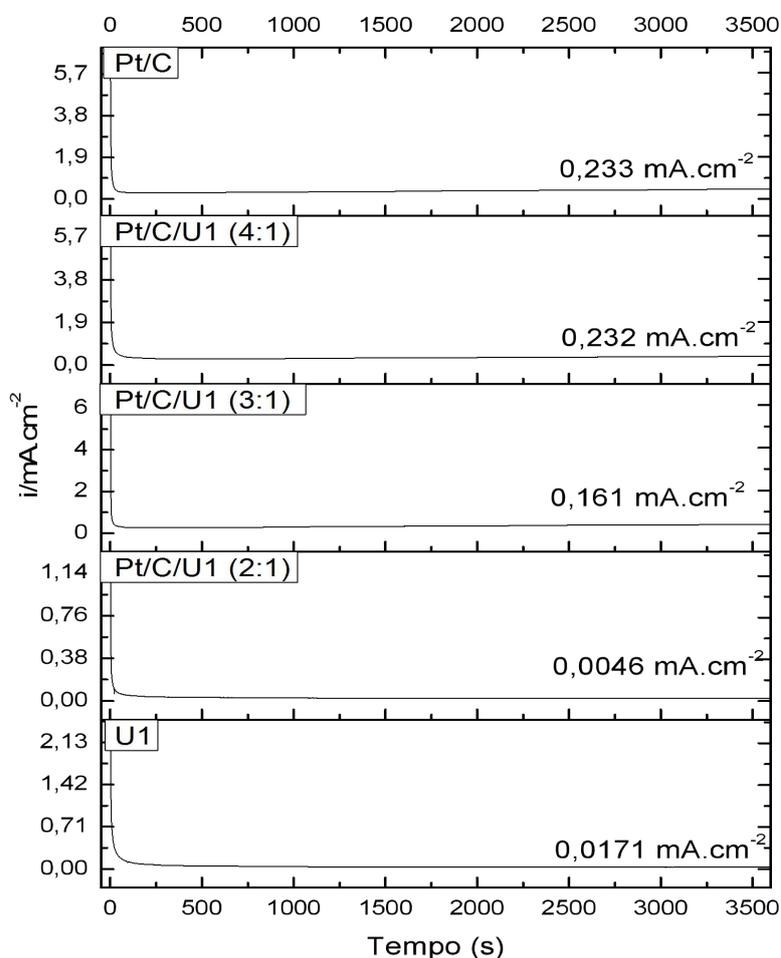
O ponto mais importante dentre os híbridos é que apenas a proporção 2:1 apresentou um bom resultado no que diz respeito ao início da oxidação do etanol, por iniciar o processo em um potencial menos positivo em relação aos outros; estabelecendo um limite de desempenho quanto a junção do Pt/C ao complexo U1, ou seja, conforme aumenta a quantidade de platina, no catalisador misto essa função oriunda do complexo U1 se desfaz. Sendo assim, em termos de potencial de início de oxidação, o catalisador híbrido na proporção 2:1 apresentou melhor resultado tendo em vista também que nessa proporção demandou-se menos do catalisador metálico, fator economicamente importante.

5.4 Cronoamperometria na presença do álcool

O Gráfico 4 apresenta a atividade dos eletrocatalisadores em etanol utilizando a técnica eletroquímica designada cronoamperometria. Os gráficos a seguir mostram o desempenho dos eletrocatalisadores através da cronoamperometria, onde é fixado um potencial (0,6 V) e se avalia a eficiência da atividade catalítica em função do tempo, verificando o comportamento da densidade de corrente ao longo do tempo. Essa técnica permite avaliar a atividade catalítica desconsiderando fenômenos transitórios associados as mudanças no campo elétrico dos eletrodos medindo apenas a taxa média de eletro-oxidação do etanol (FERREIRA, 2009).

Observou-se que durante os primeiros segundos houve um decréscimo de densidade de corrente semelhante para os eletrocatalisadores, isso se deve ao fato de a reação de oxidação acontecer nos primeiros segundos, considerando o potencial aplicado de 0,6 V, e ao mesmo tempo o rápido acúmulo de adsorbatos na superfície do eletrocatalisador, dificultando a chegada de outras moléculas de etanol e sua oxidação. Concluindo os 3600 s de análise, os catalisadores Pt/C, U1 e Pt/C/U1 (2:1; 3:1 e 4:1) apresentaram densidade de corrente conforme os valores destacados nos gráficos. Pt/C e Pt/C/U1 4:1 apresentaram maiores densidades de correntes, o que caracterizou uma boa atividade catalítica para esses dois eletrocatalisadores nesse potencial.

Gráfico 4 - Curvas cronoamperométricas a 0,6V em 3600 s dos catalisadores Pt/C, U1 e Pt/C/U1 (2:1; 3:1 e 4:1) em etanol 1 mol.L⁻¹, temperatura ambiente



Fonte: O autor (2023)

Ao observar as curvas cronoamperométricas, pode-se notar que o Pt/C apresentou maior densidade de corrente ao findar a análise com 0,233 mA.cm⁻², em segundo tem-se o catalisador 4:1 (0,232 mA.cm⁻²), porém próxima a do Pt/C, e em terceiro tem-se o híbrido na proporção 3:1 com densidade de corrente bem inferior aos outros dois catalisadores; 0,161 mA.cm⁻². Os dois catalisadores que apresentaram as menores densidades de corrente foram: o complexo U1 e Pt/C/U1 (2:1) com 0,0171 e 0,0046 mA.cm⁻², respectivamente. De acordo com as análises verificou-se que o catalisador Pt/C/U1 (2:1) exibiu melhor desempenho, em comparação as outras proporções do híbrido quanto ao início do processo de eletro-oxidação do etanol em potenciais menos positivos. Todavia, assim como evidenciado pelos voltamogramas cíclicos, a proporção 2:1 apresentou baixa densidade de corrente segundo os dados cronoamperométricos.

Desta forma, entende-se que ao aumentar a quantidade de Pt/C no catalisador misto, a ação do complexo de urânio U1 é inibida no que diz respeito ao potencial de início da oxidação, isto provavelmente se explica por razões físicas de interação entre os catalisadores que constituem o híbrido. A adição do complexo U1 aos eletrodos metálicos resultou em um efeito benéfico na atividade catalítica de Pt/C em reação de eletro-oxidação de etanol. A função do complexo não está bem elucidada, e encontra-se em andamento, mas pode-se indicar que o complexo pode atuar como cocatalisador ofertando espécies oxigenadas, através da interação com a água, ao catalisador Pt/C, esse responsável pela adsorção dissociativa do etanol, permitindo a ocorrência dos processos oxidativos. Outro ponto de avaliação está em função das correntes normalizadas pela área geométrica, o que sugere que a adição de 20 a 25% (porcentagem em peso) de U1 preliminarmente deve aumentar consideravelmente a área superficial ativa do eletrodo Pt/C (COSTA et al.,2019).

Vale lembrar que U1 possui em sua estrutura átomos eletronegativos como oxigênio, úteis para um possível fornecimento de espécies oxigenadas durante o processo conhecido como mecanismo bifuncional. Sendo assim, para que haja esse processo é necessário que o complexo U1 não esteja presente na constituição do catalisador híbrido com proporção muito inferior a do Pt/C. Em outras palavras, o cocatalisador U1 só atua de forma eficiente ao lado do electrocatalisador metálico quando este não está em grande quantidade, de modo contrário, desaparecerá a função do U1 e só se terá as grandes densidades de correntes propiciadas pelo Pt/C.

6 - CONCLUSÃO

Em síntese, de acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que os catalisadores mais eficiente em termos de densidade de corrente foram o Pt/C e o Pt/C/U1 4:1, os quais apresentaram os maiores valores segundo dados dos voltamogramas e das curvas cronoamperométricas, as quais informam o desempenho do catalisador frente a eletrooxidação do etanol ao longo do tempo. Permitiu-se também concluir que só foi possível, dentre as proporções, atuar de forma eficiente o catalisador Pt/C/U1 2:1 metal/complexo de urânio, pelo fato de ter possibilitado o início da oxidação do etanol em um potencial menos positivo em relação aos demais catalisadores, apesar de que tenha apresentado a menor densidade de corrente segundo os voltamogramas e os dados cronoamperométricos. Mas, tendo como premissa a diminuição da quantidade de platina a ser necessária na constituição do catalisador híbrido e ao mesmo tempo uma melhora da performance da atividade catalítica em relação aos

potenciais iniciais de oxidação do substrato, o eletrocatalisador Pt/C/U1 2:1 se mostrou como o mais promissor.

7. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, E. L. **Preparação e caracterização de bases de Schiff e complexo d metálicos a partir de quitosana e derivados de Salicilaldeido**. Tese - Universidade de São Paulo - USP, São Carlos, 2015.

AVECILLA, F. et al. **Influence of polydentate ligands in the structure of dinuclear vanadium compounds**. Pure Appl. Chem., v. 81, n. 7, p. 1297, 2009.

BARBOSA, E. M. **O estudo eletroquímico da mistura metanol-etanol**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Amazonas -UFAM, Itacoatiara, 2017.

BARBOSA, Elizomar Medeiros; SOUZA, Kaique Soares; OLIVEIRA, Pedro Henrique Siqueira de.; COSTA, Italo Santos; FRANÇA, Igor Vinícius de.; MELLO, Lucas dos Santos; DOCKAL, Edward Ralph; JÚNIOR, José Wilmo da Cruz; SOUZA, Elson Almeida; MAIA, Paulo José de Souza. **Uranyl Salen-Type Complex as Co-catalyst for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol**. *Eletrocatalisys* 13, 91-100, 2022.

BOCKRIS, J.O'M; MINEVSKI, Z. **Two Zones of Impurities Observed After Prolonged Electrolysis of Deuterium on Palladium, "Infinite Energy**. No 5 and 6, p.67, 1996.

BUFFON, Regina. **Catálise por Compostos de coordenação**. *Chemkeys*, pg. 1, 2002.

CAMP, C et al. **Synthesis of Electron-Rich Uranium (IV) Complexes Supported by Tridentate Schiff Base Ligands and Their Multi-Electron Redox Chemistry**. *Inorganic Chemistry*, v. 52, p. 7078, 2013.

CARDOSO, Elisangela Silvana. **Síntese e caracterização de eletrocatalisadores Pt/c, PtAu/c e PtAuBi/c pelo método da redução via feixe de elétrons para oxidação direta de metanol e etanol**. Dissertação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2012.

CARRET. L; FRIEDRICH, K.A; STIMMING, U. **Fundamentals and Applications**. *Fuel Cells* 1, p. 5, 2001.

CASTRO, Carla Regina Alves de. **Eletrooxidação de etanol sobre PtSnRh/C em meio alcalino**. Trabalho de conclusão de curso - Universidade federal do Amazonas - Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia - ICET, Itacoatiara, 2017.

COSTA, Italo Santos; OLIVEIRA, Pedro Henrique Silva; SANTOS, Erivana Batista dos.; MAIA, Paulo José Sousa; SOUZA, Elson Almeida de. **Complexo derivado de perileno como cocatalisador na eletrooxidação de etanol**. Periódico Tchê Química, vol. 16, Nº. 32, 1-8, 2019.

CRABTREE, R.H. **The Organometallic Chemistry of the Transition Metals**. Wiley, New York, 1994.

FERREIRA, Luane E.M; RIBEIRO, Ruan S.A; MADRIAGA, Vinícius G.C; VASCONCELOS, Sancler C.; SHIMABUKURO, Eric T.T; ROSSA, Vincius; VIEIRA, SARA S.; PASSOS, Fabio B.; LIMA, Thiago M. **Uma Breve Revisão sobre Catálise por Átomos Isolados: Conceitos e aplicações**. Quim. Nova, Vol. 45, No. 2, 194-206, 2022.

FERREIRA, R. de Q. **Desenvolvimento e aplicação de um novo ensaio para a determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de compostos modelo e de matrizes complexas**. Tese - Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2009.

GATTO, Claudia Cristina. **Síntese e análise estrutural de complexos de urânio (VI) com hidrazonas, semicarbazonas e ligantes relacionadas**. Tese - Universidade Federal de Santa Maria - UFMS - Santa Maria - RS, 2006.

GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. **Alloys and oxides on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation**. Journal of Power Sources, v. 195, n. 11, p. 3394-3401, 2010.

GONZALEZ, E. R. **Eletrocatalise e Poluição Ambiental**. Química Nova, v. 23, p. 262, 2000.

FONSECA, I; PROENÇA, L; CAPELO, S. **A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão**. Vol. 34, nº1, 2015.

INAGAKI, M. et al. **Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications**. Carbon, v. 107, p. 448–473, 2016.

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.

SANTOS, V. P.; FILHO, G. T. **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)**. QuímicaNova, vol. 24, nº 6, p. 856-863, 2001.

SUSSUCHI, Eliana Midori. **Complexos de rutênio com polipiridinas e fosfinas como ligantes: catalisadores em oxidações e reduções de compostos orgânicos**. Universidade de São Paulo - USP, Ribeirão Preto, 2005.

NETO, A. O.; DIAS, R. R., RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V., LINARDI, M. **Eletrooxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool**. Eclética Química, v. 31, n. 1, p. 81-88, 2006.

PACHECO, W.F; SEMAAN, F.S; ALMEIDA, V.G.K; RITTA, A.G.S.L; AURELIO, R.Q. **Voltametria: uma breve revisão sobre os conceitos**. Virtual de Quim, v. 5 n. 4, p. 519, 2013.

SILVA, Carlos Luís Santos. **Desenvolvimento de catalisadores de platina suportada em materiais carbonáceos para a reação de wgs**. Tese - Universidade Federal da Bahia - UFB, Instituto de Química, Salvador - Bahia, 2018.

SKOOG, W.; HOLLER, C. **Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana**. São Paulo: Editora Thomson, 2006.

VILULAS, H. M.; TICIANELLI, E. A; GONZALEZ, E. R. **Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis**. Química nova na escola, nº15, p. 28-34, 2002.

ZHOU, Z. Y. et al. **In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of ethanol on Pd electrode in alkaline media**. Electrochimica Acta, v. 55, p. 7995-7999, 2010.