



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Conversão de metano em metanol usando complexos moleculares de metais de transição em um reator de eletrólito polimérico tipo célula a combustível**

**LUÍS MARCELO GARCIA DA SILVA**

**Tese apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Almir Oliveira Neto.**

**São Paulo**

**2022**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Conversão de metano em metanol usando complexos moleculares de metais de transição em um reator de eletrólito polimérico tipo célula a combustível**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

**LUÍS MARCELO GARCIA DA SILVA**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientador:**

**Prof. Dr. Almir Oliveira Neto.**

**São Paulo**

**2022**

Fonte de Financiamento: FAPESP / CINE

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

GARCIA DA SILVA, L. M. ***Conversão de metano em metanol usando complexos moleculares de metais de transição em um reator de eletrólito polimérico tipo célula a combustível***. 2022. 102 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Garcia da Silva, Luis Marcelo

Conversão de metano em metanol usando complexos moleculares de metais de transição em um reator de eletrólito polimérico tipo célula a combustível / Luis Marcelo Garcia da Silva; orientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2022.  
103 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Oxidação parcial do metano. 2. Complexos moleculares. 3. Reator de eletrólito polimérico tipo célula a combustível. I. Oliveira Neto, Almir , orient. II. Título.



Universidade de São Paulo

Janus

## ATA DE DEFESA

Aluno: 85134 - 11080407 - 1 / Página 1 de 1

Ata de defesa de Tese do(a) Senhor(a) Luis Marcelo Garcia da Silva no Programa: Tecnologia Nuclear, do(a) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo.

Aos 22 dias do mês de junho de 2022, no(a) Google Meet realizou-se a Defesa da Tese do(a) Senhor(a) Luis Marcelo Garcia da Silva, apresentada para a obtenção do título de Doutor intitulada:

"Conversão de metano em metanol usando complexos moleculares de metais de transição em um reator de eletrólito polimérico tipo célula a combustível"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Almir Oliveira Neto	Presidente	IPEN(IPEN)	Não Votante
Everaldo Carlos Venancio	Titular	UFABC - Externo	Aprovado
João Guilherme Rocha Poço	Titular	FEI-PUC-SP - Externo	Aprovado
Cristiane Angelica Ottoni	Titular	UNESP-SV - Externo	Aprovado

**Resultado Final:** Aprovado

Eu, \_\_\_\_\_, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as) examinadores. São Paulo, aos 22 dias do mês de junho de 2022.

  
Everaldo Carlos Venancio

  
João Guilherme Rocha Poço

  
Cristiane Angelica Ottoni

  
Almir Oliveira Neto  
Presidente da Comissão Julgadora

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_ e, portanto, o(a) aluno(a) faz jus ao título de Doutor em Ciências obtido no Programa Tecnologia Nuclear - Área de concentração: Tecnologia Nuclear - Materiais.

\_\_\_\_\_  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

## **Dedicatória**

Às vidas perdidas para a COVID-19

À ciência brasileira duramente atacada e desacreditada

A todos os estudantes de pós-graduação do Brasil

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço a Deus.

Ao CINE, FAPESP e SHELL pelo financiamento dos meus estudos.

Agradeço também à minha mãe pelas infinitas orações e ao meu pai e demais familiares pelo apoio.

Agradeço especialmente à minha esposa Raquel Bosocolo e sua família por todo o apoio e suporte necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Família Paluan por ter acreditado e ajudado a realizar este sonho.

Ao meu orientador Almir Oliveira Neto, aos professores Everaldo Carlos Venancio, Renato Altobelli Antunes, Adam Duong e a professora Dolores Lazar, aos pós doutorandos Júlio Nandenha, Rodrigo de Souza, Andrezza Ramos e Priscilla Zambiazzi, por toda a ajuda e incentivo que tornaram possível a realização desse trabalho.

Ao IPEN, UFABC e UQTR.

A todos os professores e técnicos, que são tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento desta tese . Aos meus amigos de laboratório Araceli Jardim, Bruno Villardi, Camila Godoi, Conrado Vasconcelos, Gracyelly Leocadio, Khoula Chair, Love Karan, Mariana Lima, Midhun Mohan, Monique dos Santos, Nathália Azeredo, Navadeep Shrivastava, Nivaldo Filho, Paulo Rodrigues, Sanil Rajak, Silvano Leal e Victoria Maia pelo incentivo e pela ajuda constante.

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que emprestaram um pouco do seu tempo para que esse trabalho se tornasse possível.

*"Absque sudore et labore nullum opus perfectum est"*

*Schrevelius*

## RESUMO

DA SILVA, L. M. G **Conversão de metano em metanol usando complexos moleculares de metais de transição em um reator de eletrólito polimérico tipo célula a combustível.** 2022. 103p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O crescimento econômico vem atrelado a um maior consumo de energia e a uma alta das emissões de gases de efeito estufa. Neste trabalho, investigamos a relação ótima entre os complexos moleculares [6, 6'-(2, 2 complexo '-bipiridina-6, 6'-dil)bis(1,3,5-triazina-2,4-diamina)](nitrato-O)cobre(II) e cis-[6-(piridin-2-il)-1,3,5-triazina-2,4diamina](dicloro)paládio(II) misturados ao carbono nas porcentagens de 2,5% 5% 10% e 20% (m/m) para obtenção de eletrocatalisadores estáveis, condutores e funcionais com redução na quantidade de metal utilizado para a conversão de metano em metanol, utilizando um reator de eletrólito polimérico tipo célula a combustível. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de FT-IR e Raman a fim de obter informações estruturais dos complexos moleculares a respeito das interações entre o ligante e o metal. Foram utilizadas as técnicas de difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para obtenção de informações das estruturas dos complexos, como também informações químicas da superfície dos catalisadores. A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para obter informações a respeito das características morfológicas das nanoestruturas. Foram feitas análises eletroquímicas as quais indicaram que o “Complexo-Cu e o Complexo-Pd”, quando adicionados em quantidades adequadas ao carbono, produzem espécies radiculares, as quais compreendem a etapa fundamental para oxidação parcial do metano. Os testes em reatores juntamente com as análises de suas alíquotas por FTIR mostram que as composições mais ativas do “Complexo” foram Pd 20% seguida de Cu 2,5 e 5%(m/m) em carbono, os quais obtiveram maiores valores de circuito aberto, além da maior produção de metanol quantificadas por Raman, com taxas de reação de 4,2 mol.L<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>, 1,85 mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> e 1,65 mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, respectivamente.

Palavras-chave: Oxidação parcial do metano, complexos moleculares, reator de eletrólito polimérico tipo célula a combustível



## ABSTRACT

DA SILVA, L. M. G **Conversion of methane to methanol using molecular transition metal complexes in a fuel cell polymeric electrolyte reactor.**2022. 103p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Economic growth is linked to higher energy consumption and higher greenhouse gas emissions. In this work, we investigated the optimal relationship between the molecular complexes [6,6'-(2, 2'-bipyridine-6, 6'-diyl)bis(1,3,5-triazine-2,4-diamine)](nitrate-O)copper(II) and cis-[6-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine](dichloro)palladium(II) mixed with carbon in the percentages of 2.5% 5% 10% and 20%(w/w) to obtain stable, conductive and functional electrocatalysts with a reduction in the amount of metal used for the conversion of methane into methanol, using a fuel cell polymeric electrolyte reactor. The materials were characterized by FT-IR and Raman techniques to obtain structural information from the molecular complexes regarding the interactions between the ligand and the metal. The techniques of X-ray diffraction and X-ray excited photoelectron spectroscopy were used to obtain information on the structures of the complexes, as well as chemical information on the surface of the catalysts. Transmission electron microscopy was used to obtain information about the morphological characteristics of the nanostructures. Electrochemical analyses indicated that the “Cu-Complex” and the “Pd-Complex”, when added in adequate amounts to carbon, produce radical species, which comprise the fundamental step for partial oxidation of methane. The tests in reactors together with the analysis of their aliquots by FT-IR show that the most active compositions of “Complex” were Pd 20% followed by Cu 2.5 and 5%(w/w) in carbon, which obtained higher open circuit values, in addition to the highest production of methanol quantified by Raman, with reaction rates of  $4.2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ,  $1.85 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$  and  $1.65 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , respectively.

Keywords: Partial oxidation of methane, molecular complexes, fuel cell polymeric electrolyte reactor

## Lista de Figuras

Figura 1 – Estimativa das reservas mundiais de gás natural 2020 .....	20
Figura 2 – Esquema para a conversão de gás natural: (1) conversão em gás de síntese, (2) formação de produtos não seletivos via Fischer-Tropsch, (3) etapas de craqueamento e refino, (4) formação direta de produtos seletivos via Fischer-Tropsch.....	22
Figura 3 – Esquema de conversão direta do metano pelo método eletroquímico: a) ativação eletroquímica direta, b) ativação eletroquímica indireta adaptado Arminio-Ravelo et al. <sup>29</sup> .....	23
Figura 4 – Estruturas orgânicas, cristalinas, catalíticas e porosas: a) <i>Molecular complexes</i> , b) MOFs, c) COFs e d) HOFs adaptado de RAJAK et al. <sup>40</sup> .....	29
Figura 5 – Representação esquemática do processo de síntese do Complexo-Cu ..	32
Figura 6 – Representação esquemática do processo de síntese do Complexo-Pd ..	34
Figura 7 – Curva de calibração em diferentes proporções de CH <sub>3</sub> OH + KOH .....	41
Figura 8 – Imagem ilustrativa do reator.....	45
Figura 9 – Espectros de a) FT-IR e b) Raman do Complexo-Cu c) Estrutura molecular do Complexo-Cu <sup>42</sup> . (*) indicação das bandas de absorção da triazina e bipyridina. ....	47
Figura 10 – a) Difratoograma de raios X e b) estrutura cristalina 3-D do Complexo-Cu. ....	48
Figura 11 – Imagens de MET do complexo-Cu: A) 100nm, B) 50nm, C) 10nm, D) 5nm e E) 5nm ampliada.....	50
Figura 12 – Espectros de XPS de alta resolução do complexo-Cu: a) C 1s, b) N 1s, c) Cu 2p e d) O 1s. ....	52
Figura 13 – Espectro de ampla varredura do ComplexoCu .....	54
Figura 14 – Voltametria cíclica Complexo-Cu : nas proporções de 2,5%, 5%, 10% e 20% em 1 mol.L <sup>-1</sup> KOH (v = 10 mV.s <sup>-1</sup> ).....	55
Figura 15 – Voltamogramas RRDE do Complexo-Cu : nas proporções de 2,5%, 5%, 10% e 20% com velocidade de 1600 r.p.m. em eletrólito insaturado de O <sub>2</sub> .....	57
Figura 16 – Seletividade na formação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % pelo potencial aplicado: Complexo-Cu nas proporções de 2,5%, 5%, 10% e 20%. Fonte: próprio autor.....	58

Figura 17 – Curvas de polarização de um REP-CC: com 5 cm <sup>2</sup> à temperatura ambiente usando ânodos das diferentes proporções de catalisadores de Complexo-Cu/Carbon Vulcan (carga de catalisador de 5 mg.cm <sup>-2</sup> ) e Pt/C BASF como o cátodo em todos os experimentos (catalisador de 1 mg.cm <sup>-2</sup> Pt carregando com 20% em peso de Pt carregando em carbono), membrana de Nafion 117 tratada com KOH 1,0 mol.L <sup>-1</sup> + CH <sub>4</sub> a 50 mL.min <sup>-1</sup> e fluxo de O <sub>2</sub> a 200 mL.min <sup>-1</sup> .....	60
Figura 18 – Espectros FT-IR do efluente do REP-CC: (a) Complexo-Cu 2,5%, (b) Complexo-Cu 5%, (c) Complexo-Cu 10% e (d) Complexo-Cu 20% em vários potenciais em 1,0 mol.L <sup>-1</sup> KOH, e o fluxo de metano foi ajustado para 50 mL.min <sup>-1</sup> .....	61
Figura 19 – Taxas de metanol formado por potencial em cada uma das composições .....	64
Figura 20 – Espectros de a) FT-IR e b) Raman do Complexo-Pd c) Estrutura molecular do Complexo-Pd <sup>42</sup> .....	66
Figura 21 – a) Difratograma de raios X e b) estrutura cristalina 3-D do Complexo-Pd.....	68
Figura 22 – Imagens de MET do Complexo-Pd: A) 50nm, B) 10nm, C) 5nm, D) 5nm ampliada.....	69
Figura 23 – Espectros de XPS de alta resolução do Complexo-Pd: a) C 1s, b) N 1s, c) Cu 2p e d) O 1s.....	71
Figura 24 –Espectro de ampla varredura do Complexo-Pd.....	73
Figura 25 – Voltametria cíclica Complexo-Pd : nas proporçõesde 2,5%,5%,10% e 20% em 1 mol.L <sup>-1</sup> KOH (v = 10 mV.s <sup>-1</sup> ).....	74
Figura 26 – Voltamogramas RRDE do Complexo-Pd : nas proporções de 2,5%,5%,10% e 20% com velocidade de 1600 r.p.m. em eletrólito insaturado de O <sub>2</sub> .....	76
Figura 27 – Seletividade na formação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % pelo potencial aplicado: Complexo-Pd nas proporções de 2,5%,5%,10% e 20%.....	77
Figura 28 – Curvas de polarização de um REP-CC: com 5 cm <sup>2</sup> à temperatura ambiente usando ânodos das diferentes proporções de catalisadores de Complexo-Pd/Carbon Vulcan (carga de catalisador de 5 mg.cm <sup>-2</sup> ) e Pt/C BASF como o cátodo em todos os experimentos (catalisador de 1 mg.cm <sup>-2</sup> Pt carregando com 20% em peso de Pt carregando em carbono), membrana de	

Nafion 117 tratada com KOH 1,0 mol.L <sup>-1</sup> + CH <sub>4</sub> a 50 mL.min <sup>-1</sup> e fluxo de O <sub>2</sub> a 200 mL.min <sup>-1</sup> .....	78
Figura 29 – Espectros FT-IR do efluente do REP-CC: (a) Complexo-Pd 2,5%, (b) Complexo-Pd 5%, (c) Complexo-Pd 10% e (d) Complexo-Pd 20% em vários potenciais em 1,0 mol L <sup>-1</sup> KOH, e o fluxo de metano foi ajustado para 50 mL min <sup>-1</sup> .....	80
Figura 30 – Taxas de reação de metanol formado por potencial em cada uma das composições.....	82
Figura 31 – Estruturas dos Complexo-Cu e Complexo-Pd.....	83
Figura 32 – Tendências na atividade de redução de oxigênio em função da energia de ligação do oxigênio. ....	84

## Lista de Tabelas

Tabela 1—Proporção de complexos moleculares em carbono Vulcan. ....	35
Tabela 2—Proporções atômicas dos elementos do Complexo-Cu .....	54
Tabela 3—Proporções atômicas dos elementos do Complexo-Pd .....	73
Tabela 4— Resultados comparativos de taxas de metanol, seletividade de formação de formação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % e densidade de potência. ....	85

## Lista de Siglas, Abrevaturas e Símbolos

$\text{kJ}$	Quilojoule
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
$\sim$	aproximadamente
$\%$	porcentagem
$\text{g}$	grama
$\text{mg}$	miligrama
$\text{cm}$	centímetro
$\text{nm}$	nanômetro
$\text{L}$	Litro
$\text{mL}$	Mililitro
$\mu\text{L}$	Microlitro
$\text{V}$	Volt
$\text{mV}$	Milivolt
$\text{eV}$	Elétron-volt
$\text{W}$	Watt
$\text{mW}$	Miliwatt
$\text{A}$	Ampere
$\text{mA}$	Miliampere
$\mu\text{A}$	Microampere
$\text{atm}$	Pressão atmosférica
$\text{Å}$	Angström
$\Phi$	Fi
$\nu$	Nu
$\Theta$	Teta
$\pi$	Pi
$\delta$	Delta

u.a.	Unidades arbitrárias
REP-CC	Reatore de Eletrólito Polimérico - tipo Célula a Combustível
MOF	Estrutura Orgânicas Metálicas
COF	Estruturas Orgânicas Covalentes
HOF	Estruturas Orgânicas Ligadas por Hidrogênio
IUPAC	União Internacioanl de Quiímica Pura e Aplicada
PEM	Membrana de eletrólito polimérico ou membrana de troca protônica
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana trocadora de Prótons
AEMFC	Célula a Combustível de Membrana trocadora de Ânions
DAT	Diaminotriazinil
DRX	Difração de Raio-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
ATR	Reflectância Total Atenuada
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
RDDE	Eletrodo de Disco Anel Rotatório
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
OCV	<i>Open-circuit voltage</i> ou voltagem de circuito aberto
Pt	Platina
Pd	Paládio
PdO	Óxido de paládio
Pd <sup>0</sup>	Paládio metálico
Au	Ouro
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre II
Cu <sup>2+</sup>	Cúprico
Ag	Prata
Ru	Rutênio

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
2.1. Metano.....	20
2.2. Conversão do Metano.....	21
2.3. Reator de eletrólito polimérico .....	26
2.4. Eletrocatalisadores .....	27
<b>3. OBJETIVO</b> .....	30
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	31
4.1. Síntese e caracterização dos eletrocatalisadores .....	31
4.1.1. Difração de raios X.....	35
4.1.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	37
4.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão .....	38
4.1.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	39
4.1.5. Espectroscopia Raman .....	40
4.1.6. Ensaio de voltametria cíclica .....	43
4.1.7. Disco anel rotatório .....	44
4.1.8. Reator de eletrólito polimérico.....	45
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	46
5.1. Complexo de Cobre.....	46
5.2. Complexo de Paládio.....	65
5.3. Análise de resultados.....	83
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	88
<b>7. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO</b> .....	90
<b>8. TRABALHOS PUBLICADOS INTEGRANTES DA TESE</b> .....	91
<b>9. TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO</b> .....	92
<b>10. TRABALHOS APRESENTADOS EM SIMPÓSIOS E CONGRESSOS</b> .....	94



11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	96
--------------------------------------	----

## 1. Introdução

Uma das principais preocupações sobre crescimento econômico e desenvolvimento social hoje em dia é a demanda crescente de energia. Um estudo da *United State Energy Information Administration* previu um aumento de 28% no consumo de energia do mundo entre 2015 e 2040. Embora o desenvolvimento de energias renováveis esteja em constante progresso, o uso de fontes fósseis (petróleo, carvão e gás) ainda é dominante e permanecerá indispensável no futuro próximo<sup>1, 2</sup>. Entre os recursos energéticos fósseis, o gás natural apresenta um interesse particular, pois possui reservas em todos os continentes e elevado valor energético ( $55,7 \text{ kJ.g}^{-1}$  sendo o metano o principal componente). Majoritariamente o gás natural produzido globalmente é usado como combustível para aquecimento e geração de energia em ambientes domésticos e industriais. Consequentemente, o uso do metano como fonte primária contribui para a emissão de  $\text{CO}_2$  tornando cada vez mais dramáticos os efeitos das mudanças climáticas. Embora o  $\text{CO}_2$  seja um dos principais contribuintes do aquecimento global, o impacto do metano como um gás causador de efeito estufa é 20 vezes mais potente que o  $\text{CO}_2$ <sup>3</sup>. Desta forma, torna-se cada vez mais urgente desenvolver tecnologias que mitiguem as emissões provenientes da combustão de combustíveis fósseis, sem abrir mão de recursos energéticos.

Recentes pesquisas estão sendo feitas para aumentar a participação do consumo de metano na produção de insumos industriais, uma vez que a utilização do metano como uma matéria-prima para a produção de produtos químicos representa apenas uma pequena fração do seu consumo total<sup>4-9</sup>.

A conversão do metano em vários produtos de alto valor agregado apresenta alguns desafios devido o metano ser uma molécula tetraédrica altamente simétrica com quatro fortes ligações simples de H e C ( $434 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) sendo desta forma extremamente estável, o que torna a quebra da ligação difícil. O estado da arte da conversão de metano pode ser feito por meio de rotas indiretas ou diretas. Na conversão indireta de metano, primeiramente ocorre sua transformação em gás de síntese (uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) e, em seguida, o gás de síntese é usado em vários processos, como síntese de metanol, reação de Fischer-Tropsch, hidroformilação e produção de hidrogênio<sup>3, 5</sup>. A etapa indireta além de múltiplas etapas, também ocorre com alto consumo energético, uma vez que são necessárias temperaturas acima de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  para a realização do processo.

Atualmente, esforços estão sendo feitos para converter metano em produtos por uma única etapa, pois esta apresenta baixo consumo energético tornando a conversão economicamente atrativa<sup>10-14</sup>. Um desses processos é a conversão eletroquímica do metano, uma tecnologia atrativa devido à sua simplicidade de operação. Com a capacidade de controlar facilmente os parâmetros de reação, como por exemplo o potencial, esse método se mostra bastante atraente. Pois ao passar uma corrente através do reator, as cargas podem ser usadas para controlar reações por meio de oxidação e redução. A conversão direta gera espécies reativas oxigenadas na superfície do catalisador que interagem com o metano para formar os produtos de oxidação desejados<sup>10, 11, 15 e 16</sup>. Entre os possíveis reatores eletroquímicos, os reatores de eletrólito polimérico - tipo célula a combustível (REP-CC) são de particular interesse. O REP-CC realiza a reação em um fluxo contínuo, permitindo simultaneamente a co-geração de energia elétrica e química<sup>14, 17 e 18</sup>. Por outro lado, esses mesmos reatores dependem muito dos metais nobres usados como catalisadores (Pt, Pd, Au)<sup>11, 14, 19 e 20</sup>, devido à alta estabilidade que esses metais possuem em um sistema eletroquímico.

Na busca por utilizar eletrocatalisadores de metais abundantes e/ou reduzir a quantidade de metais nobres utilizada, é promissor o uso de uma nova variedade de materiais baseados em complexos moleculares, os quais podem apresentar propriedades catalisadoras. Formados por piridinas e diaminotriazina esses complexos moleculares apresentam a possibilidade de uso de diferentes átomos de metais de transição, com redução da quantidade em massa desses metais, podendo ser coordenados por metais de transição nobres e não nobres<sup>21-24</sup>. Uma alternativa promissora são os complexos de cobre, pois o cobre é amplamente utilizado para a conversão térmica de metano em produtos, bem como para melhorar o desempenho catalítico em baixas temperaturas<sup>25</sup>. Além disso, o cobre em meio alcalino é um bom catalisador para a ativação da água<sup>26</sup>, uma reação muito importante para a oxidação parcial de metano. Uma outra alternativa é o complexo contendo paládio, pois esse tem sido relatado como um metal promissor para a oxidação parcial do metano<sup>27-29</sup>, devido à formação de uma fina camada de óxido de paládio na superfície catalítica que apresenta uma afinidade com o metano, como também com espécies oxihidróxido em baixo sobrepotencial que podem ativar a água, um passo importante para oxidação de hidrocarbonetos<sup>30-32</sup>.

O presente trabalho investiga a conversão de metano em metanol usando a [6,6 '- (2,2'-bipiridina-6,6'-dil) bis (1,3,5-triazina-2,4-diamina)] complexo (nitrato-O) cobre (II) e do cis-[6-(piridin-2-il)-1,3,5-triazina-2,4-diamina) (dicloro) paládio(II) em um reator de eletrólito sólido tipo célula a combustível.

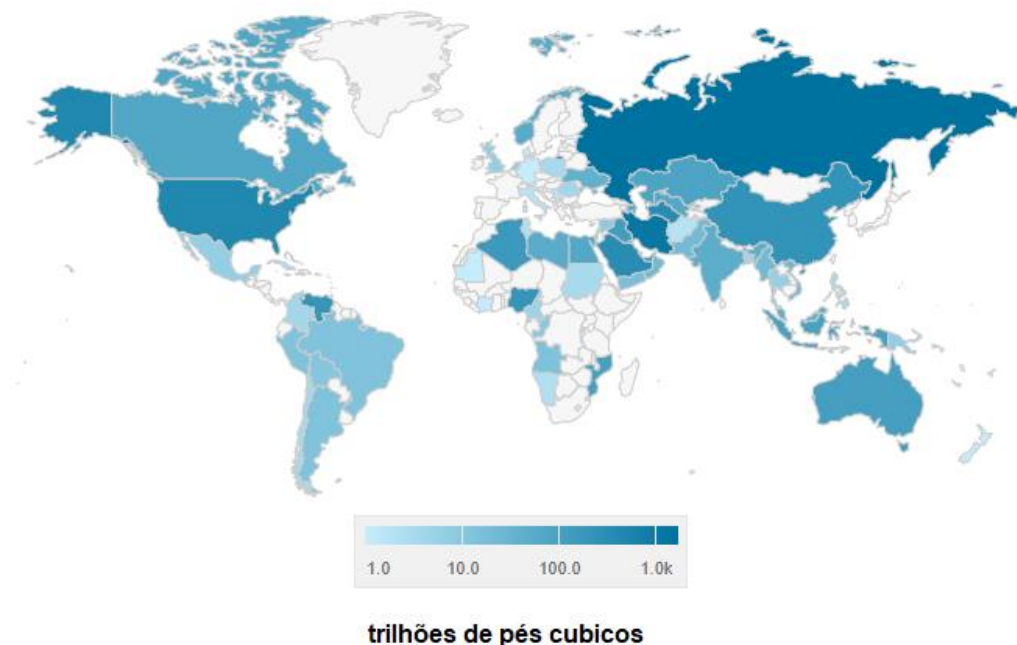
## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Metano

Como principal constituinte do gás natural (85 a 90% de metano), o metano pode ser considerado um combustível versátil, pois pode ser utilizado em vários setores, incluindo industrial, residencial, de energia e transporte. Suas reservas mundiais foram estimadas em cerca de 193,5 trilhões de metros cúbicos no final de 2017 e estão presentes em todos os continentes<sup>1</sup>. Na Figura 1 são apresentadas as reservas de metano por país<sup>2</sup>.

**Figura 1 – Estimativa das reservas mundiais de gás natural 2020**

2020



**Fonte:** adaptado de *U.S. Information Administration* <sup>2</sup>

A utilização do metano representou um incremento de 24% no consumo de energia na última década, sendo sugerido como um substituto para o petróleo e o carvão, e assumindo a liderança entre as fontes energéticas nos próximos 20 anos<sup>1</sup>. Quando comparado a outros combustíveis fósseis, o metano possui elevado valor energético ( $55,7 \text{ kJ g}^{-1}$ ) frente ao carvão ( $39,3 \text{ kJ g}^{-1}$ ) e petróleo ( $43,6 \text{ kJ g}^{-1}$ ). Além disso, emite 50% menos  $\text{CO}_2$  que o carvão e 30% menos que o petróleo. Atualmente esforços de pesquisa e desenvolvimento estão sendo feitos para a implantação do metano como matéria-prima para produção de produtos de maior valor agregado, sendo uma forma de diminuir ou mitigar as emissões de  $\text{CO}_2$  <sup>6</sup>.

O metano tem o potencial de ser uma fonte de carbono para a síntese de produtos químicos de *commodities* (metanol e formaldeído), sendo sua transformação em produtos de extrema importância para a Indústria.

Comparado a outros alcanos, o metano possui maior estabilidade, pois possui alto potencial de ionização (12,5 eV), baixa afinidade eletrônica (4,4 eV) e alta energia de ligação C-H ( $434 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), propriedades as quais são provenientes da geometria tetraédrica de sua molécula, possuindo assim alta simetria, o que a torna extremamente estável<sup>1</sup>.

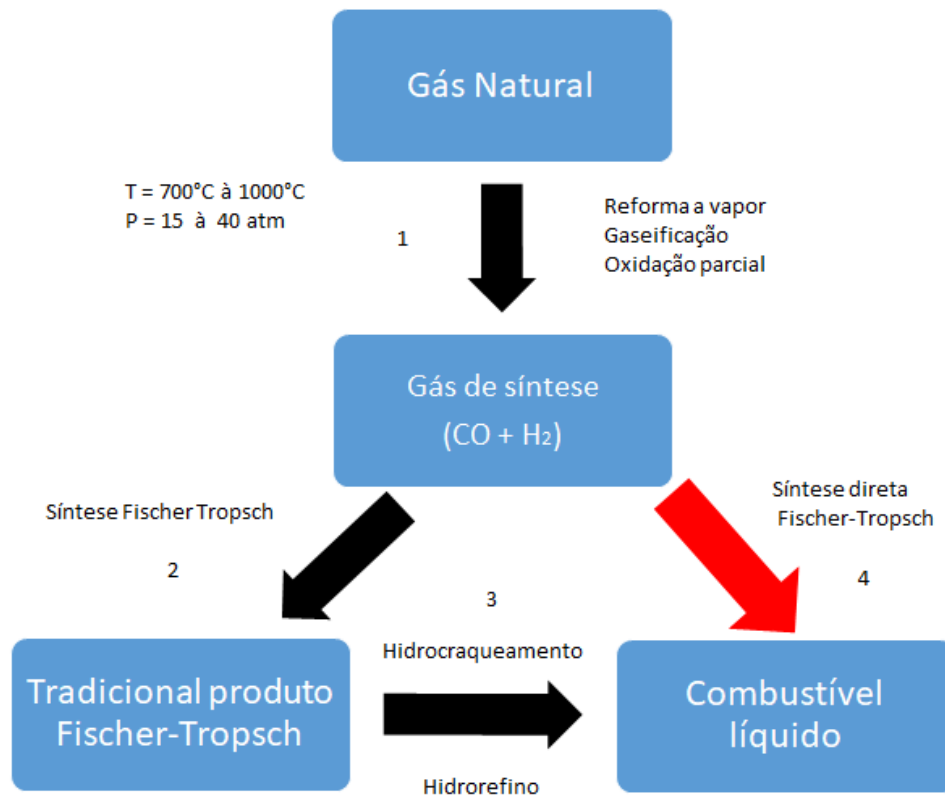
Um dos grande desafios na utilização do metano para a produção de produtos de alto valor agregado passa pela elaboração de novas tecnologias sustentáveis de conversão do metano, as quais podem resolver tanto os problemas de utilização racional de recursos fósseis e renováveis quanto abordar estratégias para diminuir o aquecimento global e o impacto ambiental <sup>3,4,6</sup>.

## 2.2. Conversão do Metano

O estado da arte da conversão química do metano pode ser dividida em rotas, diretas e indiretas<sup>1-6</sup>. A conversão indireta via gás de síntese (mistura de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) é responsável por ~ 96% do consumo total de metano para a produção de produtos químicos. A oxidação direta do metano tem sido amplamente estudada principalmente para a produção de produtos oxigenados C1 (metanol, formaldeído ou ácido fórmico) nas fases gasosa e líquida em vários sistemas catalíticos<sup>1, 6</sup>. Na conversão indireta para produção química, o metano é primeiro convertido para gás de síntese. Esse gás produzido pela reforma a vapor e oxidação parcial do metano, é

usado para a produção de metanol / hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch como pode ser observado no esquema ilustrativo da Figura 2<sup>7</sup>.

**Figura 2 – Esquema para a conversão de gás natural:** (1) conversão em gás de síntese, (2) formação de produtos não seletivos via Fischer-Tropsch, (3) etapas de craqueamento e refino, (4) formação direta de produtos seletivos via Fischer-Tropsch



**Fonte:** adaptado LI, Jie et al.<sup>7</sup>.

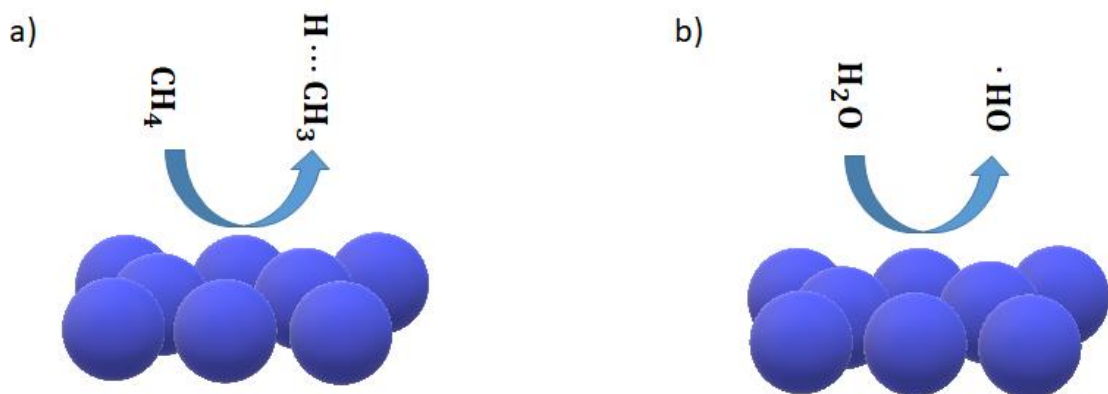
No entanto, essa forma de conversão envolve etapas de separação caras e / ou requerem altas temperaturas e altas pressões, geralmente acima de 600 °C e acima 15 atm, com o correspondente alto consumo de energia<sup>4</sup>.

O termo "conversão direta de metano" refere-se a processos que não envolvam a produção de gás de síntese como intermediário. A remoção desse requisito melhora os custos do processo e sua aplicabilidade. Dentre os métodos de conversão direta do metano, o uso do método eletroquímico é um estratégia atraente, pois a conversão pode ser realizada em baixas a amenas temperaturas. Por outro lado, os produtos oxigenados gerados na oxidação direta do metano são menos estáveis que o metano, e podem ser mais facilmente superoxidados em dióxido de carbono<sup>4</sup>. No entanto, é

perfeitamente possível oxidar metano de forma seletiva ajustando o mecanismo de reação e aumentando a formação de intermediários, seja pelo controle de parâmetros de operação, como o potencial, como também na seleção de materiais de eletrodo que ativam o metano e geram intermediários adequados para a formação de produtos como o metanol.

A oxidação eletroquímica do metano se divide em ativação direta ou indireta. Nessa nova reclassificação, a ativação eletroquímica direta do metano é focada em sua adsorção no eletrodo pelos sítios ativos (Figura 3a)<sup>29</sup>; em contraste com o método indireto, que envolve a geração eletroquímica de espécies altamente reativas (radicalares) capazes de ativar o metano nas vizinhanças da interface e/ou na maior parte do solução (Figura 3b)<sup>29</sup>. Essas reações podem ocorrer simultaneamente na superfície do eletrocatalisador, sendo a ativação direta proporcionada por sítios carbofílicos e a ativação indireta proporcionada por sítios capazes de ativar a água<sup>27</sup>.

**Figura 3 – Esquema de conversão direta do metano pelo método eletroquímico:** a) ativação eletroquímica direta, b) ativação eletroquímica indireta adaptado Arminio-Ravelo et al.<sup>29</sup>.



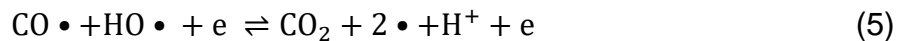
**Fonte:** adaptado Arminio-Ravelo et al.<sup>29</sup>.

Segundo Fung et al.<sup>8</sup> o que ocorre na ativação direta do metano pelo método eletroquímico é uma forte interação da molécula com o metal que pode hibridizar com a ligação C-H  $\sigma$  e  $\sigma^*$  do metano. XU et al.<sup>33</sup> reportam a formação simultânea das

ligações com o centro metálico M formando M-H (metal hidrogênio) e M-CH<sub>3</sub> (metal metil) .

Arminio-Ravelo et al.<sup>29</sup> reportam um estudo cinético em que a etapa inicial da oxidação do metano se dá pela transferência de elétrons e formação de CH<sub>3</sub>• adsorvido, descrevendo essa como a etapa determinante da reação de oxidação do metano.

As respectivas reações (1-5) são apresentadas abaixo<sup>29</sup>:



A fim de melhorar a eficiência da conversão do metano, dois principais desafios devem ser considerados: ativação do metano e instabilidade dos intermediários como CO que podem vir a formar CO<sub>2</sub> produto da reação de oxidação completa do metano. Já a ativação eletroquímica indireta do metano é orientada pela geração de espécies oxigenadas radicalares, as quais podem vir a reagir com o metano e clivar a ligação C-H formando metanol e outros produtos de oxidação. Essas espécies formadas são resultantes de processos de reação de redução do oxigênio (RRO) e/ou reação de evolução do oxigênio (REO), provenientes da ativação da água. Dentre as espécies oxigenadas, os radicais <sup>30, 31</sup> hidroxila podem ser produzidos diretamente pela oxidação da água pelas reações (6-8):





As reações propostas começam primeiramente pela ativação da água, seguidas da formação de oxigênio radicalar, podendo o oxigênio capturar elétrons para formar superóxidos, os quais podem vir a formar peróxido de hidrogênio, que pode dissociar-se em radicais  $\text{OH}\cdot$  ou  $\text{HO}_2\cdot$ . Arnarson et al.<sup>31</sup> reportam que para a oxidação do metano em metanol via espécies oxigenadas é preciso que o potencial aplicado no eletrocatalisador seja alto o suficiente para produzir  $\text{O}\cdot$  e baixo o suficiente para evitar a formação de  $\text{HOO}\cdot$ . Dessa forma, a reação de oxidação parcial do metano para a formação de metanol e outros produtos a partir de espécies hidroxila se daria conforme as reações (9-13)<sup>31</sup> :



Agarwal et al.<sup>34</sup> reportam a formação de espécies oxigenadas provenientes da ativação da água e decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com produção de  $\text{CH}_3\text{OOH}$  provenientes de radicais  $\cdot\text{OOH}$  ou de recombinação de  $\cdot\text{CH}_3$  com  $\text{O}_2$  dissolvido na reação. Portanto, para a conversão do metano em produtos de alto valor agregado como o metanol, é necessária a escolha de um método que contemple a seletividade para favorecer essa formação e que seja energeticamente favorável. Para um melhor controle dos processos de conversão de metano em produtos e diminuição do gasto energético tem se adotado como base reatores com catalisadores heterogêneos<sup>7-9</sup>, homogêneos<sup>8, 10 e 11</sup> e biológicos<sup>12-14</sup>.

### 2.3. Reator de eletrólito polimérico

Considerando a definição da IUPAC, o reator de membrana é um dispositivo que realiza simultaneamente uma reação (reforma a vapor, reforma a seco, reforma auto térmica, oxidação parcial) e uma separação física. Portanto, a membrana não apenas desempenha o papel de separador, mas também colabora para que a reação ocorra <sup>15</sup>. As membranas podem ser divididas em porosas ou densas, e subdivididas em orgânicas (poliméricas) e inorgânicas (cerâmicas, metal)<sup>15-16</sup>. Dentre as membranas orgânicas, a *polymer electrolyte membrane* (PEM) ou membrana de eletrólito polimérico tem sido frequentemente combinada com a tecnologia de reator de membrana formando um reator de eletrólito polimérico (REP)<sup>17</sup>.

Nas últimas décadas, a catálise assistida por membrana vem sendo estudada por vários grupos de pesquisa, sendo sua principal função a facilitação das reações limitadas pela conversão de equilíbrio<sup>15-18</sup>.

Dentre os reatores, o mais estabelecido é o reator tipo célula a combustível, o qual é majoritariamente utilizado para a produção de energia, onde ocorre a oxidação total do combustível com produção máxima de energia, sendo esse o objetivo principal. Dessa forma, a utilização da *Próton Exchange Membrane Fuel Cells* (PEMFC) ou células a combustível de membrana de troca protônica como um REP de baixas temperaturas (25 a 100 °C) tem se demonstrado como uma ótima solução para oxidação específica, desidrogenação e reações de hidrogenação<sup>15-18</sup>. Além disso, a grande vantagem da utilização de uma célula eletroquímica como um reator para conversão de metano, é a facilidade do controle de parâmetros, como por exemplo o potencial, o qual altera a cinética de transporte de elétrons e transferência de carga, promovendo a formação de espécies oxidadas e produção de radicais os quais influenciam na seletividade e na taxa de geração de produtos<sup>11,16</sup>.

Tecnicamente semelhante às PEMFC, as *Anion Exchange Membrane Fuel Cells* (AEMFC) ou células a combustível de membrana de troca aniônica, se diferenciam das primeiras por utilizarem uma membrana alcalina e por transportarem ânions OH<sup>-</sup> ao invés de íons H<sup>+</sup> <sup>17</sup>. Embora, em princípio, ambas as tecnologias sejam semelhantes, o uso de um AEMFC oferece várias vantagens sobre a tecnologia PEMFC. Entre elas, destacam-se a catálise de redução de oxigênio aprimorada, permitindo o uso de catalisadores mais baratos, livres de Pt e demais metais nobres,

com uma expansão do uso de combustíveis e uma ampliação no uso dos polímeros para a confecção da membrana, não se restringindo aos polímeros fluorados<sup>17, 35</sup>.

Qiao, Jie et al.<sup>36</sup> destacam também que a conversão eletrocatalítica do metano em metanol é ambientalmente amigável quando se utiliza de um meio alcalino. Dessa forma, a utilização de células eletroquímicas alcalinas se torna uma vantajosa abordagem na oxidação do metano em comparação aos reatores tradicionais. Jang et al.<sup>37</sup> relatam que os estudos para a conversão direta de metano em metanol remontam a mais de 100 anos, e que os primeiros estudos em temperaturas amenas iniciaram-se na década de 1960. No entanto, foi só na década de 1990 que os resultados mais promissores começaram a aparecer<sup>38</sup>. Frese et al.<sup>38</sup> atribuem a oxidação do metano à geração de ânions superóxidos pela redução do oxigênio dissolvido em um eletrólito alcalino como o iniciador da ativação radicalar da oxidação parcial do metano.

Mais recentemente, Santos et al.<sup>39</sup> estudaram a conversão de metano em metanol utilizando uma célula a combustível alcalina de membrana de troca aniônica (AAEMFC) alcançando conversão de 20% utilizando eletrocatalisadores de Pt/C em temperatura ambiente. Além disso, Godoi et al.<sup>28</sup> relatam a formação de metanol e outros produtos, tais como dimetil éter e metil formato provenientes da conversão do metano utilizando uma célula alcalina.

Portanto a utilização das células a combustível vai muito além da produção de energia, o seu uso como reator de eletrólito polimérico permite a conversão de metano em produtos de maior valor agregado e co-geração de energia elétrica<sup>11, 18, 27, 39</sup>.

## 2.4. Eletrocatalisadores

Os nanomateriais de metais nobres são usualmente aplicados no campo de catálise heterogênea, principalmente em células a combustível e quimio / biossensores. O estudo dos nanomateriais metálicos como catalisadores concentram-se na síntese de nanopartículas, principalmente de metais nobres como Au, Ag, Pt, Pd, Ru e suas ligas<sup>19-21</sup> em virtude de sua melhor eficiência. Além disso, possuem propriedades inerentes à nanoescala com efeito sinérgico entre as nanopartículas e seu material de suporte, o qual pode melhorar significativamente o desempenho catalítico, em termos de atividade, estabilidade e seletividade<sup>19, 21</sup>. Entretanto, sua raridade e seu alto preço restringem a ampla aplicação de metais nobres em catálise.

Apesar de um número crescente de estudos, a aplicação de catalisadores heterogêneos na conversão direta de  $\text{CH}_4$  para  $\text{CH}_3\text{OH}$  é ainda um novo campo a ser explorado<sup>19, 21, 36, 38, 39</sup>.

Uma outra proposta a qual vem sendo desenvolvida para aplicação em eletrocatalise, e possível uso em conversão direta de metano para metanol, são os *Covalent Organic Frameworks* (COF), *Metal Organic Frameworks* (MOF), *Hydrogen-Bonded Organic Frameworks* (HOF) e *Molecular Complexes* que são estruturas orgânicas cristalinas porosas podendo ser complexadas com metais de transição<sup>21-25, 40</sup>.

Os *Metal Organic Frameworks*, também identificados como polímeros de coordenação porosos, são uma categoria emergente de materiais porosos cristalinos, os quais possuem entre os seus componentes íons metálicos e ou aglomerados metálicos coordenados com ligantes. Os MOFs possuem várias vantagens, como estruturas porosas cristalinas e alta área superficial específica, que oferece funções atrativas para catálise. A alta capacidade dos MOFs para armazenamento de gás sob condições ambientais direcionaram seu rápido crescimento para aplicações em células de combustível, tanques de gás, e instalações de energia<sup>21, 40, 41</sup>.

*Covalent Organic Frameworks* são estruturas orgânicas covalentes bidimensionais e tridimensionais porosas e cristalinas, em que os constituintes estão ligados por ligações covalentes reversíveis. Além disso são feitos inteiramente de elementos leves como hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio. Assim como os MOFs, possuem alta área superficial, estabilidade físico-química e exibem alta mobilidade de portadores de carga, sendo aplicado em optoeletrônica<sup>40, 41</sup>.

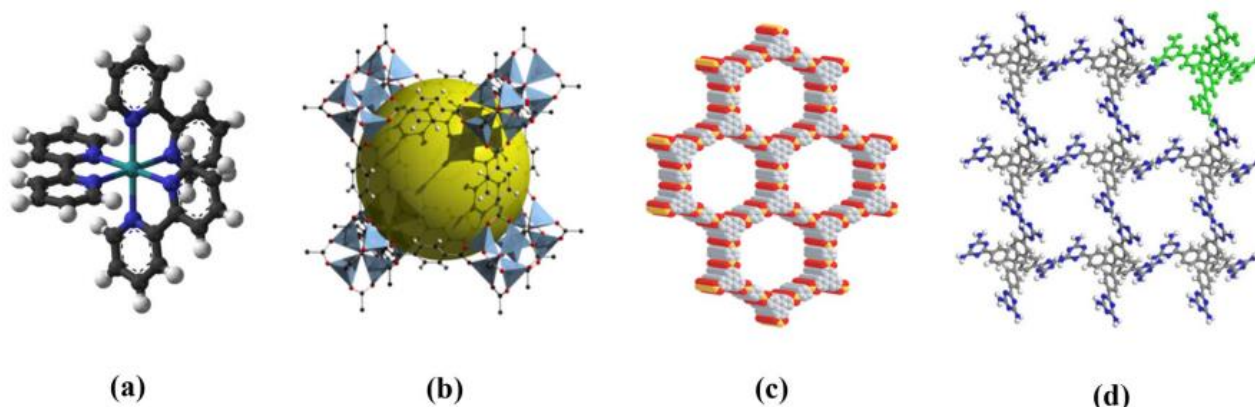
*Hydrogen-Bonded Organic Frameworks* são redes porosas flexíveis construídas a partir de blocos orgânicos ligados principalmente por meio de interação de hidrogênio. Eles são constituídos principalmente por uma armação de anéis aromáticos com sítios laterais aderentes formados por ligações de hidrogênio. Diferentemente dos outros dois materiais, os HOFs são mais delicados e difíceis de estabilizar porque são construídos a partir de interações fracas de ligações de hidrogênio. Tendo como sua principal propriedade a flexibilidade, esses materiais podem ser aplicados como sensores<sup>40, 41</sup>.

*Molecular Complexes* são formados por diaminotriazina substituídas por piridil e bipyridil na posição orto. Esses materiais complexos possuem propriedades redox eficientes e exibem atividades catalisadoras de reação de evolução de hidrogênio

(REH) comparáveis aos materiais descritos na literatura<sup>40, 41</sup>. Mas a principal vantagem do uso desses materiais complexos como catalisadores é sua economia metal-átomo. A utilização eficiente de átomos de metal é um obstáculo para a ampla aplicação dos catalisadores, especialmente catalisadores baseados em metais raros, por exemplo (Rh, Pt, Ir e Ru)<sup>19-25, 4</sup>, devido à grande quantidade utilizada nos catalisadores convencionais. Entretanto, devido ao ordenamento estrutural, os complexos moleculares permitem a instalação precisa de íons metálicos para criar uma estrutura bem definida com uma interface local específica, incluindo densidade de elétrons, orientação e confinamento espacial<sup>40, 41</sup>.

A Figura 4 apresenta exemplos das estruturas dos *Molecular Complexes*, MOFs, COFs e HOFs

**Figura 4 – Estruturas orgânicas, cristalinas, catalíticas e porosas:** a) *Molecular complexes*, b) MOFs, c) COFs e d) HOFs adaptado de RAJAK et al.<sup>40</sup>



**Fonte:** adaptado RAJAK et al.<sup>40</sup>

Entre as características desses materiais se destacam: formação de estruturas N-heterocíclicas, maior resistência a oxidação, orbital de baixa energia que permite a transferência de carga entre o metal e o ligante com a doação de elétrons  $\sigma$  pelo ligante rico em N e aceitação de elétrons  $\pi$  provenientes dos centros metálicos<sup>40</sup>.

### 3. Objetivo

#### Objetivos Gerais:

O objetivo do trabalho é investigar a conversão de metano em metanol utilizando complexos moleculares de cobre e paládio como eletrocatalisadores em um reator de eletrólito polimérico tipo célula a combustível.

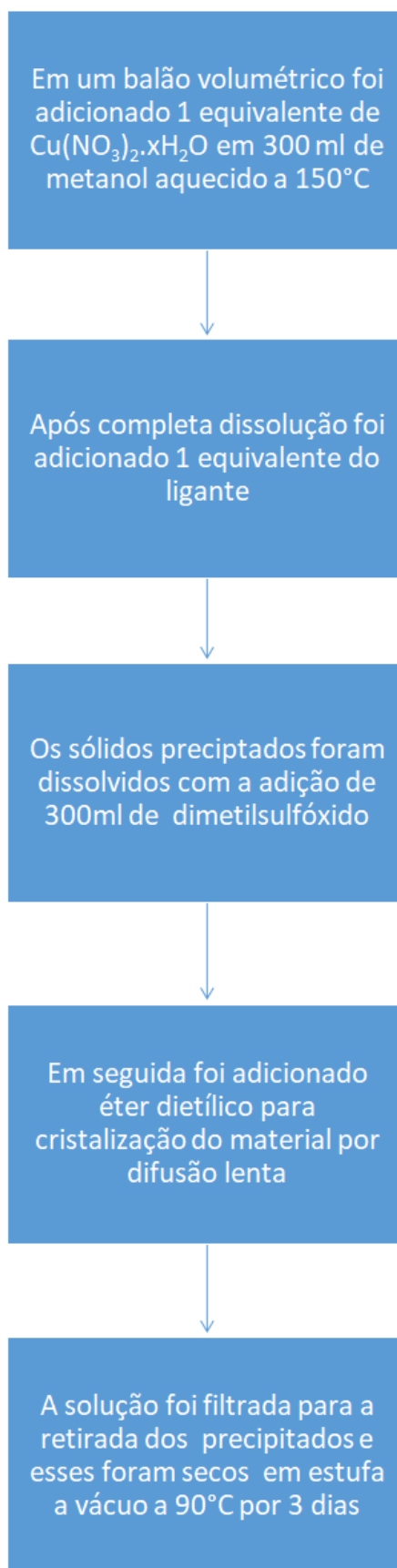
Os objetivos específicos foram:

- i. Diminuir a quantidade de metal utilizada no eletrocatalisadores em comparação com os eletrocatalisadores tradicionais;
- ii. Estudar a influência das condições de síntese empregadas para a obtenção das nanoestruturas dos complexos de cobre e paládio em sua morfologia;
- iii. Caracterizar os materiais obtidos por meio do uso das técnicas de espectroscopia de FT-IR e Raman para determinar a efetividade das ligações entre o ligante e o metal;
- iv. Realizar a caracterização morfológica e de cristalinidade dos complexos de cobre e paládio obtidos por meio do uso das técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- v. Realizar a caracterização química das superfícies dos complexos de cobre e paládio por meio do uso da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS);
- vi. Estudar o comportamento eletroquímico e a geração de grupos peróxidos pelas técnicas de voltametria cíclica e eletrodo de disco anel rotatório;
- vii. Aplicar os complexos em um reator de membrana polimérica para promover a conversão de metano em metanol e utilizar as técnicas de FT-IR e Raman para identificar e quantificar os produtos da oxidação parcial do metano.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Síntese e caracterização dos eletrocatalisadores

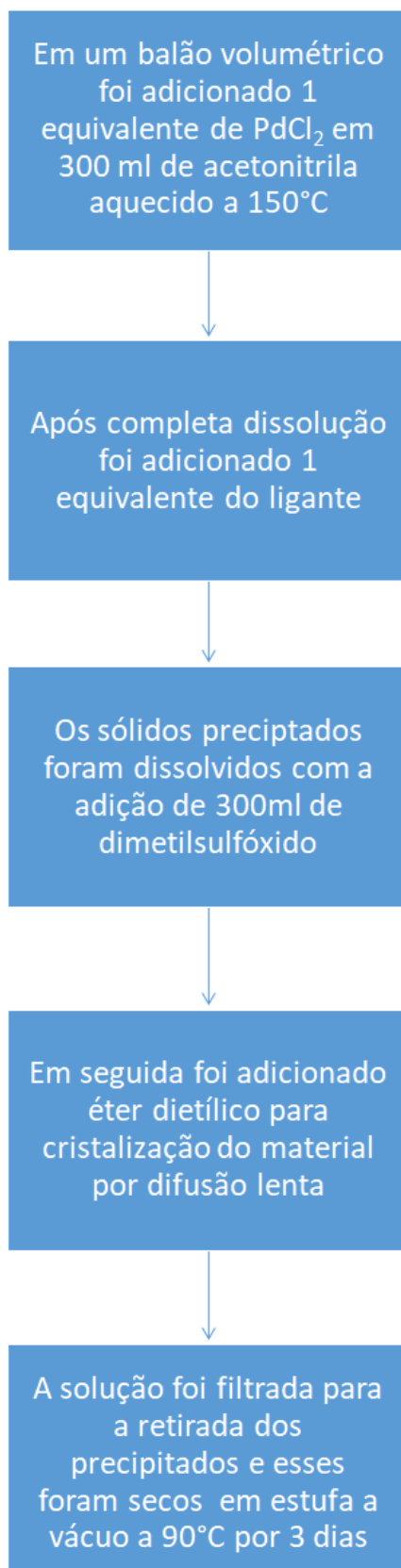
Para a síntese do complexo-Cu foi utilizando Diaminotriazinil (DAT) Isomérico (2,4-Diamino-6-phenil-1,3,5-triazina) (Aldrich) substituído por 2, 2' Bpiridinas (Aldrich) como ligantes na posição orto dos grupos DAT. O ligante foi sintetizado previamente por Duong et al.<sup>41</sup>. O complexo foi preparado misturando o ligante (1 equivalente) com  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1 equivalente) em metanol. Os sólidos precipitados foram dissolvidos em dimetilsulfóxido e cristalizados por difusão lenta com éter dietílico<sup>41, 42</sup>. Na Figura 5 é apresentado um esquema ilustrativo do processo de síntese do complexo [6,6'-(2,2'-bipiridina-6,6'-diil)bis(1,3,5-triazina-2,4-diamina)](nitrate-O)copper(II).

**Figura 5 – Representação esquemática do processo de síntese do Complexo-Cu**

**Fonte:**próprio autor



Para a síntese do Complexo-Pd utilizando Diaminotriazinil (DAT) Isomérico (2,4-Diamino-6-phenil-1,3,5-triazina) (Aldrich) substituído por Piridinas (Aldrich) como ligantes na posição orto dos grupos DAT. O ligante foi sintetizado previamente por Duong et al.<sup>42</sup>. O complexo foi preparado misturando o ligante (1 equivalente) com PdCl<sub>2</sub> (1 equivalente) em acetonitrila. Os sólidos precipitados foram dissolvidos em dimetilsulfóxido e cristalizados por difusão lenta com éter dietílico<sup>42,43</sup>. Na Figura 6 é apresentado um esquema ilustrativo do processo de síntese do complexo cis-[6-(piridin-2-il)-1,3,5-triazina-2,4-diamina](dicloro) paládio(II).

**Figura 6 – Representação esquemática do processo de síntese do Complexo-Pd**

**Fonte:**próprio autor

Para a realização dos testes eletroquímicos e aplicação no reator, os complexos moleculares sintetizados foram adicionados ao carbono Vulcan em quatro diferentes proporções massa/massa com porcentagens de 2,5%, 5%, 10% e 20% em miligramas.

A tabela 1 abaixo apresenta a proporção de complexos moleculares em carbono Vulcan.

**Tabela 1—Proporção de complexos moleculares em carbono Vulcan.**

<b>Amostras</b>	<b>Complexo Molecular (%)</b>	<b>Carbono Vulcan (%)</b>
Complexo-Cu 2,5%	2,5%	97,5%
Complexo-Cu 5%	5%	95%
Complexo-Cu 10%	10%	90%
Complexo-Cu 20%	20%	80%
Complexo-Pd 2,5%	2,5%	97,5%
Complexo-Pd 5%	5%	95%
Complexo-Pd 10%	10%	90%
Complexo-Pd 20%	20%	80%

#### 4.1.1. Difração de raios X

Como outros tipos de radiação eletromagnética, a radiação X, ao passar por uma amostra, interage com os elétrons dos átomos e produz espalhamento. Quando os raios X são espalhados pelas estruturas ordenadas de um cristal, ocorrem interferências dos tipos construtiva e destrutiva entre os raios espalhados. Esse fenômeno ocorre porque as distâncias entre os centros de espalhamento são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação, e como resultados temos a difração<sup>44</sup>. Dessa forma, pela Lei de Bragg, quando um feixe de raios X atinge uma superfície de cristal em algum ângulo  $\Theta$ , parte do feixe é espalhada pela camada de átomos na superfície. A parte não espalhada do feixe penetra na segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada e assim por diante. O efeito cumulativo desta dispersão a partir do

espaçamento regular dos centros cristalinos é a difração do feixe. Os requisitos para difração de raios X são:

- (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente igual ao comprimento de onda da radiação e
- (2) o espalhamento nos centros devem ser distribuídos espacialmente de forma altamente regular<sup>44</sup>.

As análises dos difratogramas de raios X permitem a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores bem como a estimativa do tamanho médio do cristalito, da fase presente no catalisador. Estes parâmetros podem ser determinados por intermédio da equação de Scherrer (Equação 1)<sup>45</sup>.

As medidas de difração de raios X foram obtidas em um difratômetro de raios X da Rigaku modelo Miniflex II com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), varredura em  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $90^\circ$  com velocidade de varredura de  $2^\circ\text{min}^{-1}$ . Para estes experimentos uma pequena quantidade do catalisador foi compactada em um suporte de vidro, onde este foi posteriormente colocado na câmara do difratômetro de raios X, para obtenção de resultados. O tamanho médio do cristalito das estruturas do cristal localizadas no pó de catalisador foi estimado de acordo com Scherrer (Eq. 14), assumindo cristalitos esféricos com sistema de cristal cúbico.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (14)$$

Onde  $d$  é o diâmetro médio das partículas em Angstroms,  $K$  é uma constante que depende da forma dos cristalitos - neste trabalho foi utilizado o valor de  $K = 0,9$  admitindo-se cristalitos esféricos,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Segundo a literatura, o valor de  $\beta$  pode ser dado, na prática, apenas como a largura da meia altura, em radianos, do pico referente ao plano (220) da amostra medida e  $\theta$  é o ângulo de Bragg em graus para o ponto de altura máxima do pico analisado (220).

#### 4.1.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma das principais técnicas modernas de análise de química de superfícies. Nesta técnica, raios X de energia conhecida da ordem de centenas de eV, incidem sobre uma amostra de modo a provocar a emissão dos fotoelétrons provenientes dos níveis mais internos dos átomos. Pois, quando um feixe de raios X atinge a amostra, a energia do fóton incidente é absorvida por um elétron de uma camada mais interna do átomo. Se a energia do fóton,  $h\nu$ , for suficientemente alta, esse elétron escapará do átomo, sendo emitido da superfície do material. O elétron emitido com energia cinética  $E_k$  é chamado de fotoelétron. A técnica de XPS utiliza fotoionização e análise da dispersão de energia do fotoelétron emitido para estudar a composição e o estado eletrônico da superfície de um material. Cada átomo da superfície tem um elétron de uma camada mais interna com sua energia de ligação característica que, não estritamente, é igual à energia de ionização desse elétron. A energia de ligação do elétron é dada pela relação<sup>44</sup>.

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (15)$$

Onde  $\Phi$  é a função trabalho do analisador. Deve-se notar aqui que esta função trabalho do analisador pode ser compensada pelo sistema. Para as amostras utilizadas neste trabalho, depois que os primeiros fotoelétrons são emitidos pelo material, uma região de cargas positivas se forma rapidamente na superfície da amostra. Como resultado, a superfície adquire um potencial positivo e as energias cinéticas dos elétrons internos são reduzidas por uma mesma quantidade  $C$ .

$$E_b = h\nu - (E_k - \phi - C) \quad (16)$$

Nesse caso, a energia de ligação deve ser calibrada com respeito a um pico interno de referência. Utilizamos nesta tese o pico do carbono 1s, elemento normalmente abundante na superfície devido a contaminação, com energia de ligação de 284.6 eV como referência para nossa calibração.

Os espectros de alta resolução foram deconvoluídos com base em método Gaussiano-Lorentziano no software CASA e o tipo de *background* utilizado foram do algoritmo Shirley.

A caracterização química por XPS das amostras de Complexo-Cu e Complexo-Pd foram realizadas com amostras na forma de pó, utilizando-se de um espectrômetro de fotoelétrons da ThermoFisher Scientific, modelo K-alpha+, com radiação de Al-K $\alpha$ . Os ensaios foram realizados no laboratório 04 S na UFABC

#### 4.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão

O fundamento da microscopia eletrônica de transmissão consiste na geração de um feixe de elétrons, o qual é transmitido através de uma amostra transparente ao feixe. Os feixes resultantes da interação com a amostra, combinados através de lentes magnéticas, vão trazer informações internas do material analisado como morfologia, estrutura cristalina e defeitos. Além disto, usando detectores especiais, os sinais gerados pela interação do feixe com a amostra podem ser coletados, para se obter informações composicionais, por exemplo. O instrumento usa como fonte de informação os elétrons, devido a seu pequeno comprimento de onda que é inversamente proporcional à energia do feixe incidente na amostra, permitindo dessa forma, obter informações de estruturas com resolução na escala atômica<sup>44</sup>.

Para a obtenção das imagens características das amostras foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV), em que, para a análise, uma suspensão de cada catalisador foi preparada em 2-propanol, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultrassom. Posteriormente, uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão baseia-se na interação de um feixe de elétrons de alta voltagem que ao atingir a amostra, é capaz de atravessar o material, sendo os elétrons transmitidos e projetados captados por diferentes detectores, fornecendo informações características sobre a amostra. Mediante a microscopia eletrônica de transmissão foi possível obter informações sobre a morfologia e a estrutura das nanopartículas de complexo de Cu e de Pd.

#### 4.1.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A caracterização por FT-IR é um método de caracterização físico para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos. Isto é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se o infravermelho<sup>44</sup>. Os instrumentos usados são chamados espectrômetros de infravermelho, e a propriedade física medida é a capacidade da substância para absorver, transmitir, ou refletir radiação infravermelho. A caracterização das amostras dos Complexos por FT-IR foi realizada empregando-se o modo de reflectância total atenuada (ATR), que consiste na passagem da radiação de um meio mais denso para um meio menos denso, o que implica em uma reflexão completa. A radiação penetrante é chamada onda evanescente. Em comprimentos de onda onde o meio mais denso absorve a radiação evanescente, ocorre a atenuação do feixe que é conhecida como reflectância total atenuada (ATR)<sup>44</sup>.

Por intermédio da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* é possível obter informações à respeito da nanoestrutura do Complexo de Cu e de Pd, como também, das espécies formadas durante a oxidação eletroquímica do metano em meio alcalino em função de diferentes potenciais aplicados, portanto, tais resultados permitem a comprovação da oxidação parcial ou total do combustível. Pois quando a radiação infravermelha atinge uma amostra, parte da radiação é absorvida pela amostra e outra parte passa por ela e é transmitida. O sinal resultante no detector é um espectro que representa a "impressão digital" molecular da amostra. Dessa forma a utilização da espectroscopia no infravermelho se deve ao fato de que diferentes estruturas químicas (moléculas) produzem traços espectrais diferentes.

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para determinar as diferentes espécies formadas durante a oxidação eletroquímica do metano em meio alcalino com diferentes potenciais. Os produtos de reação anódica foram coletados em incrementos de 50 mV por 300 s e analisados por ATR-FT-IR realizado em um acessório ATR (MIRacle com um ZnSe Crystal Plate Pike®) instalado em um espectrômetro Nicolet® 6700 FT-IR equipado com um detector MCT refrigerado com líquido N<sub>2</sub>

Os espectros de absorção foram coletados na razão ( $A:A_0$ ), na qual  $A$  representa um espectro em um dado potencial no cátodo e  $A_0$  é o espectro obtido para a solução aquosa de KOH.

#### 4.1.5. Espectroscopia Raman

Existem quatro mecanismos básicos pelos quais a radiação eletromagnética pode interagir com a matéria:

1. Absorção: o sistema retira um fóton do campo de radiação;
2. Emissão espontânea: o sistema emite um fóton sem a interferência de um agente externo. Com exceção dos estados metaestáveis, estados excitados normalmente possuem vida curta;
3. Emissão estimulada (lasers): na presença de radiação, o sistema que já se encontra em um estado excitado, é estimulado a perder mais um fóton, o qual terá as mesmas características do fóton de entrada (energia, polarização, direção e fase);
4. Espalhamento: o sistema sofre a colisão de um fóton, o qual não chega a ser absorvido e sim espalhado. Este espalhamento pode ser elástico (Rayleigh) ou inelástico (Raman), quando então ocorre transferência de energia entre o fóton e o sistema.

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. Embora como resultado a molécula possa passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e deve-se esperar que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas no infravermelho. No efeito Raman, a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação (diferente do infravermelho onde se considera a variação do momento dipolar intrínseco com a vibração). É como se houvesse uma interação do campo eletromagnético da radiação com o campo elétrico produzido pelo movimento eletrônico

A análise de espectroscopia Raman por meio de deslocamentos de frequência da luz dispersa podem ser analisados e apresentados como espectros. As bandas espectrais representam características vibracionais para ligações químicas e grupos funcionais que constituem os componentes nas amostras examinadas. Os espectros podem fornecer uma impressão digital de uma substância específica, que oferece a base para análise estrutural e análise qualitativa. No presente estudo, também

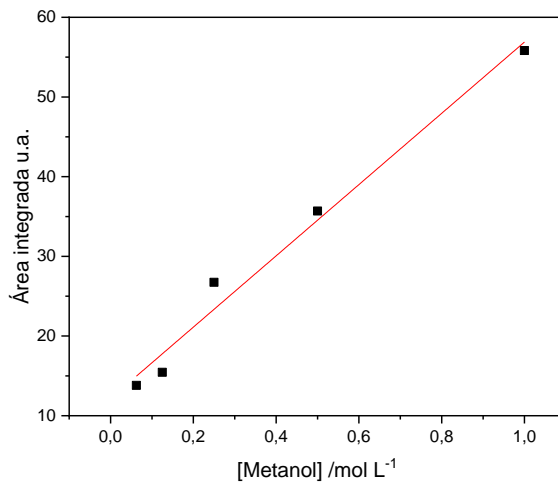
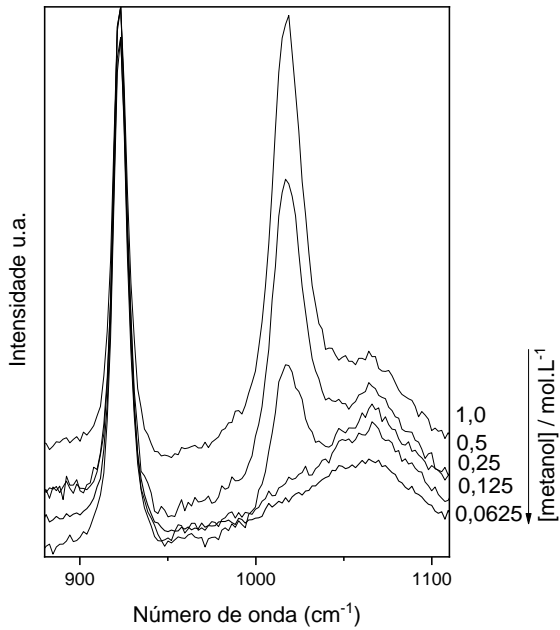


utilizamos a espectroscopia Raman para a determinação quantitativa, uma vez que, a intensidade de uma banda de analito é linearmente proporcional à concentração do analito, o que foi de enorme relevância para a quantificação de produtos obtidos <sup>44</sup>.

Para a utilização da técnica de espectroscopia Raman e caracterização das aliquotas, foi preparada uma solução padrão de  $\text{CH}_3\text{OH}$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  +  $\text{KOH}$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , e a partir desta, mais 4 soluções por diluição nas respectivas concentrações:  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,0625 \text{ mol.L}^{-1}$

Para a construção da curva de calibração, foi adicionado 1 mL da solução padrão + 1 mL de uma solução de acetonitrila  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (Merck) em uma cubeta de quartzo que posteriormente foi acoplada ao equipamento de espectroscopia MacroRam Raman da Horiba Scientific para obtenção dos espectros. O mesmo procedimento foi realizado para as outras 4 soluções diluídas, e a partir deste obtido a uma curva de calibração. Na Figura 7 é apresentado um exemplo de curva de calibração para quantificação de metanol formado.

**Figura 7 – Curva de calibração em diferentes proporções de  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{KOH}$**



**Fonte:** próprio autor

A Acetonitrila foi utilizada por ser um composto orgânico com sinais bem intensos e definidos, cujos picos não se sobrepõem aos de metanol e outros possíveis produtos formados no decorrer da reação de oxidação do metano.

Para quantificar a concentração de metanol obtida das soluções coletadas no reator de eletrólito polimérico (REP), foi utilizado o método aplicado por Santos<sup>39</sup> e Boyaci<sup>47</sup> com laser de comprimento de onda de 785 nm

#### 4.1.6. Ensaio de voltametria cíclica

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre o analito são obtidas pela medição da corrente em função do potencial aplicado sob condições que promovem a polarização de um eletrodo de trabalho, sendo um método útil para determinar informações sobre a termodinâmica dos processos redox, os níveis de energia do analito e a cinética das reações de transferência eletrônica.

Para a obtenção de informações de forma rápida sobre os complexos foi estudado a eletroquímica do catalisador (Complexo-Cu e Pd / Carbono Vulcan) usando a voltametria cíclica (VC). Essa medida permite avaliar o potencial necessário para realizar a conversão de metano em metanol. Essas medições foram realizadas utilizando um Ametek PARSTAT 3000A-DXbi-potentiostato/galvanostato. A voltametria cíclica é frequentemente a primeira técnica utilizada em um estudo eletroanalítico, sendo largamente empregada como critério de diagnóstico qualitativo dos processos que ocorrem na interface. Os testes de voltametria cíclica foram utilizados neste trabalho com a finalidade de analisar os fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho com uma camada fina de Complexo-Cu, Complexo-Pd e a solução adjacente a essa superfície do eletrólito alcalino KOH 1 mol.L<sup>-1</sup>, como também identificar os processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção.

#### 4.1.7. Disco anel rotatório

Para a oxidação parcial do metano pelo método eletroquímico foi necessário estudar a ativação da água, pois as espécies reativas oxigenadas produzidas na superfície do eletrocatalisador podem vir a interagir com o metano para formar os produtos de oxidação. O Eletrodo de disco anel rotatório ou *Electrode Rotate Ring Disc* (RRDE) funciona da seguinte forma, o oxigênio da solução é transportado pelo fluxo de líquido pela rotação do eletrodo até o disco central onde passa por uma reação de redução. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerado é transferido para o anel pelo movimento tangencial do líquido onde é detectado e oxidado novamente em O<sub>2</sub>.

Dentre as espécies oxigenadas, os radicais <sup>29, 30</sup> hidroxila podem ser produzidos diretamente pela oxidação da água pela equação(16): <sup>47</sup>.



Esse radical pode ser detectado indiretamente pela formação de peróxido de hidrogênio gerado pelo equilíbrio químico desse radical , equação(17) <sup>48</sup>:



As medições eletroquímicas foram realizadas usando uma célula de três eletrodos, utilizando um Ametek PARSTAT 3000A-DXbi-potentiostato/galvanostato, e foi utilizado um Eletrodo de Disco Anel Rotatório ou (RRDE) (Pine Instruments) como acessório. O eletrodo de trabalho foi um eletrodo de disco anel rotatório (RRDE), composto por um anel de ouro (área = 0,19 cm<sup>2</sup>) e um disco de carbono vítreo (área = 0,25 cm<sup>2</sup>) com fator de coleta de 0,37. Na célula eletroquímica convencional, Ag / AgCl e Pt foram utilizados como eletrodo de referência e contra-eletrodo (área = 2 cm<sup>2</sup>), respectivamente. Aos eletrodos de trabalho, foram adicionadas alíquotas de 15 µL de cada amostra, que consistiam em uma tinta previamente preparada composta por uma mistura de 8 mg de catalisador + 750 µL de H<sub>2</sub>O, 250 µL de álcool isopropílico e 15 µL de Nafion D-520 a 5%. Todos os experimentos foram realizados com os catalisadores em diferentes porcentagens do complexo Cu e Pd. Os ensaios foram realizados em solução aquosa de KOH 1 mol.L<sup>-1</sup>. As curvas foram obtidas em diferentes velocidades, variando de 100, 400, 600, 900, 1600 e 2500 rpm.

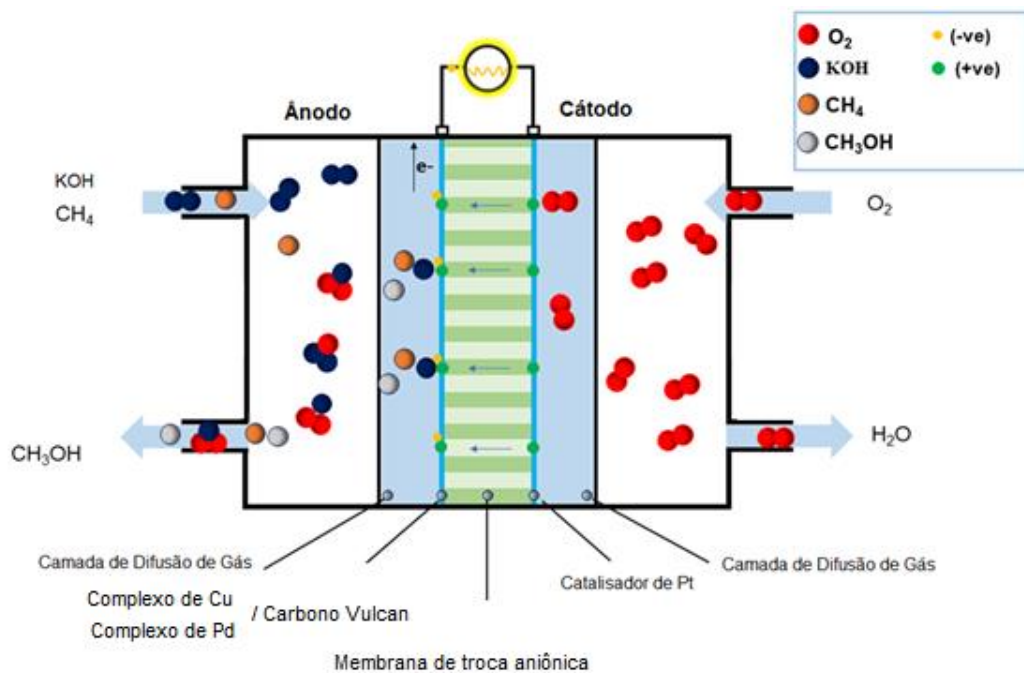
#### 4.1.8. Reator de eletrólito polimérico

Para realizar os testes REP-CC e obter as curvas de polarização, a montagem do eletrodo de membrana (MEA) foi feita com uma membrana Nafion® 117 dopada com KOH; o catalisador Pt / C BASF (20% em peso) com  $1 \text{ mg.cm}^{-2}$  foi usado como cátodo em eletrodos de difusão de gás, e os catalisadores de complexo de Cu no ânodo. Para isso, diferentes proporções de complexo Cu foram misturados fisicamente com Carbono Vulcan nas proporções de 2,5%, 5%, 10% and 20% em carbono (massa/massa) para a preparação dos catalisadores.

O reator usado foi uma célula com distribuição de serpentina do tipo ElectroChem, a qual foi abastecida com  $\text{CH}_4$  a uma vazão de  $50 \text{ mL.min}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  KOH a uma vazão de  $1 \text{ mL.min}^{-1}$  à temperatura ambiente no ânodo e  $\text{O}_2$  externo com o auxílio de um frasco umidificador de temperatura controlada de  $80^\circ\text{C}$  com vazão de  $200 \text{ mL.min}^{-1}$  no cátodo.

Os gases evacuados na saída da câmara foram coletados e analisados para determinar a porcentagem de metanol obtido. Na Figura 8 é apresentada uma imagem ilustrativa do reator utilizado.

Figura 8 – Imagem ilustrativa do reator.



Fonte: próprio autor

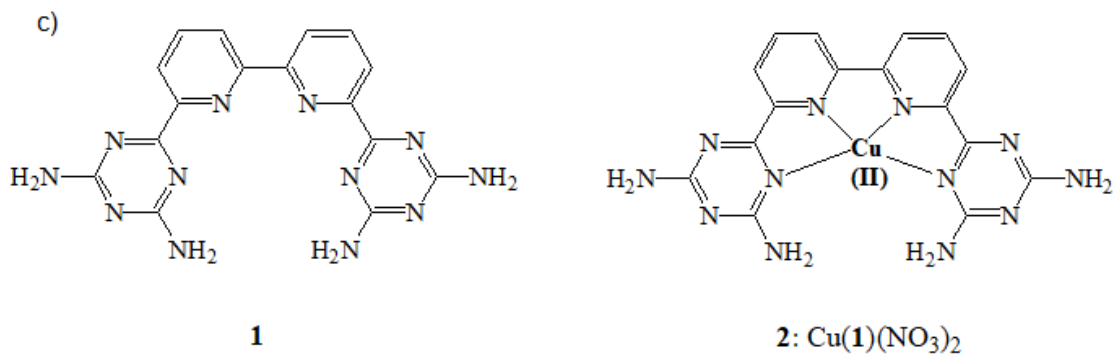
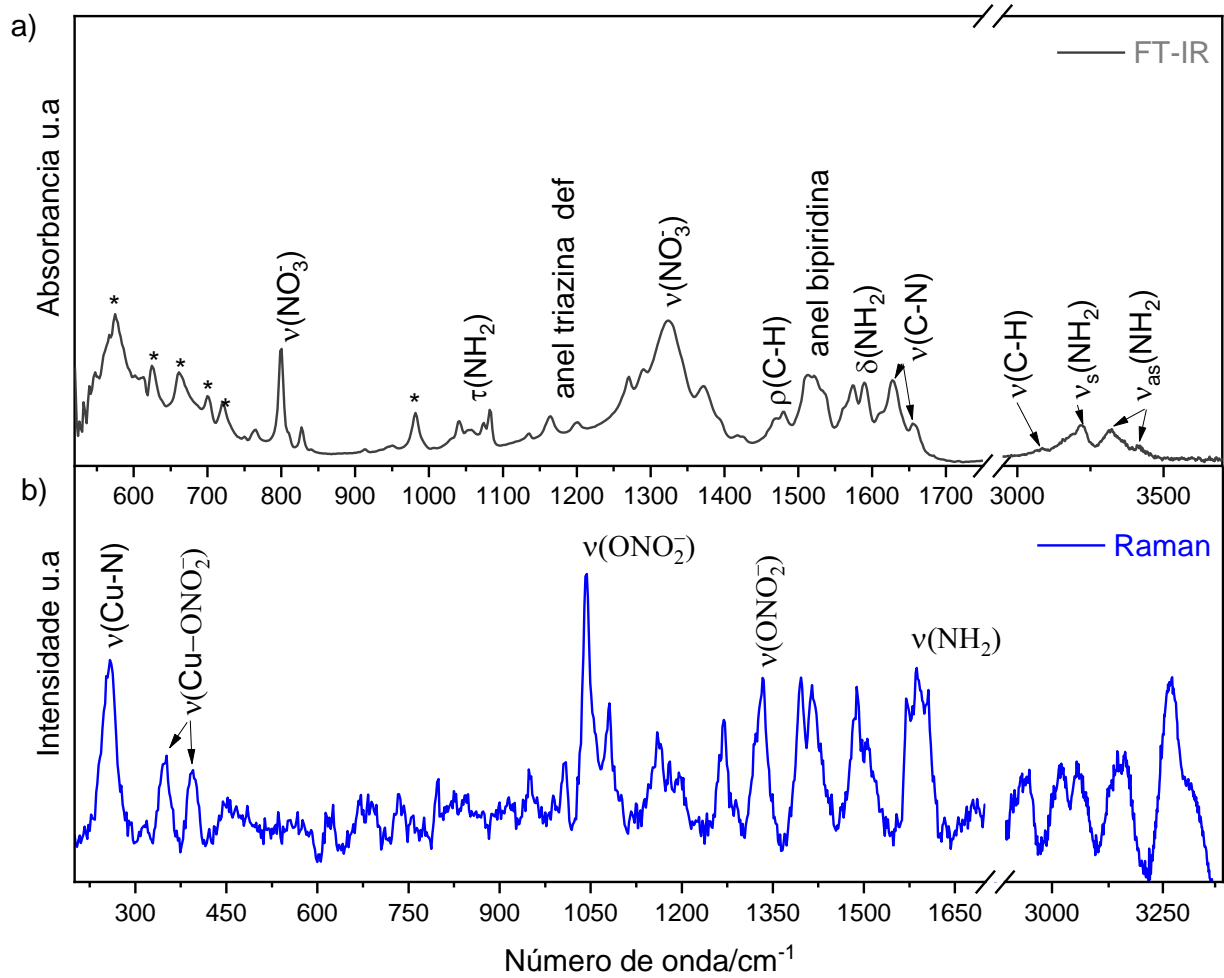
## 5. Resultados e Discussões

### 5.1. Complexo de Cobre

As caracterizações físicas das nanoestruturas do complexo de cobre foram realizadas para determinar suas propriedades estruturais, morfológicas, cristalográficas. A Figura 9 a) mostra os espectros de FT-IR e Raman que foram usadas para determinar as propriedades estruturais do complexo Cu. A partir do espectro FT-IR, é possível observar as bandas características do ligante tetradentado do complexo Cu, referindo-se aos ligantes bis-triazina-bipiridina e nitrato os quais apresentam concordância com a literatura<sup>49</sup>. O complexo de Cu possui coordenação octaédrica distorcida com quatro átomos de N coordenados ao átomo metálico central, e dois grupos nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) completam uma esfera coordenada do átomo de Cu(II) nas posições axiais, conforme destacado na Figura 9 c). Foi possível observar duas fortes absorções do grupo  $\text{NO}_3^-$  nos espectros de FT-IR em 801 e 1325  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>50</sup> enquanto os grupos amina no ligante bis-triazina-bipiridina é caracterizado pelas absorções simétricas e assimétricas nas regiões de 3069 e 3193  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A coordenação dos átomos de N e O ao centro metálico de Cu(II), por outro lado, pode ser caracterizada pelo estiramento encontrado nas regiões de baixa frequência do espectro.<sup>49, 50</sup>

Na Figura 9 b) é mostrado espectroscopia Raman do complexo Cu onde foi possível observar a presença de dois picos principais correspondentes à coordenação do átomo central do metal. O modo de alongamento M-N do doador de metal aparece em regiões de número de onda de cerca de 256  $\text{cm}^{-1}$  <sup>51, 52</sup>. Os modos de vibração do nitrato foram caracterizados por dois picos de ligação de coordenação M- $\text{ONO}_2$  em regiões de baixas frequências em 350 e 395  $\text{cm}^{-1}$ , e em modos de alongamento em regiões de altas frequências em 1040 e 1332  $\text{cm}^{-1}$  <sup>53</sup>. Além disso, o pico em 1588  $\text{cm}^{-1}$  é característico da vibração de estiramento do grupo amina, e os demais picos são provenientes do ligante bis-triazina- bipiridina do grupo heteroaromático <sup>54</sup>.

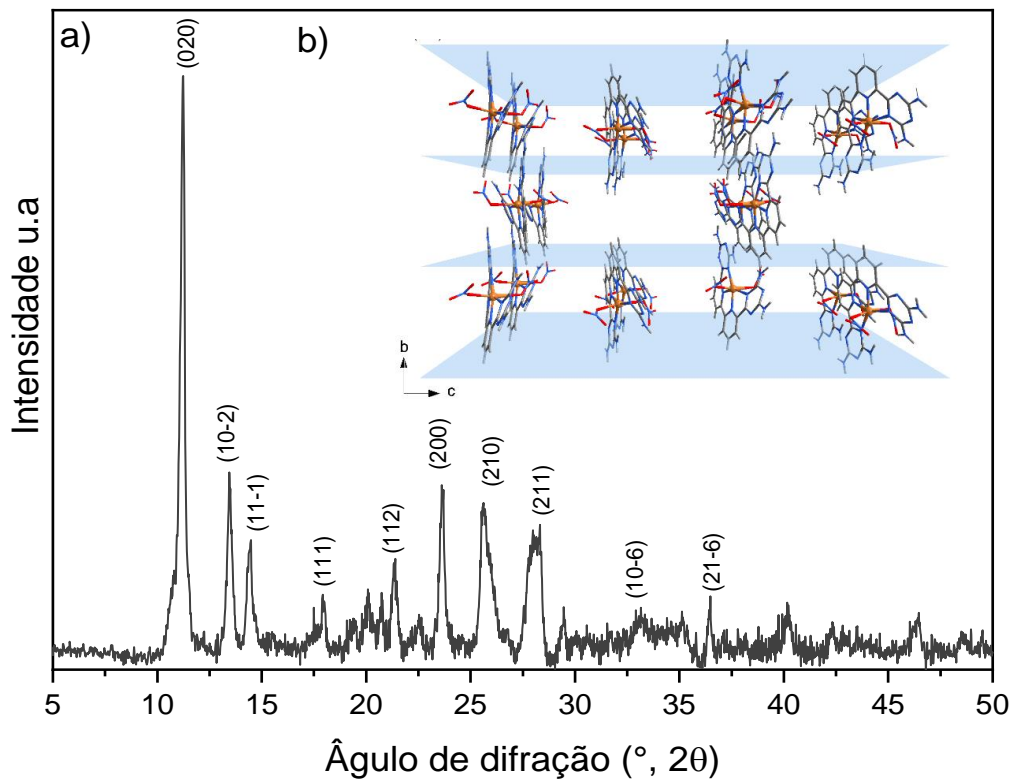
Figura 9 – Espectros de a) FT-IR e b) Raman do Complexo-Cu c) Estrutura molecular do Complexo-Cu <sup>42</sup>. (\*) indicação das bandas de absorção da triazina e bipiridina.



Fonte: próprio autor

Na Figura 10 é apresentado o padrão de difração do complexo Cu e a estrutura cristalina formada pelas moléculas relatadas por Duong et al.,<sup>41</sup> visualizando ao longo do eixo cristalográfico a. O padrão de difração apresenta um pico intenso a  $11,25^\circ$  correspondendo ao plano cristalográfico (0 2 0) com espaçamento d igual a  $7,89 \text{ \AA}$ . Além disso, a dimensão dos cristalitos  $D_{hkl}$  foi calculada usando a equação de Scherrer (1), e o valor  $D_{(020)}$  é encontrado como  $39,91 \text{ nm}$ <sup>43</sup>.

**Figura 10 – a) Difratoograma de raios X e b) estrutura cristalina 3-D do Complexo-Cu.**

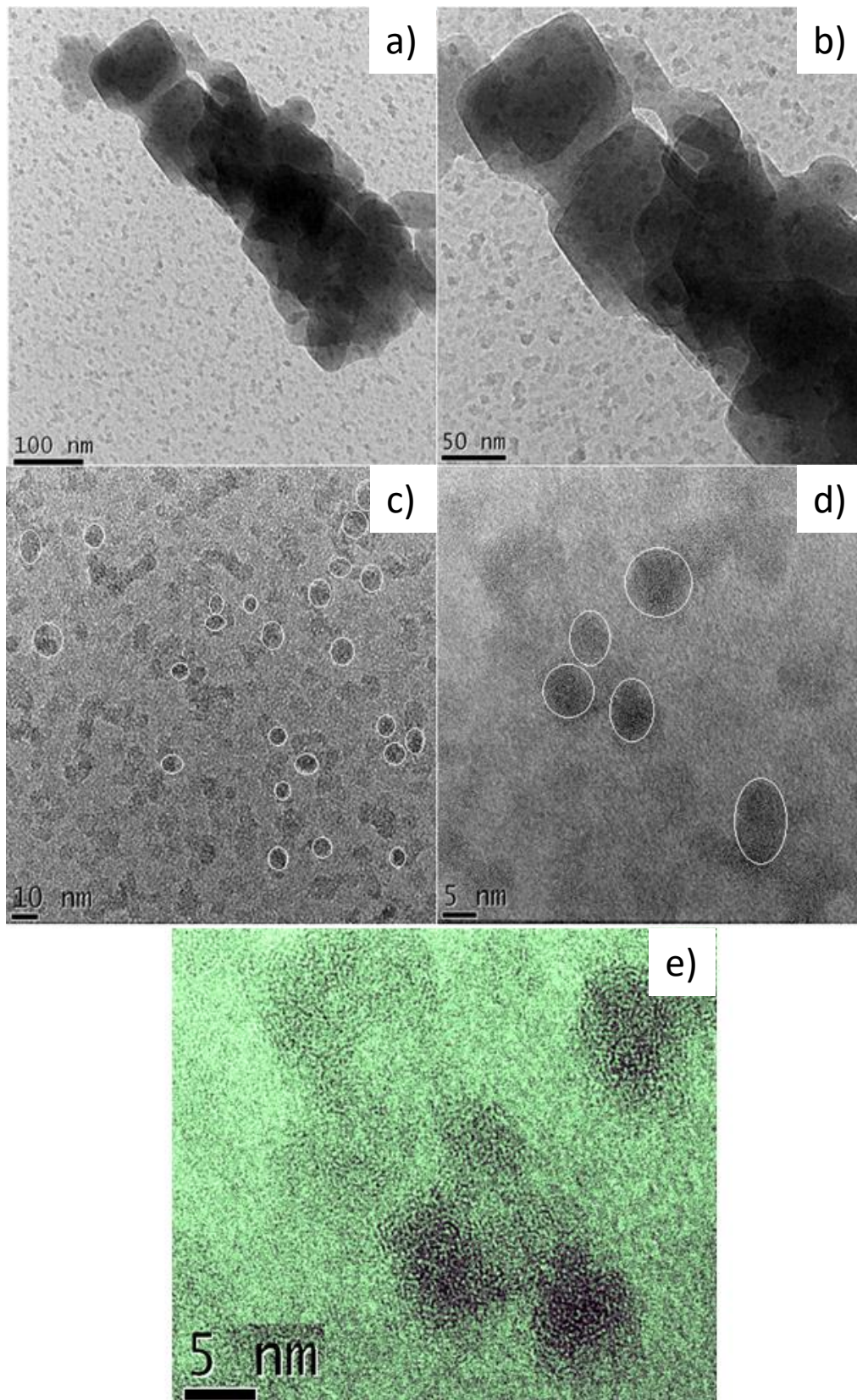


Fonte: próprio autor



Na Figura 11 são apresentadas as imagens de MET, que revelaram estruturas irregulares nanocúbicas com um diâmetro médio de ~ 20-40 nm as quais corroboram com o diâmetro calculado pela equação 14. Com um exame mais detalhado dos materiais nanocristalinos (Figura 11 a-e), foi possível observar a formação de aglomerados na Figura 11 a) e 11 b) como também a formação de dobras e rugas com a aparência de impressão digital nas áreas contornadas em destaque nas Figuras 11 c), 11 d) e 11 e). Estas estruturas podem ser correlacionadas com a provável criação dos motivos cristalográficos por ligações de hidrogênio durante a etapa de polimerização<sup>55-57</sup>. Além disso, a partir da análise de ampliação alta resolução do MET (Figura 9 e), é possível ver planos sutilmente ordenados que podem corresponder a organização do Complexo-Cu no estado sólido<sup>41</sup>.

**Figura 11 – Imagens de MET do complexo-Cu: A) 100nm, B) 50nm, C) 10nm, D) 5nm e E) 5nm ampliada.**

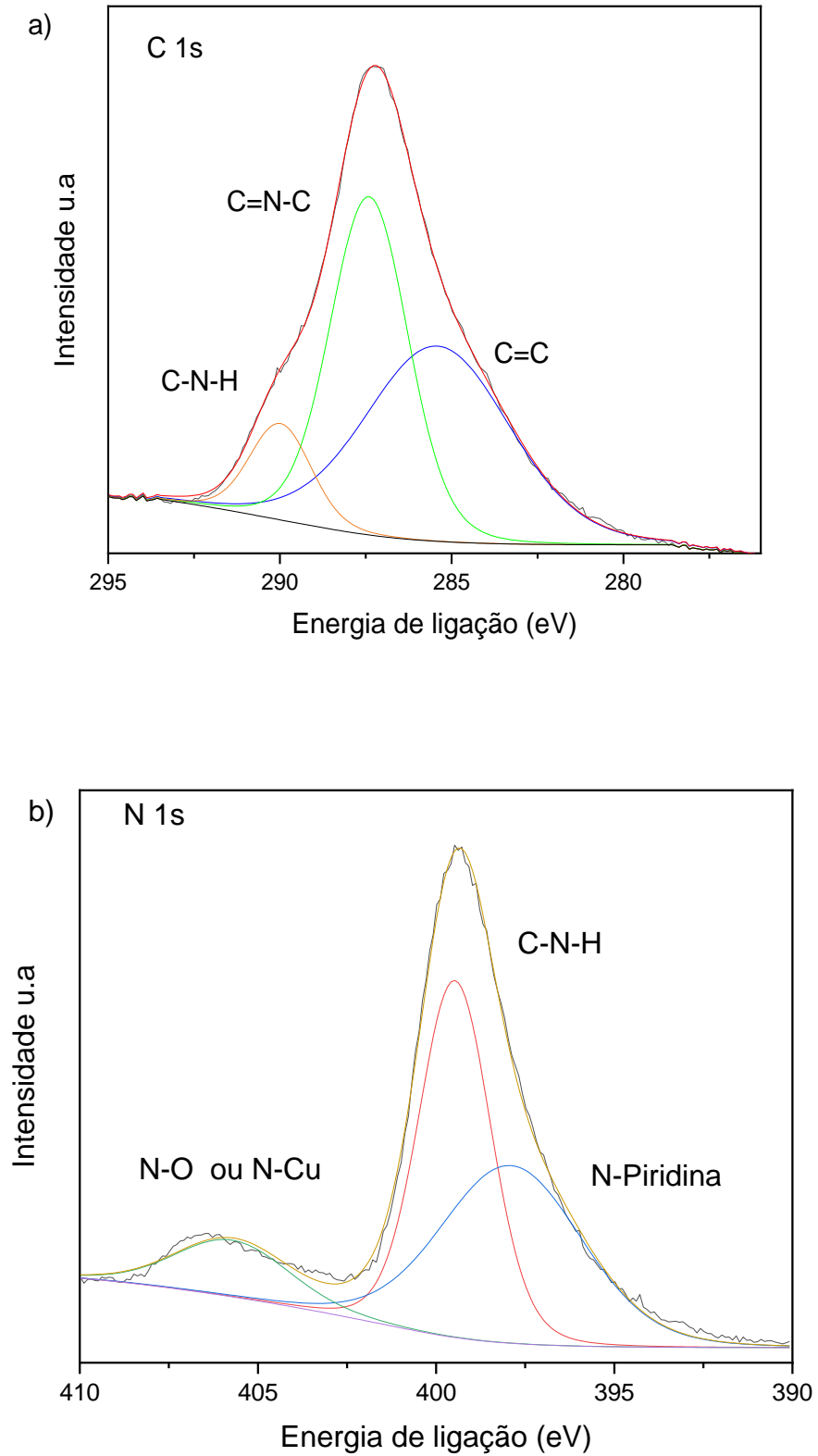


**Fonte:próprio autor**

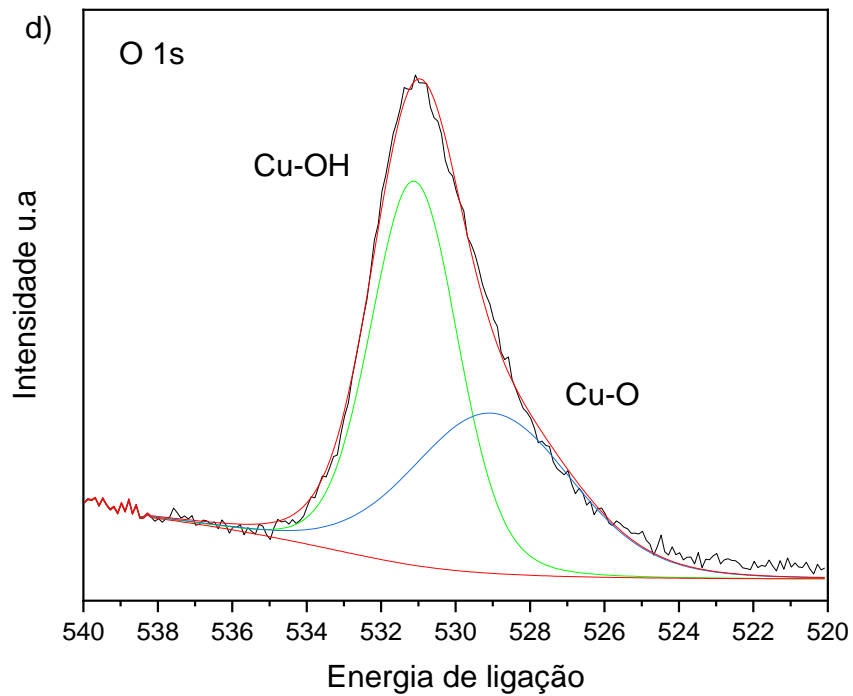
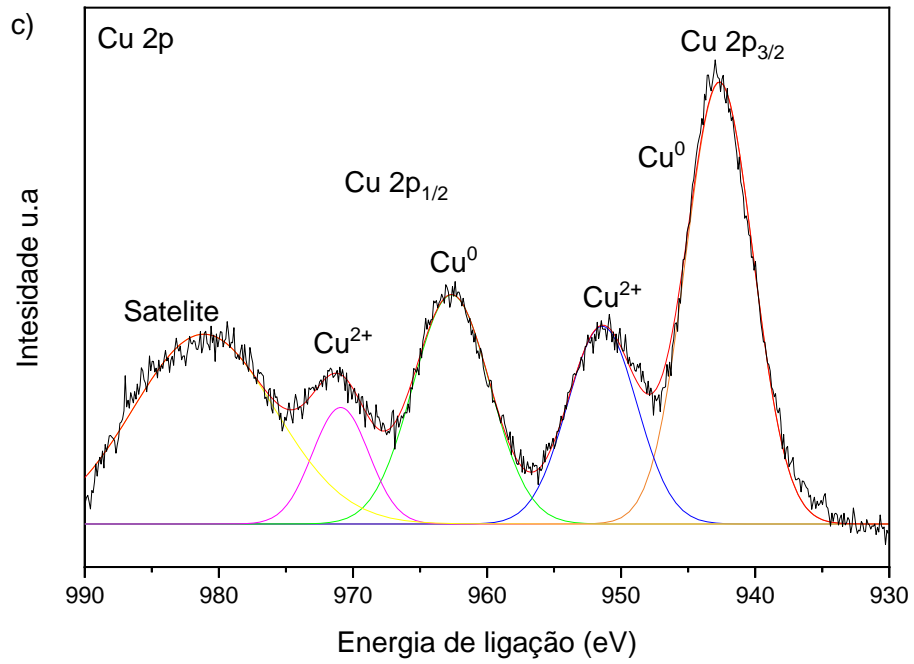
Na Figura (12 a-d) são apresentados os espectros de alta resolução de XPS das amostras de Complexo-Cu. Os espectros de alta resolução foram deconvoluídos com base em software CASA® e o tipo de background utilizado foi o algoritmo Shirley. Além disso, foi feita calibração com o pico de referência do C1s em 284,6 eV.

Os espectros alta resolução para C1s das amostras de Complexo-Cu são apresentados na Figura 12 a). Pela análise das curvas deconvoluídas do espectro foi possível observar os picos com energias de ligação de 285,3±0,2 eV (C=C), 287,4±0,2 eV (C=N) e 289,9±0,2 eV (C-N-H), provenientes das piridinas e triazinas do ligante<sup>58,59</sup>. Na Figura 12 b) são apresentados os espectros de alta resolução do N 1s, onde foi possível observar os picos 397,8±0,1 eV (N-piridina), 399,4±0,1 eV (C-N-H) e 405,9±0,2 eV (N-O ou N-Cu)<sup>58-60</sup>. Pela análise da Figura 12 c) foi possível observar as regiões de Cu 2p com a presença de Cu<sup>0</sup> (942,5±0,1 eV para 2p<sub>2/3</sub> e 962,5±0,1 eV para 2p<sub>1/2</sub>) e Cu<sup>2+</sup> (951,4±0,2 eV para 2p<sub>2/3</sub> e 971,3±0,1 eV para 2p<sub>1/2</sub>) também é possível observar o surgimento de um pico satélite em 980 eV proveniente da passagem da agitação dos elétrons fotoejetados passando pela banda de valência<sup>58,59</sup>. Na Figura 12 d) são apresentados os espectros de alta resolução do O 1s deconvoluídas onde foi possível observar os picos 528,9±0,1 eV (CuO) e 532±0,1 eV (CuOH)<sup>60</sup>.

**Figura 12 – Espectros de XPS de alta resolução do complexo-Cu: a) C 1s, b) N 1s, c) Cu 2p e d) O 1s.**



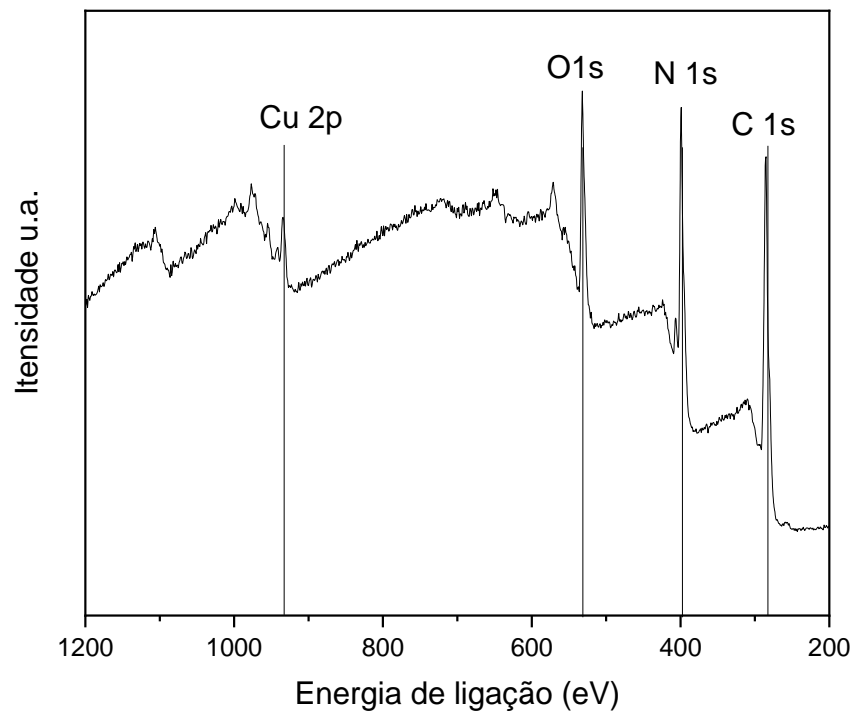
**Fonte:**próprio autor



Fonte: próprio autor

Na Figura 13 é apresentado o espectro de ampla varredura da amostra de Complexo-Cu. Diferentemente das análises feitas para os espectros de alta resolução, nas quais o intuito foi demonstrar a presença dos grupos funcionais estados de oxidação e presença de elementos pertencentes ao ligante, a aquisição dos espectros de ampla varredura teve o intuito de determinar as quantidades atômicas de cada elemento conforme sua formulação. A Figura 13 apresenta os espectros de ampla varredura (survey) de XPS e seus resultados (Tabela 2)

**Figura 13 –Espectro de ampla varredura do ComplexoCu**

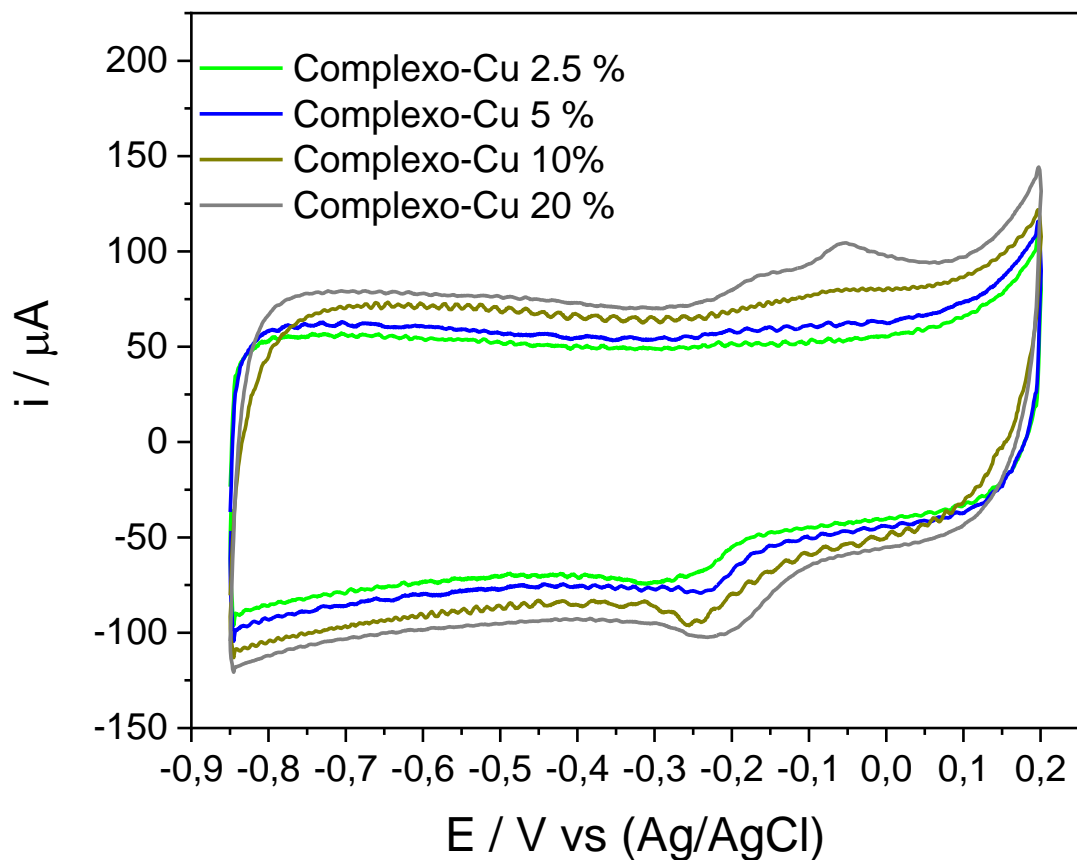


**Tabela 2—Proporções atômicas dos elementos do Complexo-Cu**

Elementos em porcentagem (%At)				
Amostra	C 1s	N 1s	O 1s	Cu 2p
Complexo-Cu	61,17	27,93	10,53	0,37

Para as medidas eletroquímicas e aplicação no reator, o complexo de cobre foi incorporado em diferentes proporções ao carbono Vulcan. Na Figura 14 é apresentado o voltamograma cíclico das proporções do Complexo-Cu/carbono no qual foi possível observar o aparecimento de dois picos em  $-0,2\text{V}$  e  $-0,05\text{V}$  <sup>61,62</sup> resultantes do aumento da porcentagem de complexo Cu no carbono, os quais podem ser atribuídos à formação de óxidos de cobre ou a superfícies contendo cobre. O pico de redução o qual pode ser atribuído ao cobre, muda para um potencial ligeiramente maior,  $-0,28\text{V}$ , com um aumento de intensidade e amplitude conforme a porcentagem de complexo de cobre aumenta.

**Figura 14 – Voltametria cíclica Complexo-Cu** : nas proporções de 2,5%, 5%, 10% e 20% em  $1\text{ mol.L}^{-1}\text{ KOH}$  ( $v = 10\text{ mV.s}^{-1}$ ).



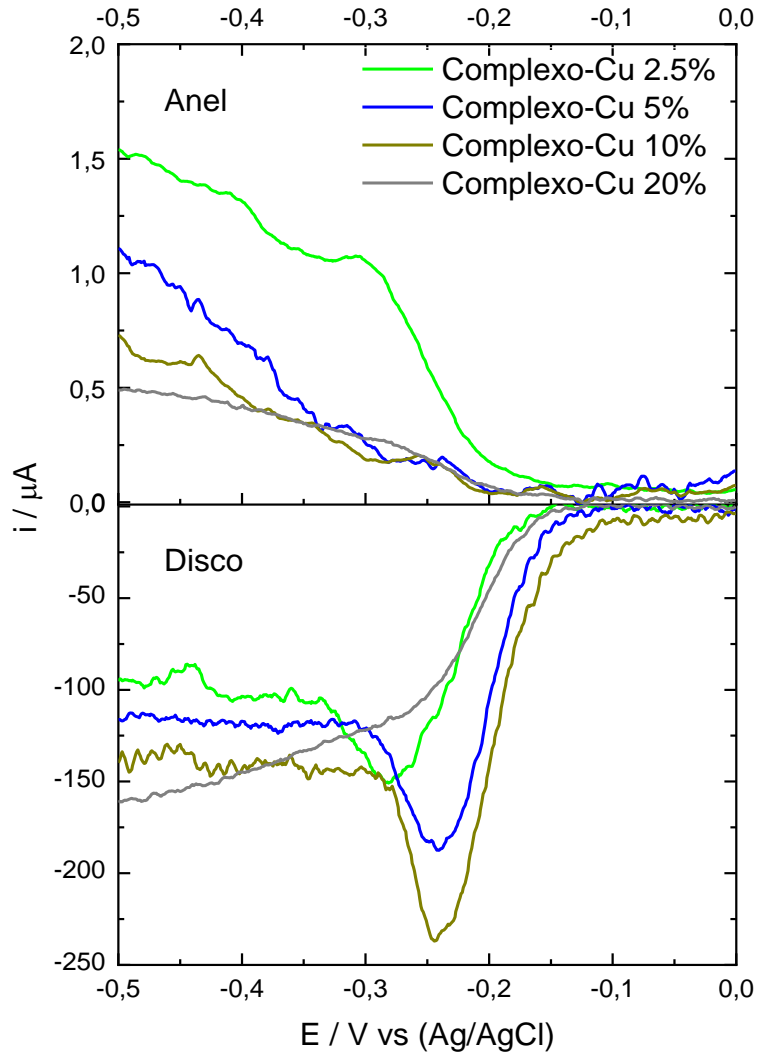
Fonte: próprio autor

A detecção eletroquímica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi realizada por experimentos com eletrodo de disco anel rotatório (RRDE) e, portanto, fornece uma indicação da porcentagem mais adequada de Complexo-Cu que deve ser usada para a conversão de metano em metanol em meio alcalino. A partir da Figura 15 observam-se as regiões de  $-0,1\text{V}$  a  $0,0\text{V}$ , aproximadamente, relacionadas à corrente capacitiva da microcamada do material. Entre  $-0,2\text{V}$  e  $-0,3\text{V}$ , aproximadamente, está a região de controle misto, ou seja, uma mistura de dois regimes de transferência de carga e transferência de massa, ocorrendo um aumento da corrente proporcional ao potencial aplicado. Nessa região foi possível observar uma variação nos valores de início e final da região de controle misto conforme a porcentagem de Complexo-Cu aumenta, com um deslocamento de potencial no sentido de valores mais negativos (Complexo-Cu 2,5% =  $-0,2\text{ V}$ , Complexo-Cu 5% =  $-0,23\text{ V}$ , Complexo-Cu 10% =  $-0,24\text{ V}$  e Complexo-Cu 20% =  $-0,25\text{ V}$ ). E entre  $-0,35\text{V}$  e  $-0,5\text{V}$  está a região de controle difusional, na qual as regiões dependem do transporte de massa, sendo alcançado um valor máximo e constante de corrente no disco, devido à diminuição da quantidade de  $\text{O}_2$  que chega ao eletrodo.

Pela Figura 15 foi possível observar uma queda nos valores de corrente obtidas na região do anel, conforme a porcentagem de Complexo-Cu aumenta, indicando assim uma diminuição na eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Outro fator que contribui negativamente é o deslocamento de potencial das voltametrias lineares para valores mais negativos, indicando um maior consumo de energia elétrica para geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As maiores correntes de anel obtidas foram para as porcentagens de 2,5 e 5% de Complexo-Cu, indicando maior eletrogeração de peróxido de hidrogênio.



**Figura 15 – Voltamogramas RRDE do Complexo-Cu :** nas proporções de 2,5%,5%,10% e 20% com velocidade de 1600 r.p.m. em eletrólito insaturado de O<sub>2</sub> .



**Fonte:**próprio autor

Essa diferença na corrente do anel e, portanto, na quantidade de peróxido detectada pode ser explicada pela mudança no estado de oxidação do complexo de Cu, que pode afetar a quantidade de oxigênio próxima aos sítios ativos, criando um ambiente químico ideal para a ativação da água, conforme relatado por Assumpção et al.<sup>63</sup> .

Devido as vias de reação da ativação da água para produção de espécies oxigenadas seguirem dois caminhos diferentes os quais envolvem diferentes rendimentos de elétrons (formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com 2 elétrons versus H<sub>2</sub>O 4 elétrons), faz se necessário o cálculo da seletividade do material para a formação do peróxido

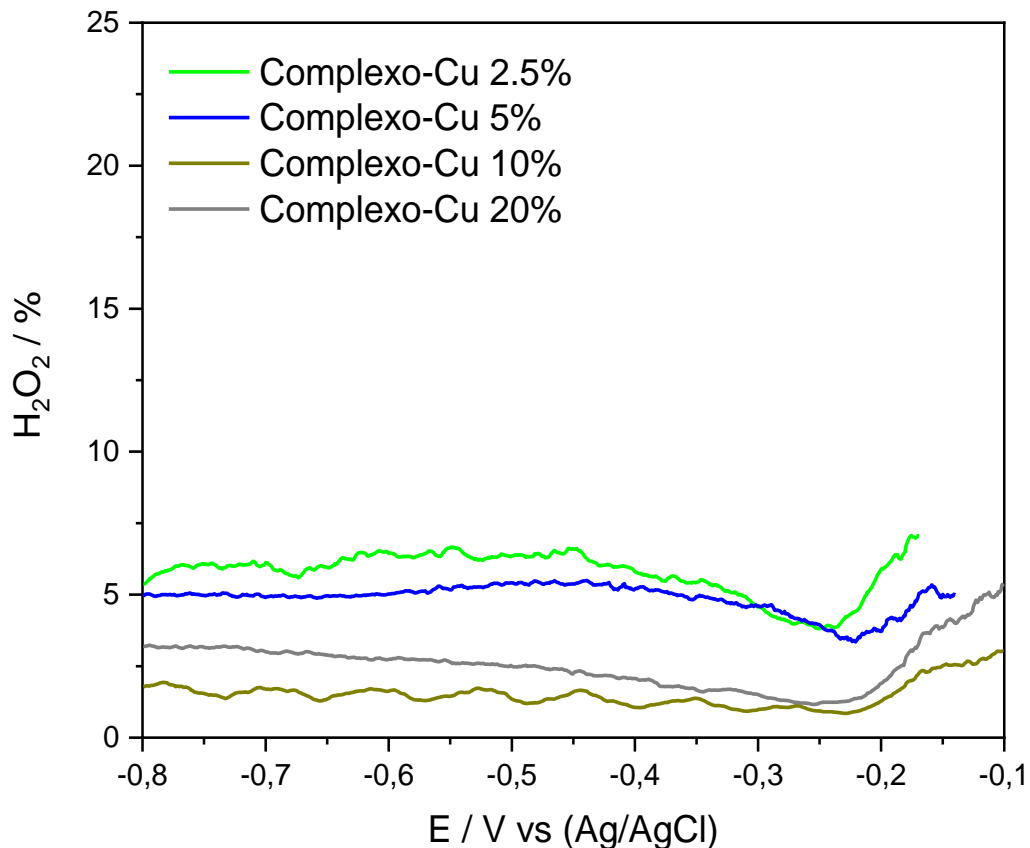
de hidrogênio. Dessa forma a seletividade para a formação de peróxido (% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pode ser calculada pela equação 18 <sup>64</sup> :

$$H_2O_2\% = \frac{2I_a/N}{I_d+I_a/N} \times 100 \quad (18)$$

Onde 2 são o número de elétrons envolvidos na reação de obtenção H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, I<sub>d</sub> é a corrente do disco, I<sub>a</sub> é a corrente do anel e N é a eficiência da coleção RRDE (0,37%) para o Complexo-Cu.

Os resultados calculados são apresentados na Figura 16, onde as linhas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>% no potencial variam de -0,8V a -0,2V para o complexo Cu, e os rendimentos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são de ~ 6%, ~ 5%, ~ 2% e 3% para as porcentagens de complexo Cu de 2,5%, 5%, e 10% -20%, respectivamente. Observa-se, assim, pelas curvas do anel de disco rotatório (Figura 15 anel) que, apesar de ter apresentado um corrente final com um valor maior em comparação com o Complexo-Cu 20%, o Complexo-Cu 10% obteve uma seletividade menor. Pois nem sempre uma maior corrente de anel se traduz em uma maior seletividade ao peróxido de hidrogênio. Ao analisar a conversão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, essas composições apresentam diferentes eficiências.

**Figura 16 – Seletividade na formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % pelo potencial aplicado:** Complexo-Cu nas proporções de 2,5%,5%,10% e 20%.

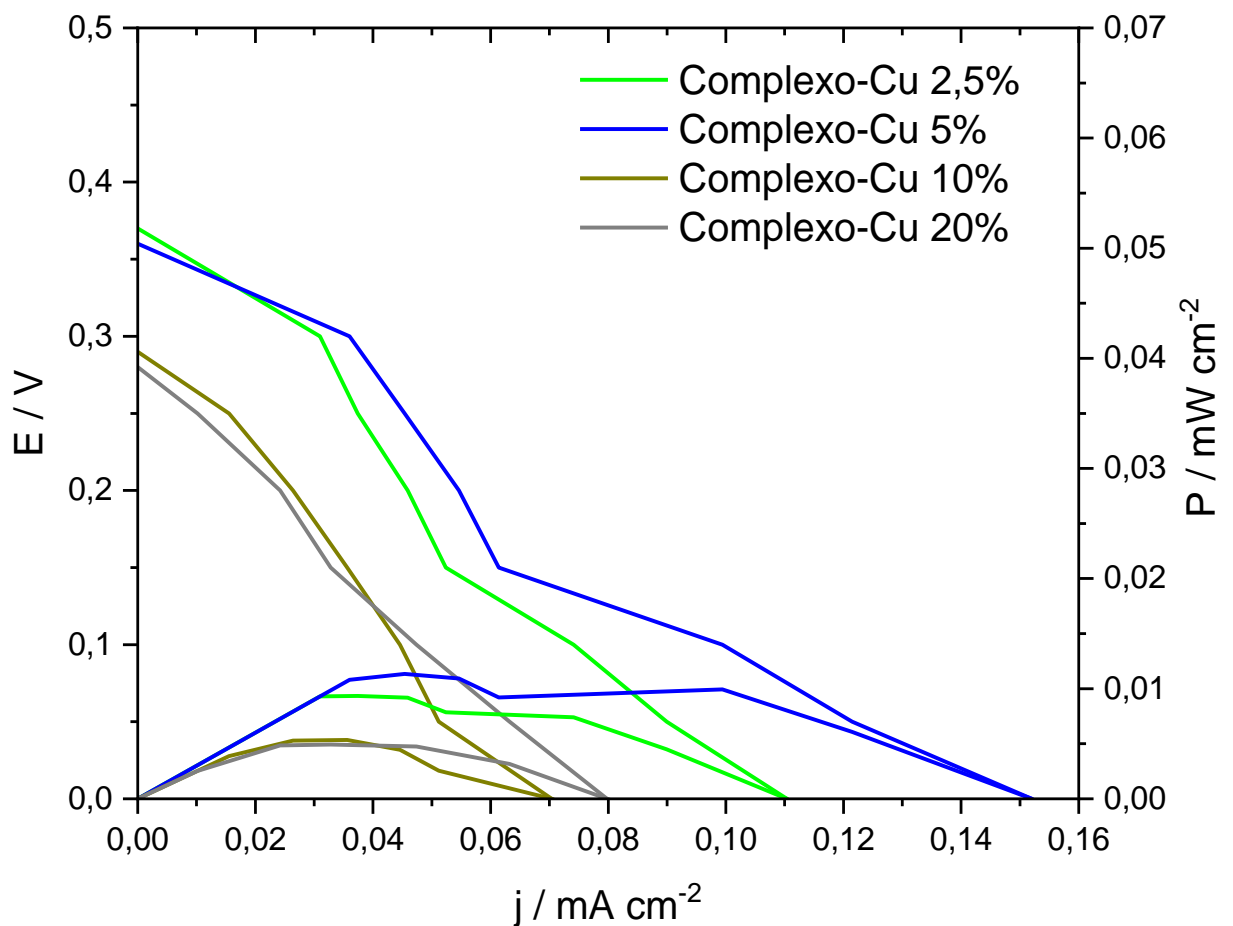


**Fonte:**próprio autor

Na Figura 17 são apresentadas as curvas de polarização do REP-CC para diferentes proporções de complexo Cu com KOH e metano alimentados no ânodo. Os resultados estão de acordo com os obtidos nos estudos eletroquímicos: i) O Complexo-Cu em baixa porcentagem (2,5% e 5%) apresenta uma *open-circuit voltage* (OCV) ou voltagem de circuito aberto cerca de 20% maior que os catalisadores com ii) Cu-complexo 10% e 20%. Uma das prováveis causas da baixa eficiência de célula apresentada pelos eletrocatalisadores com maior porcentagem de Complexo-Cu, é a tendência desse material de formar aglomerados Figura 11 A. Esse fato poderia estar relacionado com menor seletividade a peróxido exibida por essas proporções. Já os valores de potencial de circuito aberto apresentados pelas proporções mais eficientes são comparáveis ao relatado na literatura para oxidação de metano em células à combustível de baixa temperatura (cerca de -0,3 -0,4V) <sup>38, 66-68</sup>. Quanto a co-geração

de energia elétrica, o material apresentou um fraco desempenho, como pode ser constatado pela baixa densidade de corrente apresentada na Figura 17.

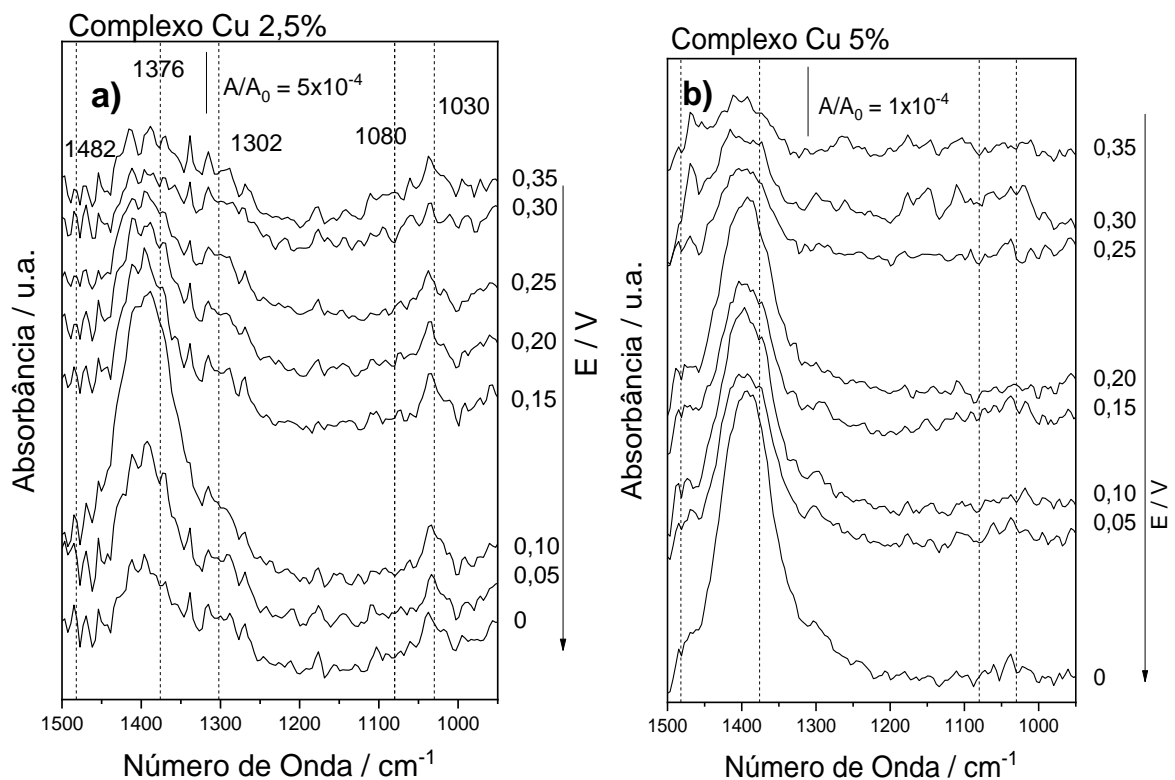
**Figura 17 – Curvas de polarização de um REP-CC:** com  $5 \text{ cm}^2$  à temperatura ambiente usando ânodos das diferentes proporções de catalisadores de Complexo-Cu/Carbon Vulcan (carga de catalisador de  $5 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) e Pt/C BASF como o cátodo em todos os experimentos (catalisador de  $1 \text{ mg.cm}^{-2}$  Pt carregando com 20% em peso de Pt carregando em carbono), membrana de Nafion 117 tratada com  $\text{KOH } 1,0 \text{ mol.L}^{-1} + \text{CH}_4$  a  $50 \text{ mL.min}^{-1}$  e fluxo de  $\text{O}_2$  a  $200 \text{ mL.min}^{-1}$ .

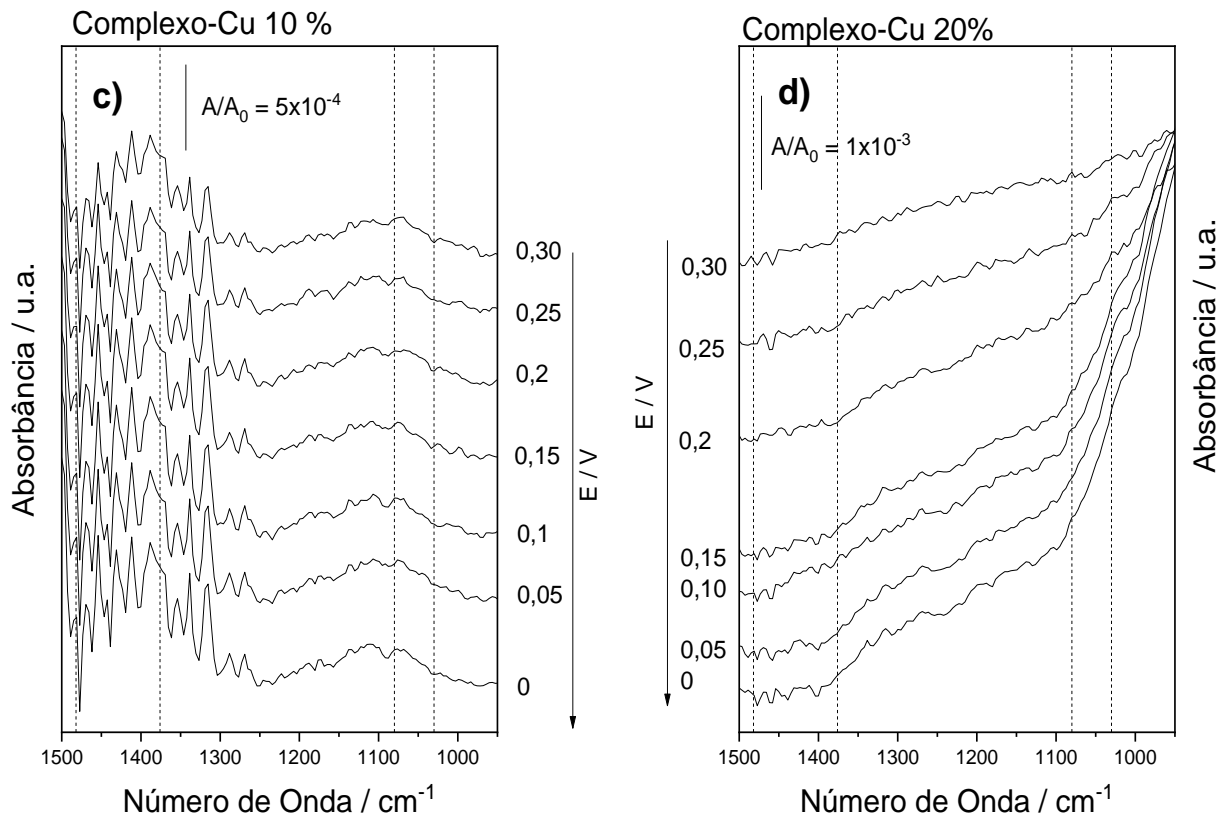


Fonte: próprio autor

Na Figura 18 são apresentados os espectros de IR do efluente REP-CC para identificar os produtos de oxidação parcial do metano. É possível observar que, conforme o potencial decresce, a banda centralizada em  $\sim 1302 \text{ cm}^{-1}$  aumenta, correspondendo à deformação do metano<sup>66, 69</sup>. Para os catalisadores com 2,5% e 5%, as bandas de absorção são mais definidas quando comparadas com as observadas com 10% e 20%. Isso pode ser explicado pelo aumento da solubilidade do metano em solução, proporcionado pelo aumento de pequenas moléculas orgânicas formadas a partir da oxidação parcial do hidrocarboneto<sup>38</sup>.

**Figura 18 – Espectros FT-IR do efluente do REP-CC:** (a) Complexo-Cu 2,5%, (b) Complexo-Cu 5%, (c) Complexo-Cu 10% e (d) Complexo-Cu 20% em vários potenciais em  $1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH}$ , e o fluxo de metano foi ajustado para  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ .





**Fonte:**próprio autor

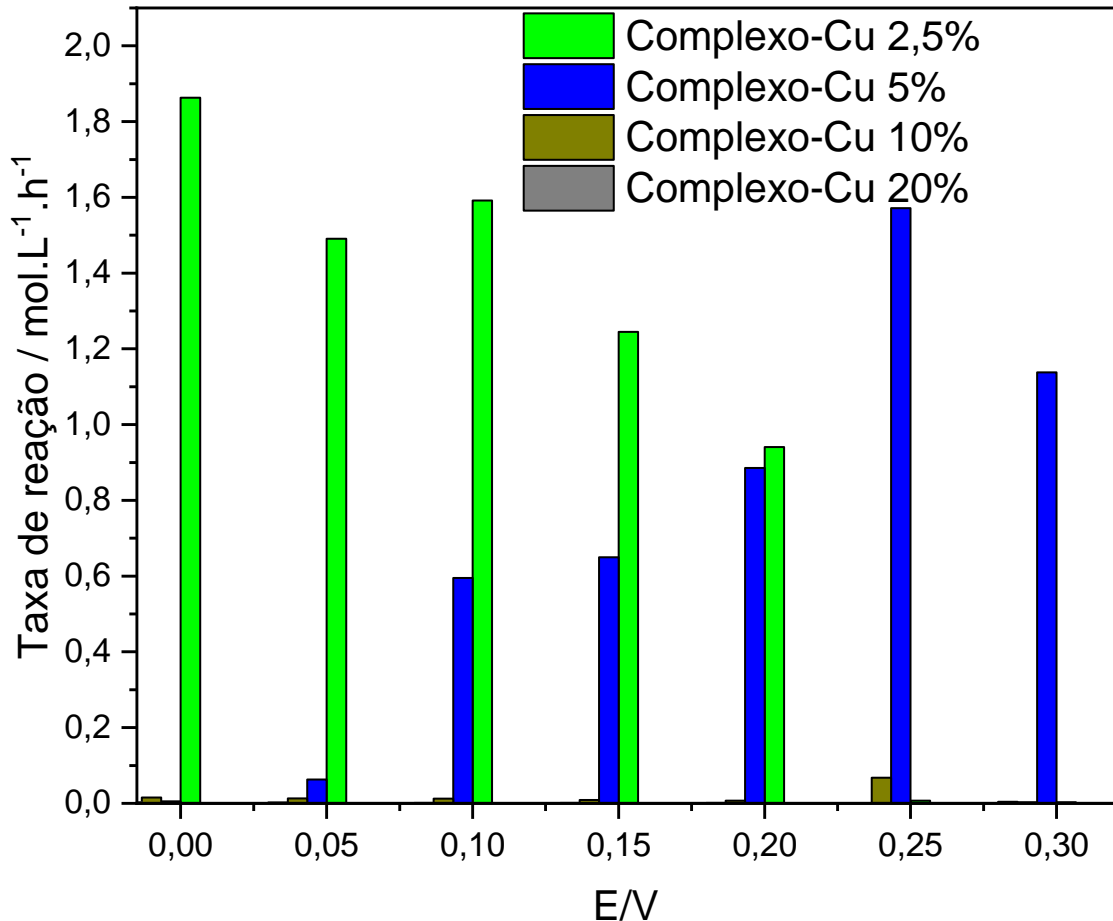
A produção de metanol a partir do complexo Cu é evidenciada por bandas de  $1482 \text{ cm}^{-1}$  para  $\delta \text{ CH}_3$  –deformação<sup>38,66</sup>,  $1080 \text{ cm}^{-1}$  e  $1030 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 10 a) comumente atribuídas ao metanol. Foi possível observar o aparecimento dessas bandas em uma faixa de *open-circuit voltage* (OCV) ou voltagem de circuito aberto (0,25V a 0 V) para 2,5%, (0,35 a 0V) para 5%, (0,30 a 0V) com baixa resolução para 10%, e não aparecem para 20%. Também fo detectada a banda de  $1376 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde aos íons carbonato<sup>70,71</sup>, e outros produtos de oxidação completa do metano.

Para o cálculo da taxa de reação ( $r$ ) da produção de metanol foi utilizada a equação 19, referente ao método de Boyaci<sup>47</sup> de quantificação de metanol. A curva analítica foi construída na faixa de concentração de 0,005-1,000 mol.L<sup>-1</sup> de metanol. Para a seguinte curva analítica, foi obtida uma intensidade = 5,14676 + 6,35603 [metanol] com o coeficiente de correlação de 0,925.

$$r = \frac{\text{quantidade de metanol}}{\text{volume} \times \text{tempo}} \quad (19)$$

Na Figura 19 são mostradas as taxas de metanol formadas por potencial para cada composição. Na amostra contendo complexo Cu 20% (Figura 16 d), a taxa de reação da produção de metanol em função do potencial não é significativa. No entanto, para as outras composições, a produção de metanol a partir de metano é observada a uma taxa apreciável. A composição mais ativa é de 2,5%, que produz taxas maiores que 1 mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> e conforme diminui seu potencial 0,2 V para 0 V, a taxa de reação aumenta para  $r = 1,85$  mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. A composição de 5% possui um comportamento inverso, com o taxa mais alta (1,65 mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) próximo ao OVC (0,3V) que diminui com o potencial <sup>29, 30, 38, 66, 67</sup>.

**Figura 19 – Taxas de metanol formado por potencial em cada uma das composições**



**Fonte:**próprio autor

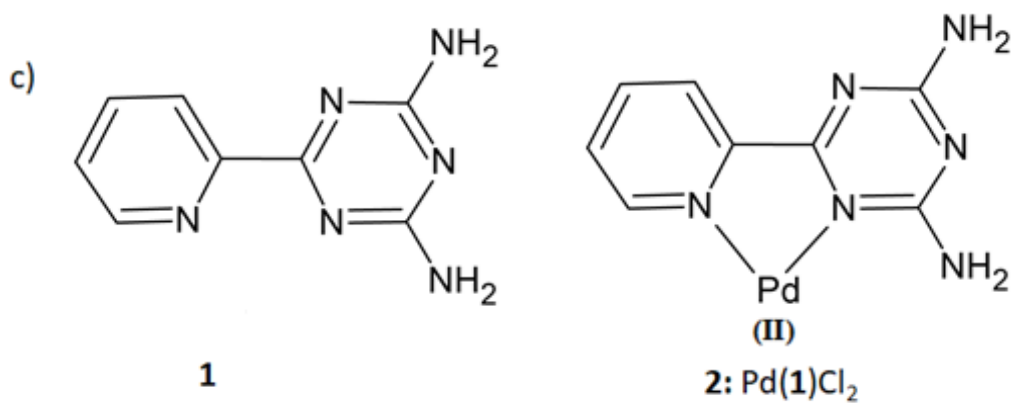
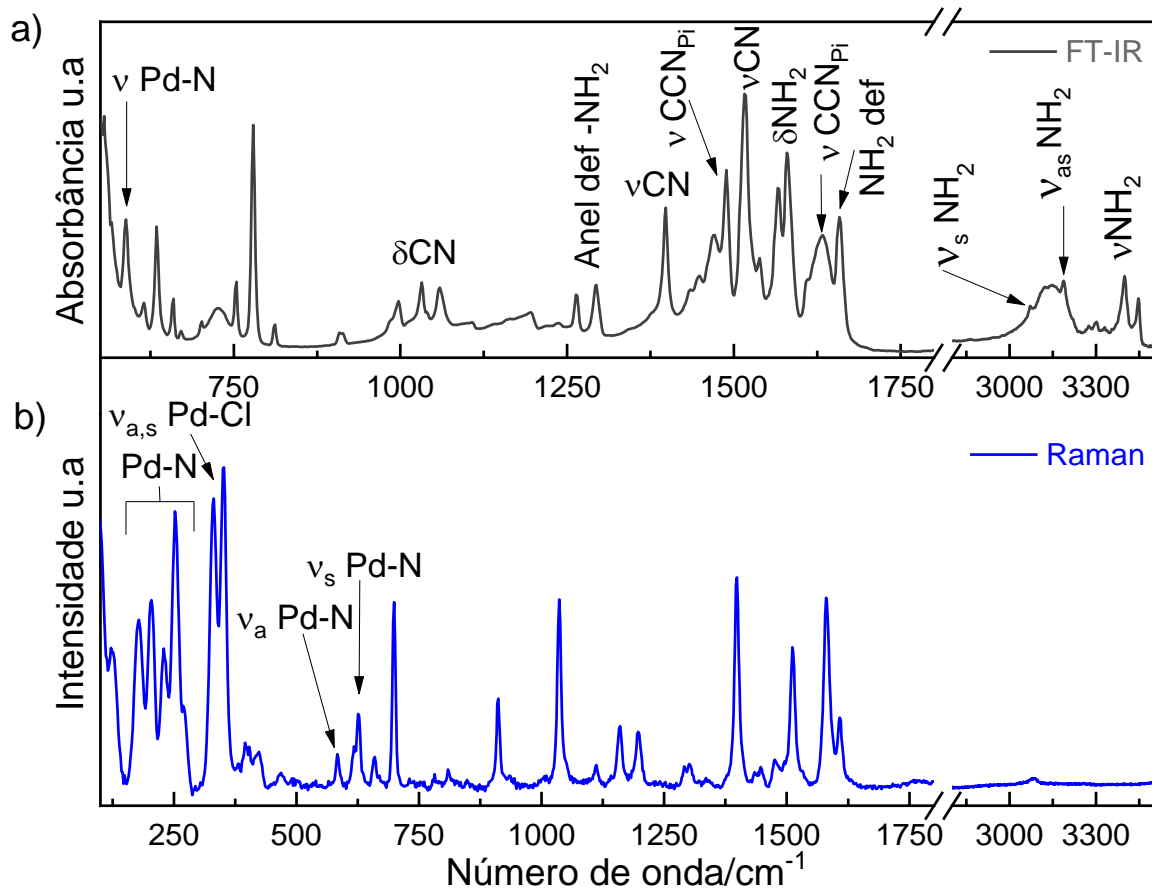
As maiores taxas de conversão foram obtidas para composições do Complexo-Cu que produziram principalmente peróxido de hidrogênio, indicando que a ativação da água é o ponto determinante para o catalisador aplicado no REP-CC. Provavelmente, a tendência a formar aglomerados fez com que as maiores porcentagens de material apresentassem um baixo rendimento tanto na eletrogeração de peróxido quanto nas curvas de polarização, o que resultou na formação incipiente de metanol.



## 5.2. Complexo de Paládio

As caracterizações físicas das nanoestruturas do complexo de paládio foram realizadas para determinar suas estruturas morfológicas, cristalográficas e superficiais. Na Figura 20 são apresentadas as análises de espectroscopia FT-IR, Raman e a estrutura molecular do Complexo-Pd que foram usadas para determinar suas propriedades estruturais. A partir do espectro FT-IR, é possível observar as bandas características do ligante bidentado do complexo Pd, referindo-se aos grupos triazina e piridina e apresentando boa concordância com a literatura.<sup>72-75</sup> Trechos simétricos e assimétricos da amina grupo ligado ao anel aromático triazina são confirmados em regiões de 3069 e 3193  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A coordenação do átomo de Nitrogênio ao centro metálico de Pd, por outro lado, pode ser caracterizada pelo estiramento  $\nu(\text{Pd-N})$  em 587  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a ligação Pd-Cl foi encontrada em regiões de baixa frequência do espectro. O Complexo-Pd com geometria quadrado-planar de conformação cis apresenta bandas características de seu espectro Raman,<sup>76, 77</sup> devido à vibração em baixa frequência e alta intensidade do metal-halogênio encontradas em 331 e 351  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a forma quelatada do Complexo-Pd, N-Pd-N pode ser confirmada por trechos simétricos e assimétricos em 585 e 629  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente<sup>78</sup>. Além disso, a ligação Pd-N é evidenciada por bandas de regiões de baixa frequência, como apresentada no espectro.

Figura 20 – Espectros de a) FT-IR e b) Raman do Complexo-Pd c) Estrutura molecular do Complexo-Pd <sup>42</sup>.

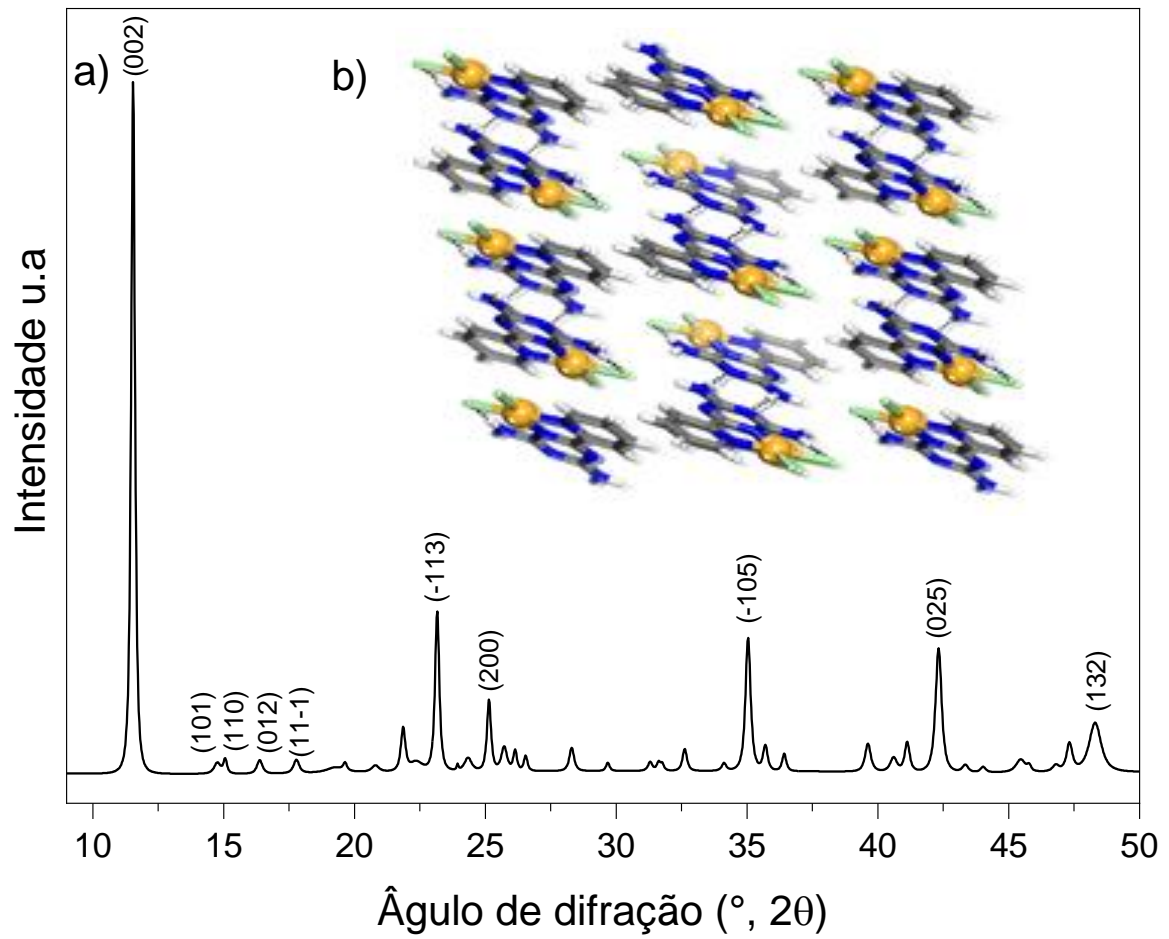


Fonte: próprio autor

A nanoestrutura do complexo de Pd foi analisada por difração de raios X.(Figura 21) e microscopia eletrônica de transmissão (Figura 22). A partir da difração de raios X é possível observar os planos cristalográficos característicos do Complexo-Pd, o quais foram obtidos experimentalmente e correspondem ao padrão calculado a partir da estrutura cristalina obtida por refinamento do monocristal relatado por Duong et al.<sup>42</sup>. O padrão de difração apresenta um pico intenso a  $11,54^\circ$  correspondendo ao plano cristalográfico (002) com espaçamento  $d$  igual a  $7,61 \text{ \AA}$ . Além disso, a dimensão dos cristalitos  $D_{hkl}$  foi calculada usando a equação de Scherrer (1), e o valor  $D_{(002)}$  foi encontrado como  $42,93 \text{ nm}$

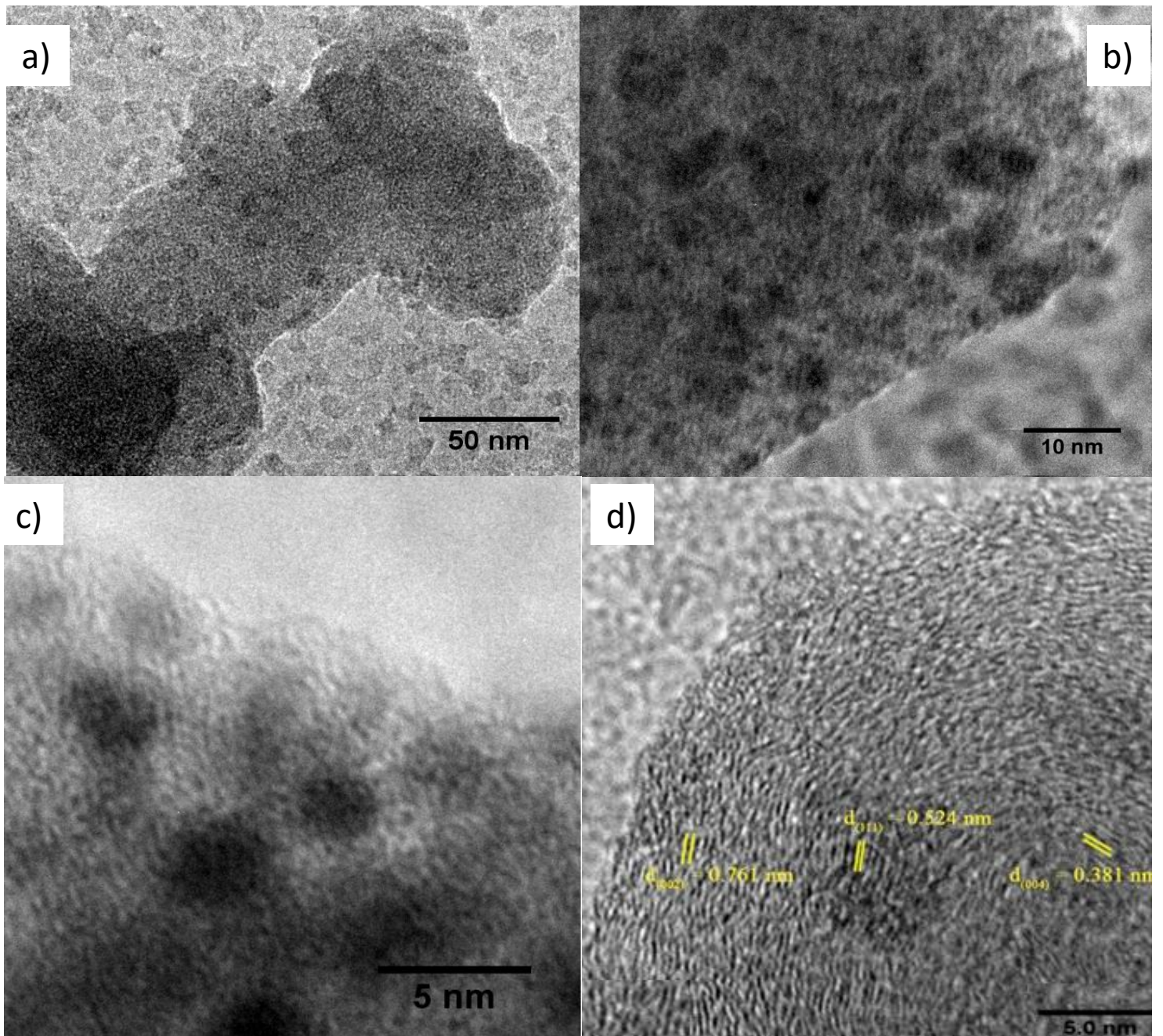
Pela análise das imagens de MET foi possível observar a formação de aglomerados na (Figura 22 a) e com uma maior ampliação (Figura 22 d) é possível observar a formação de dobras franjadas com espaçamentos periódicos, muito semelhantes as observadas anteriormente (Figura 11 e) para o Complexo-Cu. Pela imagem ampliada foi possível mensurar os espaçamentos formados e atribuí-los aos planos cristalográficos (002); (111) e (004) com aproximadamente  $0,761$ ,  $0,514$  e  $0,381 \text{ nm}$ , respectivamente, que podem ser atribuídos à organização do complexo Pd no estado sólido. Essas estruturas observadas podem ser melhor visualizadas na Figura 21 b, a qual apresenta a estrutura cristalina do Complexo-Pd formada pelas interações de empilhamento  $\pi$  2-D, com as ligações de hidrogênio unindo essas colunas bidimensionais para formar uma estrutura 3-D que é ainda empilhada para gerar estruturas em camadas, demonstrando dessa forma a organização do complexo de Pd e o provável surgimento das dobras observadas no MET.

Figura 21 – a) Difratoograma de raios X e b) estrutura cristalina 3-D do Complexo-Pd.



Fonte: próprio autor

**Figura 22 – Imagens de MET do Complexo-Pd: A) 50nm, B) 10nm, C) 5nm, D) 5nm ampliada.**

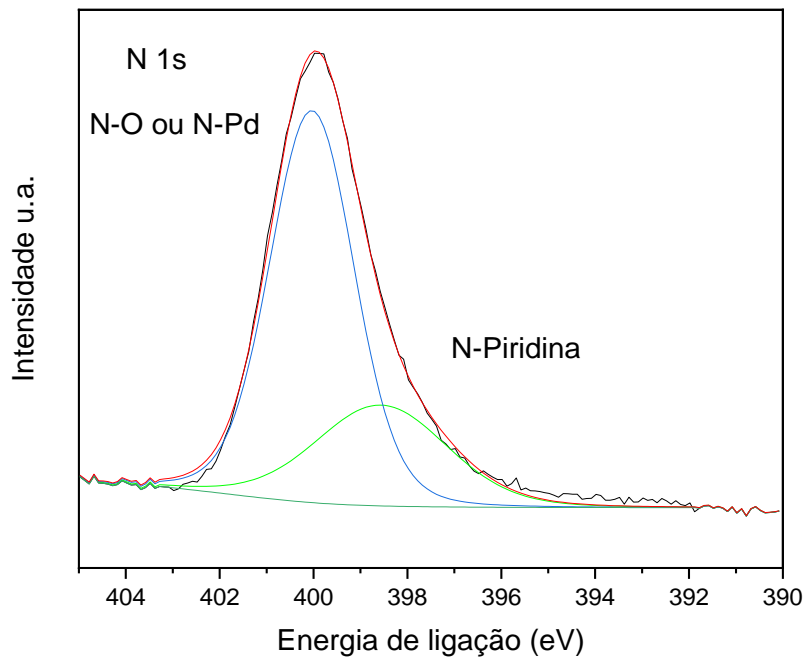
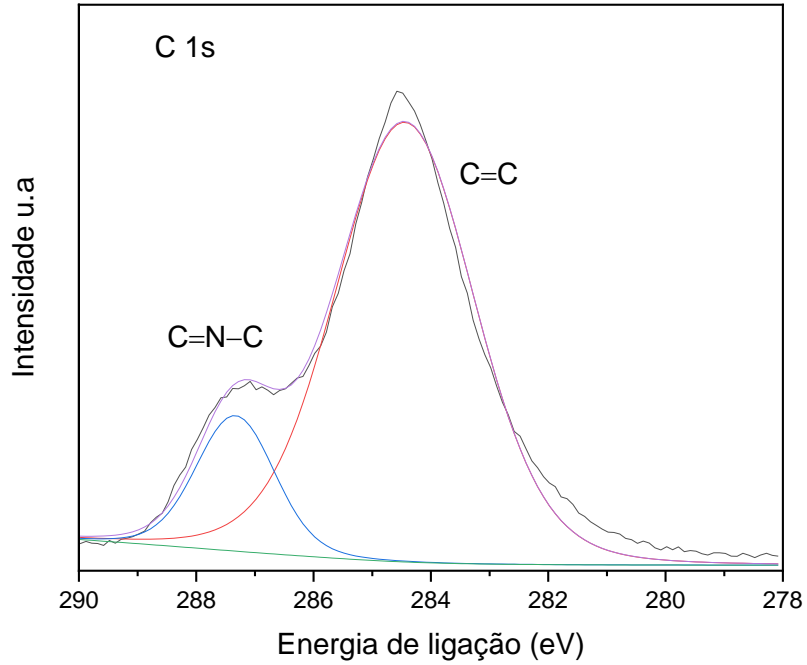


**Fonte:**próprio autor

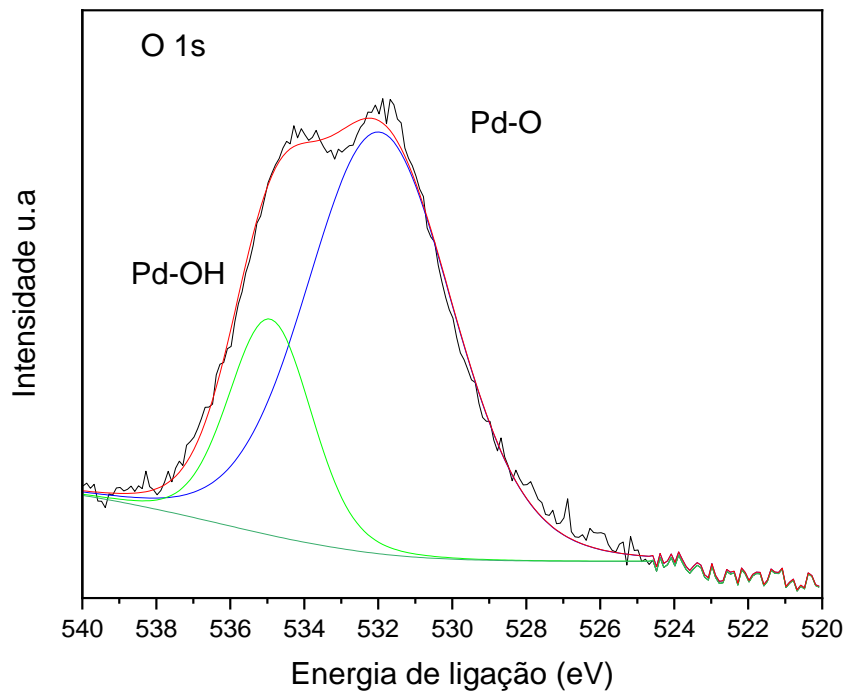
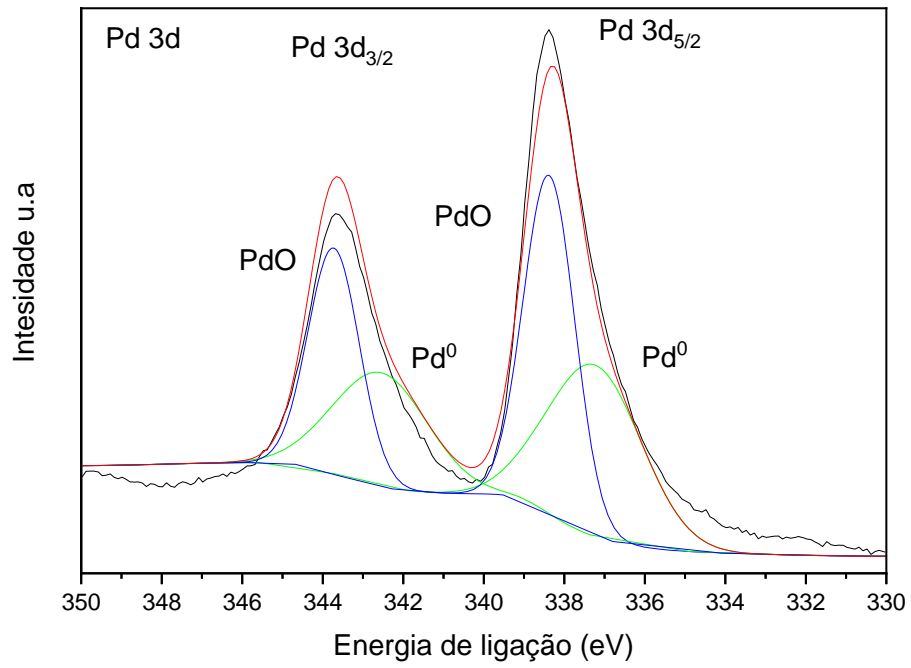
Na Figura (23 a-d) são apresentados os espectros de alta resolução de XPS das amostras de Complexo-Pd.

Os espectros alta resolução para C1s das amostras de Complexo-Pd são apresentados na Figura 23 a). Pela análise das curvas deconvoluídas do espectro foi possível observar os picos com energias de ligação de  $284,5\pm 0,2$  eV (C=C),  $287,4\pm 0,2$  eV (C=N), provenientes das piridinas e triazinas do ligante<sup>58,59,79-81</sup>. Na Figura 23 b) são apresentados os espectros de alta resolução do N 1s, onde foi possível observar os picos  $398,6\pm 0,1$  eV (N-piridina) e  $400,0\pm 0,2$  eV (N-O ou N-Pd)<sup>58-60,79-81</sup>. Pela análise da Figura 23 c) foi possível observar as regiões de Pd 3d com a presença de PdO ( $338,5\pm 0,1$  eV para 3d5/3 e  $343,7\pm 0,1$  eV para 3d3/2) e Pd<sup>0</sup> ( $337,3\pm 0,1$  eV para 3d5/3 e  $342,6\pm 0,1$  eV para 3d3/2)<sup>79-81</sup>. Na Figura 23 d) são apresentados os espectros de alta resolução do O 1s deconvoluídas onde foi possível observar os picos  $538,2\pm 0,1$  eV (PdO) e  $534,9\pm 0,1$  eV (PdOH)<sup>60,79-81</sup>.

**Figura 23 – Espectros de XPS de alta resolução do Complexo-Pd: a) C 1s, b) N 1s, c) Cu 2p e d) O 1s.**



**Fonte:próprio autor**

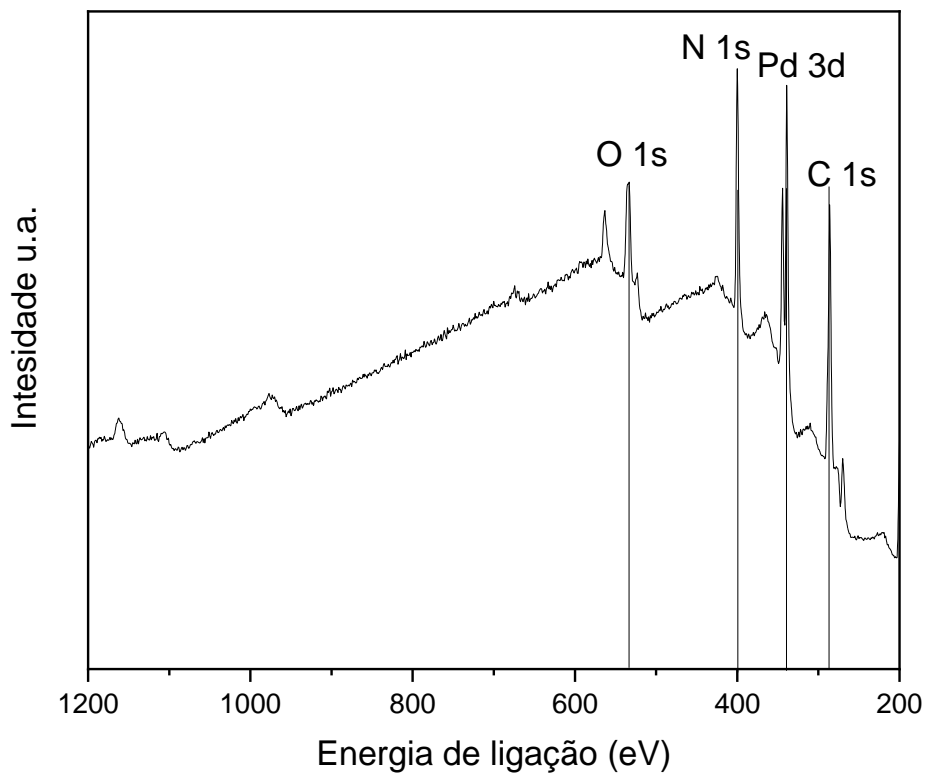


Fonte: próprio autor



Na Figura 24 é apresentado o espectro de ampla varredura da amostra de Complexo-Pd. A qual apresenta as regiões de cada elemento e por meio do uso do software CASA foi possível determinar as quantidades atômicas de cada elemento conforme sua formulação. A Tabela 3 apresenta as quantidades atômicas dos elementos encontrados no espectros de ampla varredura (survey).

**Figura 24 –Espectro de ampla varredura do Complexo-Pd.**

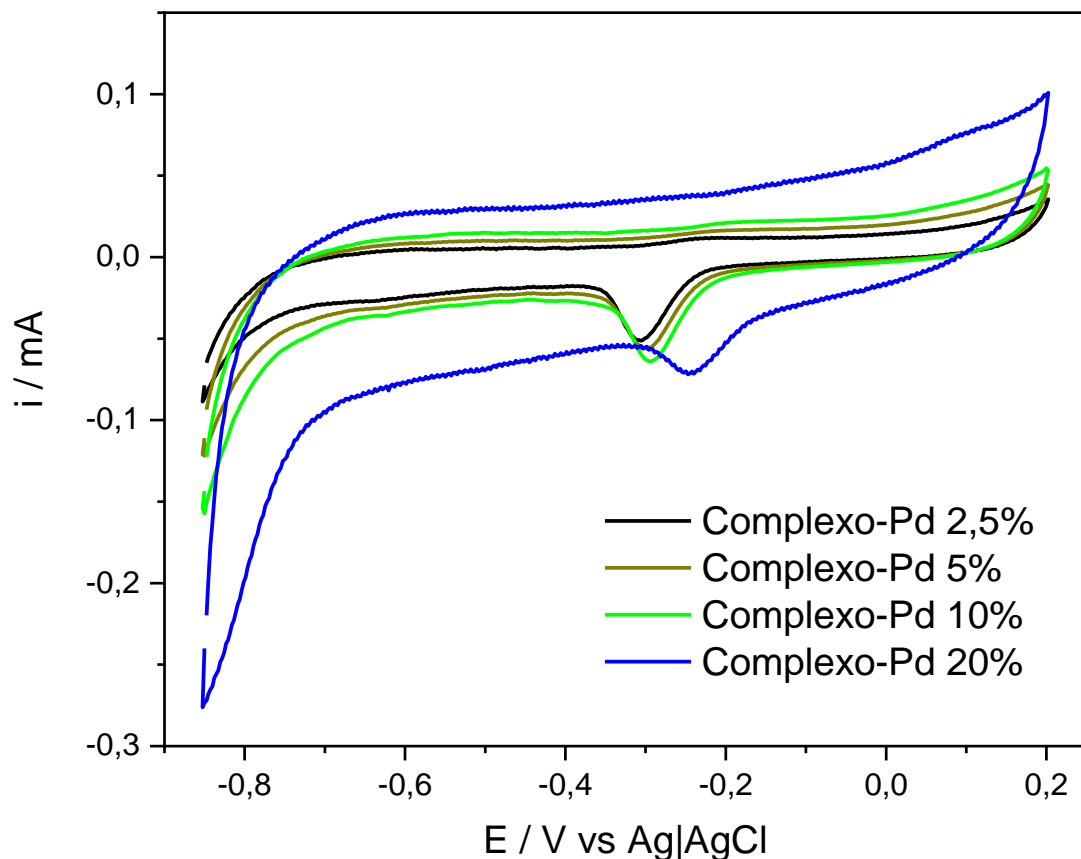


**Tabela 3—Proporções atômicas dos elementos do Complexo-Pd**

Elementos em porcentagem (%At)				
Amostra	C 1s	N 1s	O 1s	Pd 3d
Complexo-Pd	45,25	28,09	20,73	5,52

Na Figura 25 são apresentadas as curvas de voltametria cíclica do catalisador em várias razões mássicas de Complexo-Pd. Pela análise do voltamograma foi possível observar um pico de redução em -0,32 V, o qual muda para um potencial mais alto com o aumento na porcentagem de Complexo-Pd <sup>63</sup>. Para Complexo-Pd 20%, a mudança é muito mais intensa. Estas observações podem estar relacionadas à redução das espécies de paládio<sup>82</sup>. Além disso, um pequeno pico em 0,01 V quase imperceptível foi observado e pode ser um indicativo da formação de óxidos de paládio ou superfícies contendo paládio.

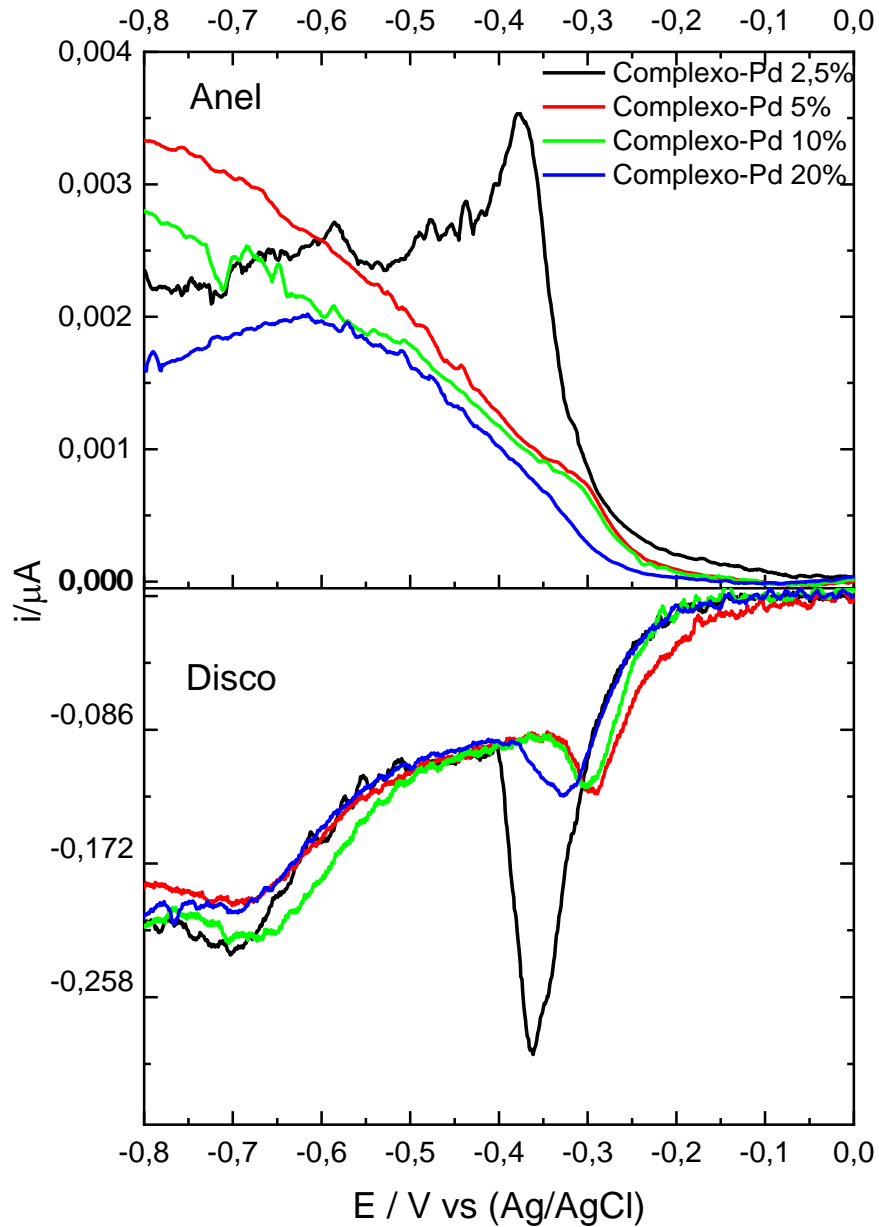
**Figura 25 – Voltametria cíclica Complexo-Pd** : nas proporções de 2,5%, 5%, 10% e 20% em 1 mol.L<sup>-1</sup> KOH ( $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ ).



**Fonte:** próprio autor

A partir da Figura 26 observam-se as regiões de -0,1V a 0,0V, aproximadamente, relacionadas a corrente capacitiva da microcamada do material. Entre -0,2V e -0,6V, aproximadamente, está a região de controle misto. Nessa região foi possível observar uma variação nos valores de início e final da região de controle misto conforme a porcentagem de Complexo-Pd aumenta, com um deslocamento de potencial no sentido de valores mais negativos<sup>83</sup> (Complexo-Pd 2,5% = -0,29 V, Complexo-Pd 5% = -0,30 V, Complexo-Pd 10% = -0,31 V e Complexo-Pd 20% = -0,35 V). E entre -0,7V e -0,8V está a região de controle difusional, na qual as regiões dependem do transporte de massa, sendo alcançado um valor máximo e constante de corrente no disco, devido à diminuição da quantidade de O<sub>2</sub> que chega ao eletrodo. Pela análise da Figura 26 foi possível observar um deslocamento de potencial das voltametrias lineares para valores mais negativos conforme a porcentagem de Complexo-Pd aumenta, indicando um maior consumo de energia elétrica para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As maiores correntes de anel obtidas foram para as porcentagens de 5% e 10% de Complexo-Pd, indicando maior eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

**Figura 26 – Voltamogramas RRDE do Complexo-Pd :** nas proporções de 2,5%,5%,10% e 20% com velocidade de 1600 r.p.m. em eletrólito insaturado de O<sub>2</sub> .



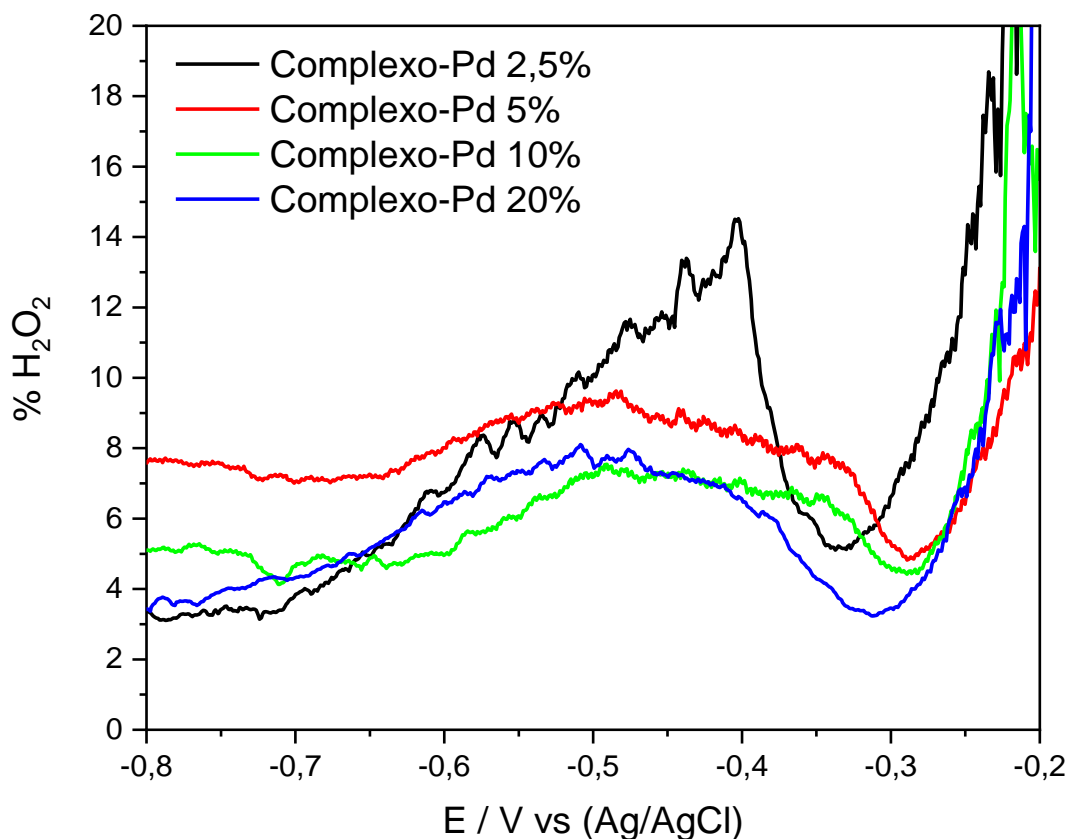
**Fonte:**próprio autor

Como previamente realizado no capítulo anterior com o Complexo-Cu, foram feitos os cálculos segundo a equação 18 para a seletividade do Complexo-Pd na produção de peróxido de hidrogênio.

$$H_2O_2\% = \frac{2I_a/N}{I_d+I_a/N} \times 100 \quad (18)$$

Os resultados calculados são apresentados na Figura 27, onde as linhas de  $\text{H}_2\text{O}_2\%$  no potencial variam de  $-0,8\text{V}$  a  $-0,2\text{V}$  para o Complexo-Pd, e os rendimentos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  são de  $\sim 3\%$ ,  $\sim 8\%$ ,  $\sim 5\%$  e  $\sim 3\%$  para as porcentagens de complexo Pd de 2,5%, 5%, e 10% 20%, respectivamente.

**Figura 27 – Seletividade na formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  % pelo potencial aplicado: Complexo-Pd nas proporções de 2,5%,5%,10% e 20%.**

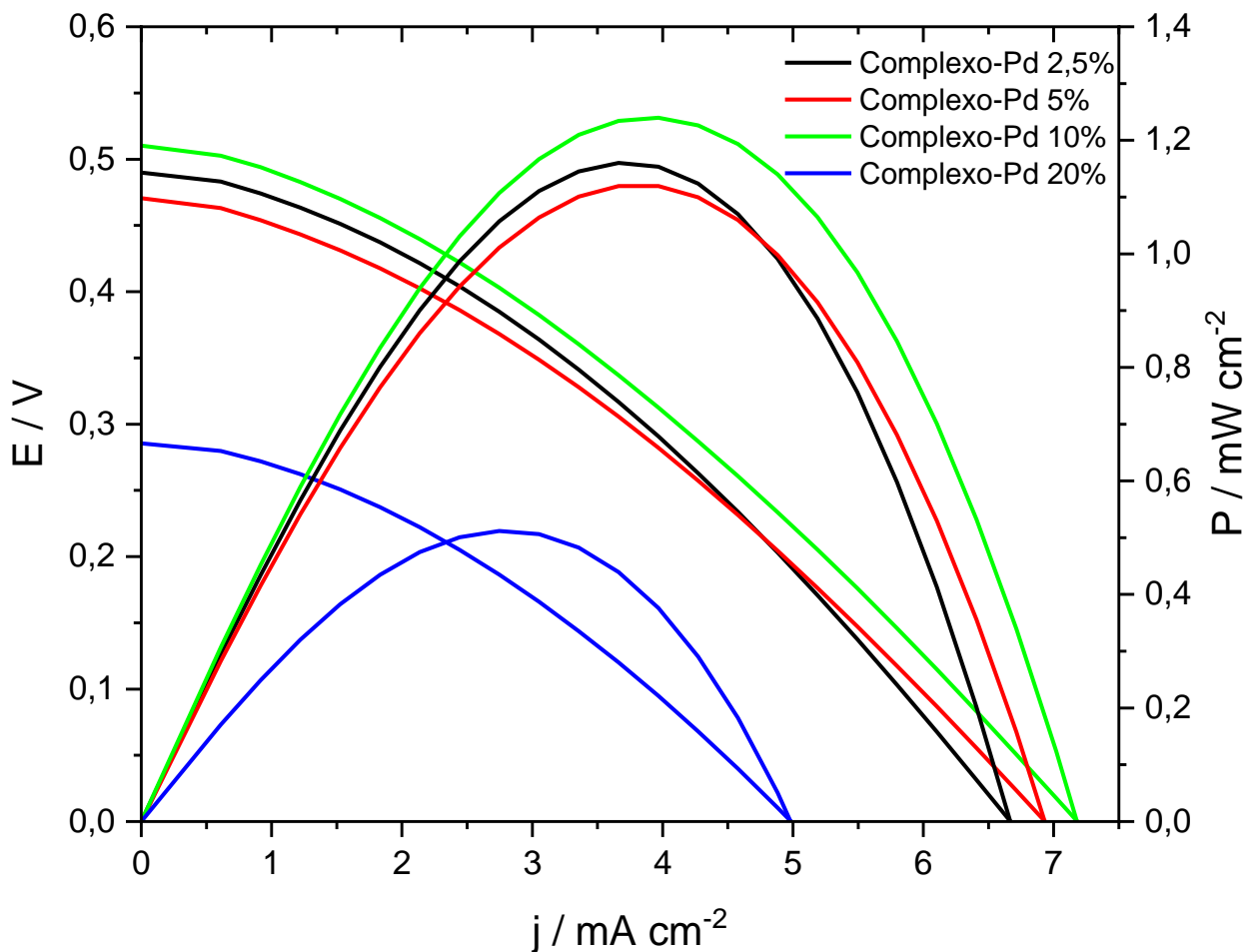


**Fonte:**próprio autor

Na Figura 28 são apresentadas as curvas eletroquímicas de REP-CC para diferentes proporções Complexo-Pd com KOH e metano introduzidos no ânodo. O Complexo-Pd 10% foi o que apresentou maior potencial de circuito aberto como também maior valor de densidade de potência em comparação com os outros catalisadores. Os valores de OCV obtidos para o Complexo-Pd variaram ( $\sim 0,27\text{V}$  -  $0,5\text{V}$ ), e são semelhantes aos relatados na literatura para catalisadores contendo

paládio ( $\sim 0,2$  a  $0,4$  V)<sup>26,38,84</sup>. Os maiores valores de OCV obtidos podem estar relacionados à formação de metanol ou formatos próximos ao potencial de início e/ou a um menor potencial para ativação da água.

**Figura 28 – Curvas de polarização de um REP-CC:** com  $5 \text{ cm}^2$  à temperatura ambiente usando ânodos das diferentes proporções de catalisadores de Complexo-Pd/Carbon Vulcan (carga de catalisador de  $5 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) e Pt/C BASF como o cátodo em todos os experimentos (catalisador de  $1 \text{ mg.cm}^{-2}$  Pt carregando com 20% em peso de Pt carregando em carbono), membrana de Nafion 117 tratada com KOH  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  +  $\text{CH}_4$  a  $50 \text{ mL.min}^{-1}$  e fluxo de  $\text{O}_2$  a  $200 \text{ mL.min}^{-1}$ .

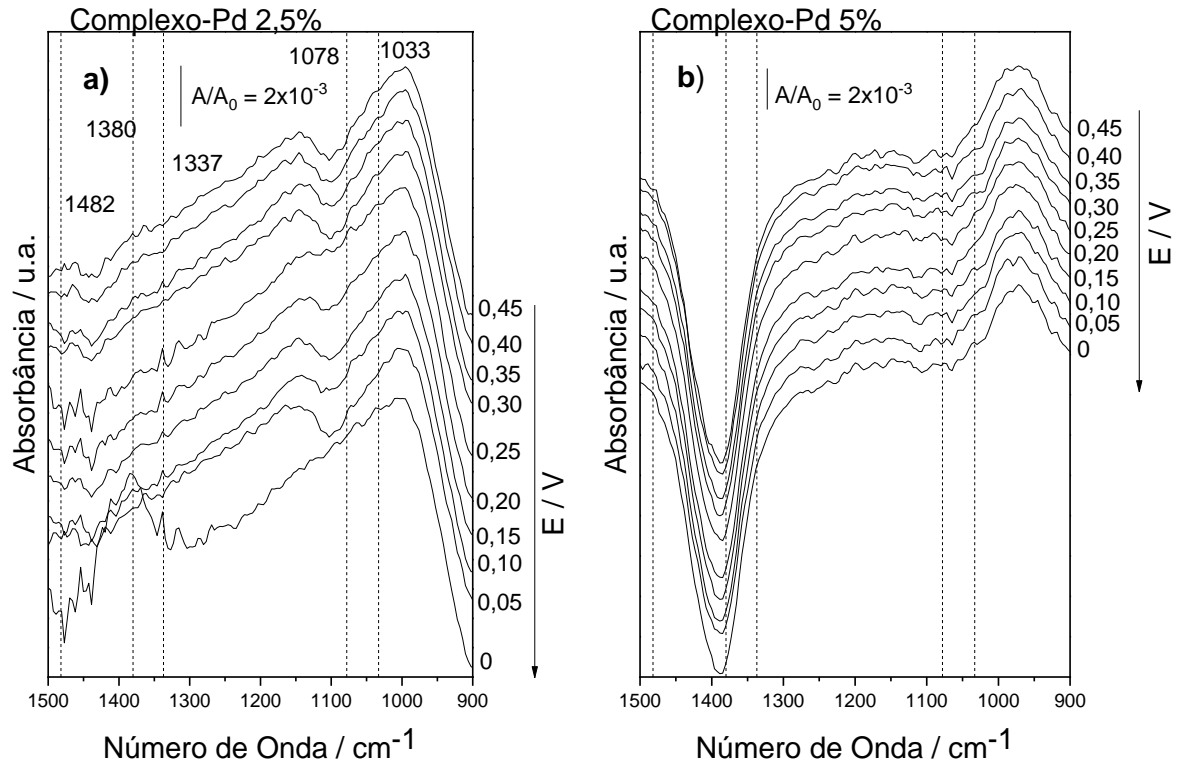


Fonte:próprio autor

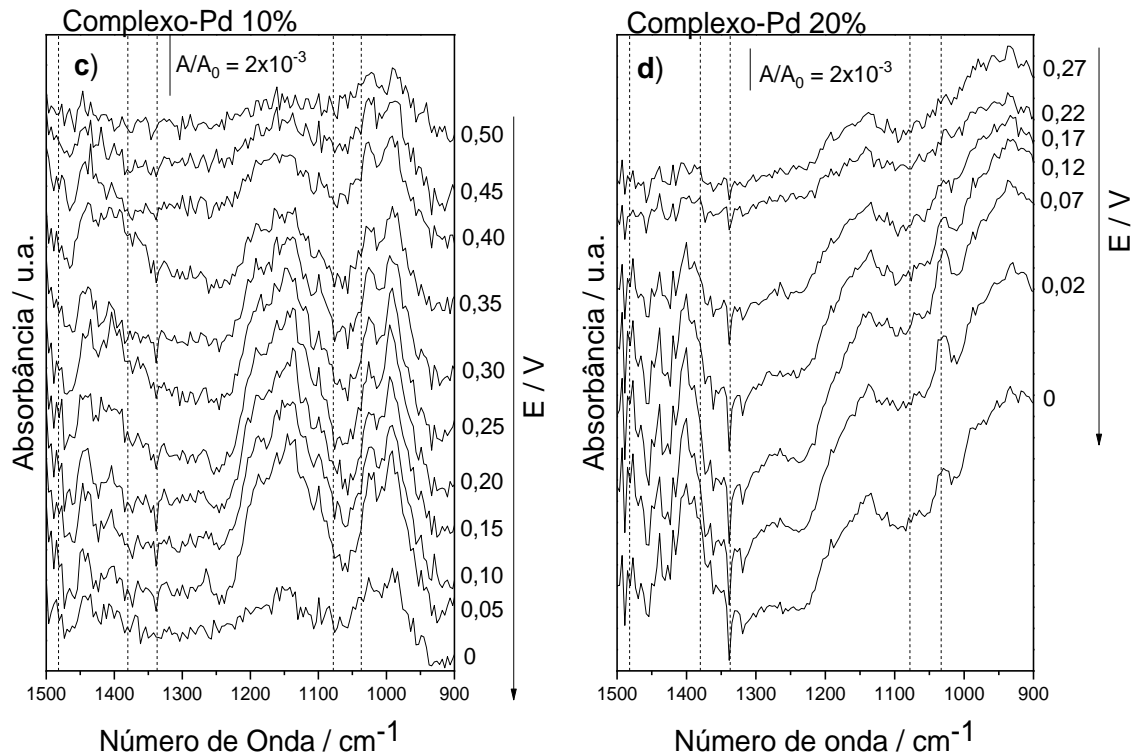
Na Figura 29 são apresentados os espectros IR dos efluentes REP-CC obtidos durante a operação do reator para detecção dos produtos. Pela análise dos espectros obtidos, foi possível observar a banda de deformação em  $\sim 1308 \text{ cm}^{-1}$  referente ao metano, a qual foi encontrada em todas as porcentagens do Complexo-Pd.<sup>65,69</sup> Esse resultado foi um indicativo da presença de outros produtos orgânicos em solução, uma vez que o metano é pouco solúvel em água e sua solubilidade aumenta muito com a presença de compostos orgânicos em solução<sup>36</sup>.

Em meio alcalino foram observadas as presenças de três espécies (metanol, formatos e carbonatos) durante a oxidação parcial do metano. O metanol foi detectado com as bandas em  $1033, 1078$  e  $1482 \text{ cm}^{-1}$ <sup>36, 66</sup> sendo sua formação observada próxima ao OCV para todas as porcentagens de Complexo-Pd. A presença de moléculas de formato foram observadas em  $1337 \text{ cm}^{-1}$  e atribuídas ao  $\nu(\text{COO})$ <sup>85</sup>. Este composto foi observado majoritariamente nos efluentes do Complexo-Pd 2,5%, sendo observada uma maior geração próxima ao OCV. Para os Complexo-Pd 10% e 20%, a geração de formato foi observada em valores de potencial decrescentes partindo de 0,25 V. Já o carbonato é observado em  $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ <sup>70,71</sup> para o Complexo-Pd 2,5%. Para a porcentagem de Complexo-Pd 10% e 20% esta banda aparece em todos os potenciais. Entretanto, para o Complexo-Pd 5%, as moléculas de carbonato não foram detectadas.

**Figura 29 – Espectros FT-IR do efluente do REP-CC:** (a) Complexo-Pd 2,5%, (b) Complexo-Pd 5%, (c) Complexo-Pd 10% e (d) Complexo-Pd 20% em vários potenciais em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  KOH, e o fluxo de metano foi ajustado para  $50 \text{ mL min}^{-1}$







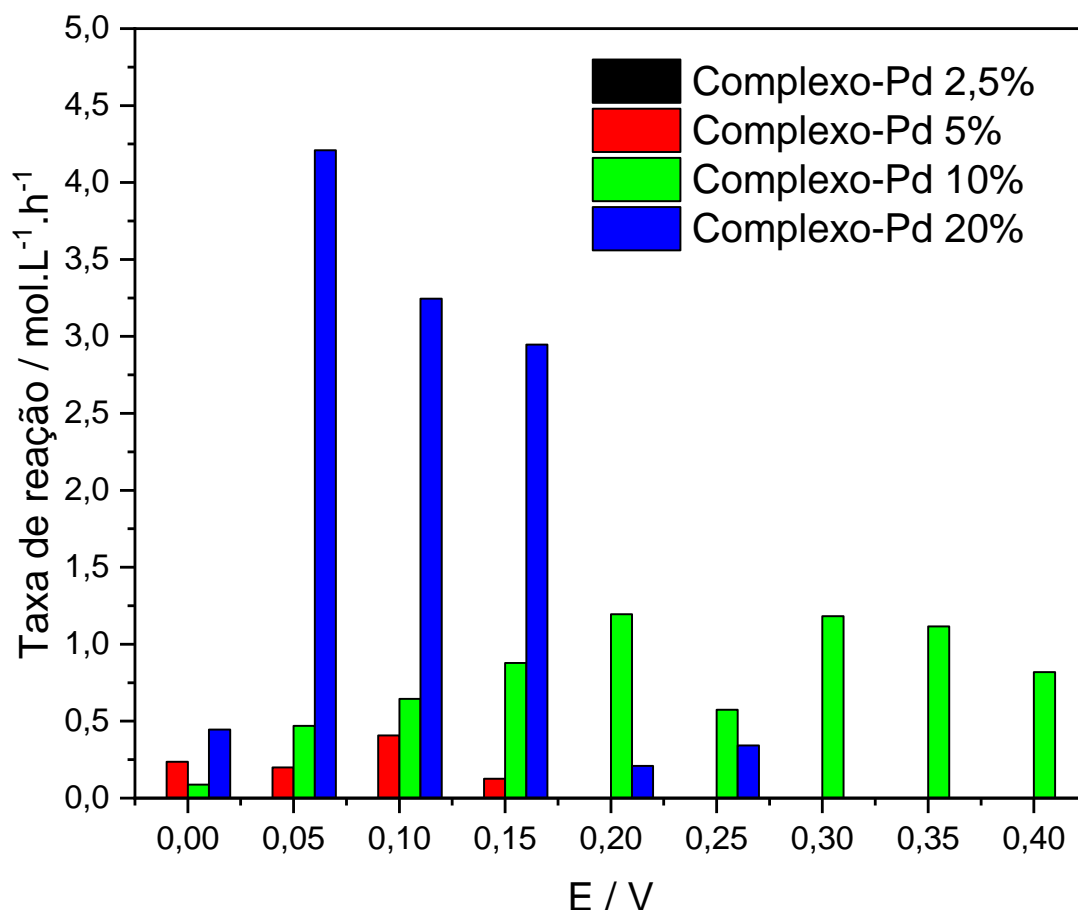
**Fonte:**próprio autor

A atividade dos catalisadores para a conversão de metano em metanol foi medida pelo número de moléculas convertidas em função do tempo, para as quais a taxa de reação ( $r$ ) (Equação 19) é um parâmetro importante a ser avaliado.

$$r = \frac{\text{quantidade de metanol}}{\text{volume} \times \text{tempo}} \quad (19)$$

Na Figura 30 são apresentadas as correlações entre os diferentes potenciais E e as taxas  $r$  para cada proporção de Complexo-Pd na produção de metanol. O valor de  $r$  é calculado pela equação 19 usando a quantidade metanol obtida pelo método de Boyaci <sup>47</sup> com a curva analítica construída na faixa de concentração de 0,005-1,000 mol.L<sup>-1</sup> de metanol. Para a construção da curva analítica, foi obtido uma intensidade =  $33,886 + 32,377$  <sup>86</sup> com um coeficiente de correlação de 0,94252.

**Figura 30 – Taxas de reação de metanol formado por potencial em cada uma das composições**



**Fonte:**próprio autor

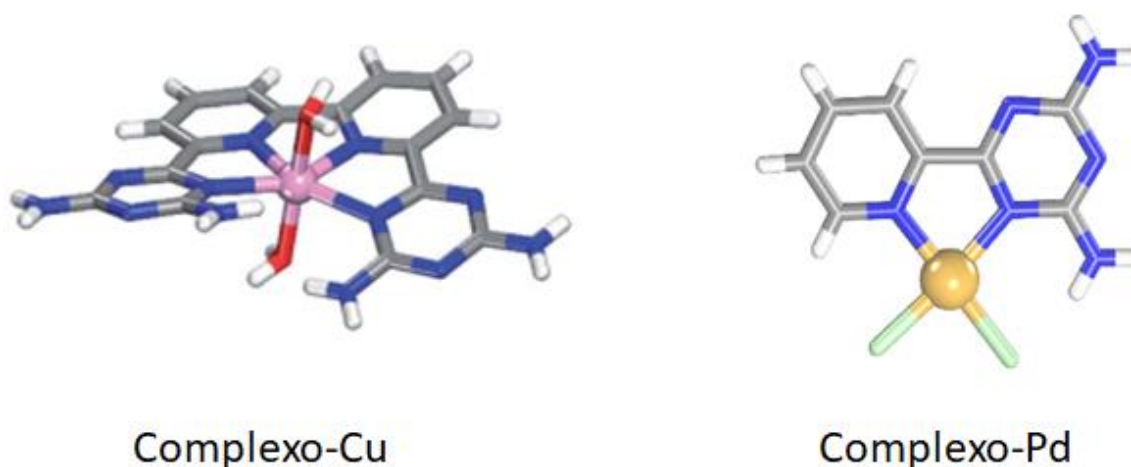
A taxa de reação para a produção de metanol indicou que o Complexo-Pd 20% (azul) é a composição mais ativa, a 0,05 – 0,15 V com r máximo 4,2 mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> a 0,05V. Essa proporção obteve uma converção 4 vezes maior do que a composição do Complexo-Pd 10% (verde). Para Complexo-Pd 5% (vermelho) e 2,5% (preto), foram obtidas pequenas quantidades de metanol. Esses resultados podem estar relacionados com os processos descritos na Figura 3 na qual a água é ativada em baixos sobrepotenciais, proporcionada pelo complexo que opera sinergicamente com a capacidade de adsorção do metano no Pd(II). Conforme relatado por Jin et al.<sup>87</sup> e Santos et al.,<sup>39</sup> o mecanismo começa com a imobilização do hidrocarboneto que reage

com os produtos resultantes da ativação da água. Os resultados apresentados mostram uma maior atividade para a composição com maior quantidade de Complexo-Pd, o que pode ser percebido pela produtos formados e os perfis observados pelo fator r. No entanto, é possível que a formação de aglomerados tenha prejudicado o desempenho do reator e/ou as vias de reação tenham mudado e afetaram a cogeração de energia, como apresentado na Figura 28.

### 5.3. Análise de resultados

Para uma maior compreensão dos resultados reportados para os eletrocatalisadores nas seções anteriores foi feita uma comparação e avaliado seus desempenhos para conversão de metano em metanol. Entretanto, os materiais avaliados não exibem a mesma estrutura química (Figura 31), mas possuem seus ligantes baseados em piridinas e triazinas.

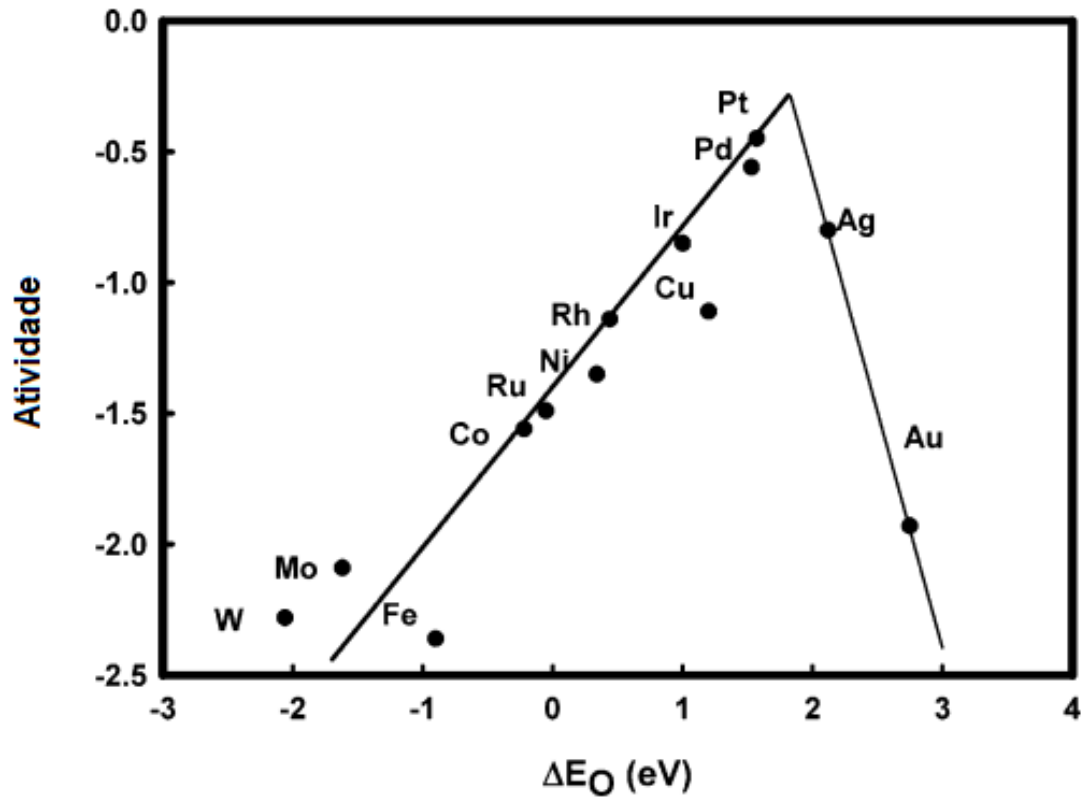
**Figura 31 – Estruturas dos Complexo-Cu e Complexo-Pd**



**Fonte:**próprio autor

Os dois metais utilizados para a síntese dos complexos não apresentam a mesma atividade, como pode ser observado na curva de vulcano (Figura 32). Entretanto desempenham papéis semelhantes nas etapas de ativação e conversão de metano em metanol.

Figura 32 – Tendências na atividade de redução de oxigênio em função da energia de ligação do oxigênio.



Fonte: adaptado de Nørskov et al.<sup>88</sup>

Na tabela 4, apresentada abaixo, são exibidos os valores encontrados para as taxas de conversão dos materiais sintetizados nesse estudo, assim como a seletividade para formação de peróxido e sua densidade de potência, com destaque para os mais os mais efetivos.

**Tabela 4— Resultados comparativos de taxas de metanol, seletividade de formação de formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> % e densidade de potência.**

<b>Eletrocatalisadores</b>	<b>Taxa de reação de metanol formado (mol·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Potencial (E/V)</b>	<b>Seletividade na formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> %</b>	<b>Densidade de potência (mW cm<sup>-2</sup>)</b>
Complexo-Cu 2,5%	1,85	0	6	0,0086
Complexo-Cu 5%	1,65	0,25	5	0,0092
Complexo-Cu 10%	0,067	0,25	2	0,0034
Complexo-Cu 20%	-	-	3	0,0047
Complexo-Pd 2,5%	-	-	3	1,16
Complexo-Pd 5%	0,44	0,10	8	1,12
Complexo-Pd 10%	1,19	0,20	5	1,20
Complexo-Pd 20%	4,2	0,05	3	0,56

Pela análise da Tabela 4, foi possível observar a prevalência do Complexo-Pd para os três requisitos avaliados. Esse melhor desempenho está relacionado a sua maior atividade na redução de oxigênio como apresentado na curva de Volcano Figura 32. Outra hipótese é a afinidade do metano pelo Pd<sup>0</sup> o qual é adsorvido pela superfície do metal formando um intermediário para a clivagem da ligação de C-H e como também pela ação do PdO na ativação da água e geração de radicais conforme reportado na Figura 3. Pelas medidas de XPS foi possível observar a formação de Pd<sup>0</sup> e PdO na superfície dos complexos corroborando com as medidas de voltametria cíclica apresentadas.

Entre os eletrocatalisadores Complexo-Pd, o material com porcentagem de 20%, apresentou a maior taxa de reação, mas nos quesitos seletividade para formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e densidade de potência, o qual se relaciona com a co-geração de energia elétrica, o complexo em questão apresentou resultados comparáveis ao Complexo 2,5% na geração de peróxido de hidrogênio, e foi o pior entre as três proporções na produção de corrente elétrica. Uma das prováveis causas do baixo rendimento do material nesses requisitos pode ser a tendência do material em formar aglomerados como foi apresentado nas Figuras(22) de MET. Essa especificidade do

material pode ter influenciado nas medidas de eletrodo disco anel rotatório e, por consequência, no cálculo da seletividade para a formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como também nos testes em reator. Esse comportamento pode ter ocorrido devido aos aglomerados diminuírem a área superficial bloqueando os sítios ativos tornando a composição menos efetiva.

O mesmo paralelo pode ser traçado para o Complexo-Cu, que apresenta a proporção de Complexo-Cu 2,5% com melhor desempenho, a qual apresentou uma taxa de reação de  $1,85 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , sendo a segunda maior entre todos os eletrocatalisadores. Diferentemente do Complexo-Pd 20%, o Complexo-Cu 2,5% apresentou melhor desempenho entre suas proporções em todos os quesitos avaliados.

Com relação a formação de aglomerados, assim como o Complexo-Pd, o Complexo-Cu possui a tendência de se aglomerar, Figura 11, fazendo com que as suas maiores porcentagens apresentassem atividade nula na conversão de metano em metanol. Uma provável explicação seria a característica tetradentada de seu ligante, que dificultaria o acesso ao sítio ativo e ao formar aglomerados definitivamente impediria qualquer rota de acesso. Em contraste com Complexo-Cu, o Complexo-Pd apresenta um ligante bidentado, o que pode significar uma vantagem pois mesmo apresentando aglomerados, foi efetivo na conversão de metano em metanol quando adicionados em maiores porcentagens. Uma possível explicação estaria relacionada com uma maior acessibilidade aos seus sítios ativos, proporcionada pelo ligante bidentado, como foi possível observar para o Complexo-Pd 20%.

Os resultados apresetandos nesse trabalho foram comparados aos disponíveis na literatura. Em Santos et al.<sup>39</sup> utilizando um reator de eletrólito de membrana polimérica e eletrocatalisadores tradicionais, os autores reportaram uma concentração de metanol produzida pelo eletrocatalisador de Pd suportado em carbono Vulcan com valor em torno de  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$  que ao ser transformado em taxa de reação apresenta um valor em torno de  $4,25 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Já em relação ao valor de densidade de potência os autores reportaram um valor de  $0,15 \text{ mW cm}^{-2}$ . Os autores não reportaram a seletividade na formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em Godoi et al.<sup>26</sup> também utilizando um reator de eletrólito polimérico e eletrocatalisadores tradicionais, os autores reportaram valores de taxa de reação de  $13,2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$  para o eletrocatalisador de  $\text{Pd}_{90}\text{Cu}_{10}/\text{C}$  e de  $11,3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$   $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{C}$ , com seletividade na formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 4,7 e 12% respectivamente, o artigo não aborda a densidade

de potência para os materiais utilizados. Esses resultados demonstram que a quantidade de carga metálica ancorada no eletrocatalisador apresenta uma grande diferença em termos de seletividade na geração de peróxido de hidrogênio e conseqüentemente na conversão de metano em metanol.

Uma das propostas do presente trabalho foi diminuir a quantidade efetiva de carga metálica nos eletrocatalisadores e investigar a conversão de metano em metanol. Os resultados apresentados para os complexos moleculares estão de acordo com a literatura, guardadas as devidas proporções de cargas metálicas utilizadas nas sínteses dos complexos, sendo estes uma boa alternativa na redução da quantidade de metais nobres e/ou incorporação de metais não nobres.

## 6. Conclusões

Os eletrocatalisadores de complexos moleculares, quando adicionados em quantidades adequadas no carbono Vulcan, foram capazes de produzir peróxido de hidrogênio, o qual é um método indireto de mensurar a produção de espécies radicalares, que quando aplicados no ânodo de um reator de eletrólito polimérico, foram efetivos na conversão de metano em metanol. Os complexos moleculares com melhores eficiências de acordo com os resultados observados foram as porcentagens de 2,5 e 5% de Complexo-Cu e Complexo-Pd 20%, sendo essas as quantidades ideais para aplicações em REP-CC para produzir metanol a partir de metano.

Pelas técnicas de FT-IR e Raman foi possível a observar as propriedades estruturais dos Complexos, em destaque, as ligações químicas entre o ligante e o metal complexado. Com o auxílio da técnica de DRX verificou-se que os padrões de difração dos materiais avaliados apresentaram picos intensos característicos dos monocristais calculados por difração de raios X de cristal único. Foi possível correlacionar os resultados obtidos por difração de raios X com a microscopia eletrônica de transmissão, os quais evidenciaram a formação de nanopartículas e o aparecimento de estruturas franjadas relacionadas ao arrajo espacial dos materiais na formação de estruturas 3D. A técnica de XPS permitiu a análise química da superfície dos eletrocatalisadores, tendo sido verificada a formação de  $\text{Cu}^0, \text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pd}^0, \text{PdO}$  espécies facilitadoras da conversão de metano em metanol.

As técnicas eletroquímicas indicaram que o Complexo-Cu e Complexo-Pd, em proporções adequadas podem ativar a água produzindo espécies radicalares essenciais para conversão de metano em metanol. Esses materiais quando aplicados como catalisadores anódicos no REP-CC, demonstraram eficácia na conversão de metano em metanol, pois pela técnica de FTIR foi possível detectar a formação de metanol e espécies relacionadas a oxidação parcial do metano. Dessa forma, foi observado que para quantidades superiores a 10% de Complexo-Cu, os materiais apresentaram ineficiência na ativação da água, logo, na geração de radicais hidroxila, o que impediu a conversão do metano em metanol, resultado oposto ao encontrado para o Complexo-Pd que apresentou detecção de metanol em todas as porcentagens.

E por fim, a quantificação por espectroscopia Raman do metanol produzido demonstrou a superioridade do Complexo-Pd 20% com taxa de reação de



4,2 mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> seguido pelo Complexo-Cu 2,5% com 1,85 mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> e Complexo-Cu 5% com 1,65 mol.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

## 7. Contextualização do trabalho

O presente trabalho apresentado é resultado de um estágio realizado no Canadá pelo programa *Emerging Leaders in the Americas Program* (ELAP), programa esse que oferece aos estudantes de instituições da América Latina e do Caribe oportunidades de intercâmbio de pesquisa em instituições canadenses, nos níveis universitário, de graduação e pós-graduação. A instituição escolhida foi *Université du Québec à Trois-Rivières* (UQTR), mais precisamente o *Institut de recherche sur l'hydrogène* (IRH) (Instituto de pesquisa em hidrogênio) com supervisão do professor Adam Duong (DuongLab). O professor Duong é especialista em *design*, síntese e caracterização de materiais para o desenvolvimento de energias sustentáveis e no desenvolvimento de métodos sintéticos inovadores para incorporação de grupos funcionais e sítios metálicos em vários tipos de materiais, como Estruturas Orgânicas Covalentes (COF), Estruturas Orgânicas Metálicas (MOF), Estruturas Orgânicas Ligadas por Hidrogênio (HOF). O estágio teve a duração de seis meses e obteve como resultado a publicação de quatro artigos, além da realização de um convênio colaborativo entre o IPEN, UQTR e IRH.

## 8. Trabalhos publicados integrantes da Tese

This is an open access article published under an ACS AuthorChoice License, which permits copying and redistribution of the article or any adaptations for non-commercial purposes.



<http://pubs.acs.org/journal/acsodf>

Article

## Conversion of Methane into Methanol Using the [6,6'-(2,2'-Bipyridine-6,6'-Diyl)bis(1,3,5-Triazine-2,4-Diamine)](Nitrate-O)Copper(II) Complex in a Solid Electrolyte Reactor Fuel Cell Type

Luis M. S. Garcia, Sanil Rajak, Khaoula Chair, Camila M. Godoy, Araceli Jardim Silva, Paulo V. R. Gomes, Edgar Aparecido Sanches, Andrezza S. Ramos, Rodrigo F. B. De Souza, Adam Duong,\* and Almir O. Neto\*



Cite This: *ACS Omega* 2020, 5, 16003–16009



Read Online



<http://pubs.acs.org/journal/acsodf>

Article

## *cis*-[6-(Pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine](dichloride) Palladium(II)-Based Electrolyte Membrane Reactors for Partial Oxidation Methane to Methanol

Luis M. S. Garcia, Priscilla J. Zambiasi,\* Khaoula Chair, Tuan Duy Doan, Andrezza S. Ramos, Julio Nandenha, Rodrigo F. B. De Souza, Larissa Otubo, Adam Duong, and Almir O. Neto



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01463>



Read Online

## 9. Trabalhos publicados durante o doutorado





ELSEVIER

Materials Today Sustainability

Volume 19, November 2022, 100177



### Methanol electrosynthesis from CO<sub>2</sub> reduction reaction in polymer electrolyte reactors – fuel cell type using [6,6'-(2,2'-bipyridine-6,6'-diyl)bis(1,3,5-triazine-2,4-diamine)] (dinitrate-O) copper (II) complex

L.M.S. Garcia <sup>a</sup>, N.G.P. Filho <sup>a</sup>, K. Chair <sup>b</sup>, P. Kaur <sup>b</sup>, A.S. Ramos <sup>a</sup>, P.J. Zambiasi <sup>a</sup>  , R.F.B. De Souza <sup>a</sup>, L. Otubo <sup>a</sup>, A. Duong <sup>b</sup>, A.O. Neto <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brazil

<sup>b</sup> Département de Chimie, Biochimie et Physique, and Institut de Recherchesur L'Hydrogène, Université Du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A5H7, Canada

Materials Today Advances 12 (2021) 100161



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Advances

journal homepage: [www.journals.elsevier.com/materials-today-advances/](http://www.journals.elsevier.com/materials-today-advances/)



### New approach by electrospray technique to prepare a gas diffusion layer for the proton exchange membrane fuel cell anode

L.M.G. Silva <sup>a, c, d</sup>, G.N. Leocádio <sup>b</sup>, R.F.B. de Souza <sup>a</sup>, J.C. Mierzwa <sup>b</sup>, A. Duong <sup>d</sup>, E.C. Venancio <sup>c</sup>, A.O. Neto <sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Engenharia Ambiental e Hidráulica da Escola Politécnica-USP, CIRRA-Centro Internacional de Referência Em Reúso de Água, Av. Prof. Luciano Gualberto, 380 - Cidade Universitária, CEP 05508-010, SP, Brazil

<sup>c</sup> Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS), Universidade Federal Do ABC (UFABC), Av. Dos Estados 5001, Bairro Bangu, Santo André SP, 09210-580, Brazil

<sup>d</sup> Département de Chimie, Biochimie et Physique and Institut de Recherche sur L'Hydrogène, Université Du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A5H7, Canada





Contents lists available at ScienceDirect

## Materials Science &amp; Engineering C

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/msec](http://www.elsevier.com/locate/msec)

## Electroactive nanofibers mats based on poly(L-lactic acid)/poly(orthoethoxyaniline) blends for biological applications



Hugo Gajardoni de Lemos<sup>a</sup>, Luis Marcelo Garcia da Silva<sup>a</sup>, Felipe Nogueira Ambrosio<sup>a</sup>,  
Christiane Bertachini Lombello<sup>a,b</sup>, José Carlos Moreira<sup>a</sup>, Everaldo Carlos Venancio<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Center for Engineering, Modeling and Applied Social Sciences, Federal University of ABC (UFABC), Santo André, São Paulo 09210-580, Brazil

<sup>b</sup> Nanomedicine Research Unit (NANOMED), Federal University of ABC (UFABC), Santo André, São Paulo 09210-580, Brazil



DOI: 10.1002/slct.201902421



### Energy Technology & Environmental Science

## Direct Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell to Converting Methane into Methanol

Monique C. L. Santos,<sup>[a]</sup> Livia C. Nunes,<sup>[a, b]</sup> Luis M. G. Silva,<sup>[a]</sup> Andrezza S. Ramos,<sup>[a]</sup>  
Fabio C. Fonseca,<sup>[a]</sup> Rodrigo F. B. de Souza,<sup>[a]</sup> and Almir O. Neto<sup>\*[a]</sup>

Ionics (2019) 25:5077–5082

<https://doi.org/10.1007/s11581-019-03186-z>

SHORT COMMUNICATION



## Partial oxidation of methane and generation of electricity using a PEMFC

J. Nandenha<sup>1</sup> · R. M. Piasentin<sup>1</sup> · L. M. G. Silva<sup>1,2</sup> · E. H. Fontes<sup>1</sup> · A. O. Neto<sup>1</sup> · R. F. B. de Souza<sup>1</sup>

Received: 27 May 2019 / Revised: 1 July 2019 / Accepted: 25 July 2019 / Published online: 14 August 2019

© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

## 10. Trabalhos apresentados em simpósios e congressos





## 11. Referências Bibliográficas

- [1] HE, Li; FAN, Yilin; BELLETTRE, Jérôme; YUE, Jun; LUO, Lingai. **A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109589.
- [2] U.S. Energy Information Administration (EIA) **Natural gas reserves 2020**, c2022. Disponível em: <<https://www.eia.gov/international/rankings/world?pa=102&u=0&f=A&v=heatmap&y=01%2F01%2F2020&ev=true>>. Acesso em 10/05/2022
- [3] HUANG, Kefeng; MILLER, James B.; HUBER, George W.; DUMESIC, James A.; MARAVELIAS, Christos T. A General Framework for the Evaluation of Direct Nonoxidative Methane Conversion Strategies. *Joule*, [S. l.], v. 2, n. 2, 2018. DOI: 10.1016/j.joule.2018.01.001.
- [4] HU, Di; ORDOMSKY, Vitaly V; KHODAKOV, Andrei Y. **Major routes in the photocatalytic methane conversion into chemicals and fuels under mild conditions.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.119913.
- [5] XIE, Shunji; LIN, Shengqi; ZHANG, Qinghong; TIAN, Zhongqun; WANG, Ye. **Selective electrocatalytic conversion of methane to fuels and chemicals.** *Journal of Energy Chemistry*, 2018. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.03.015.
- [6] .XIE, Jijia et al. Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species. *Nature Catalysis*, [S. l.], v. 1, n. 11, 2018. DOI: 10.1038/s41929-018-0170-x.
- [7] LI, Jie et al. Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer–Tropsch technology. *Nature Catalysis*, [S. l.], v. 1, n. 10, 2018. DOI: 10.1038/s41929-018-0144-z.
- [8] FUNG, Victor; HU, Guoxiang; SUMPTER, Bobby. Electronic band contraction-induced low-temperature methane activation on metal alloys. *Journal of Materials Chemistry A*, [S. l.], v. 8, n. 12, 2020. DOI: 10.1039/d0ta00375a.
- [9] BABA, Toshihide; MIYAJI, Akimitsu. **Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Partial Oxidations of Methane to Methanol and Its Derivatives. Catalysis and the Mechanism of Methane Conversion to Chemicals**, 2020. DOI: 10.1007/978-981-15-4132-2\_3.
- [10] VOLLMER, Ina; YARULINA, Irina; KAPTEIJN, Freek; GASCON, Jorge. **Progress in Developing a Structure-Activity Relationship for the Direct Aromatization of Methane.** *ChemCatChem*, 2019. DOI: 10.1002/cctc.201800880.
- [11] MCVICKER, Rebecca; AGARWAL, Nishtha; FREAKLEY, Simon J.; HE, Qian; ALTHAHBAN, Sultan; TAYLOR, Stuart H.; KIELY, Christopher J.; HUTCHINGS, Graham J.



Low temperature selective oxidation of methane using gold-palladium colloids. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 342, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.12.017.

[12] BAJEC, David; GROM, Matic; JURKOVIĆ, Damjan Lašič; KOSTYNIUK, Andrii; HUŠ, Matej; GRILC, Miha; LIKOZAR, Blaž; POHAR, Andrej. **A review of methane activation reactions by halogenation: Catalysis, mechanism, kinetics, modeling, and reactors Processes**, 2020. DOI: 10.3390/PR8040443.

[13] ZHANG, Sikai; KARTHIKEYAN, Raghupathy; FERNANDO, Sandun D. **Low-temperature biological activation of methane: structure, function and molecular interactions of soluble and particulate methane monooxygenases. Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, 2017. DOI: 10.1007/s11157-017-9447-9.

[14] CHEN, Yu Hsuan; WU, Chang Quan; SUNG, Pei Hua; CHAN, Sunney I.; CHEN, Peter Ping Yu. Turnover of a Methane Oxidation Tricopper Cluster Catalyst: Implications for the Mechanism of the Particulate Methane Monooxygenase (pMMO). **ChemCatChem**, [S. l.], v. 12, n. 11, 2020. DOI: 10.1002/cctc.202000322.

[15] BJORCK, Charlotte E.; DOBSON, Paul D.; PANDHAL, Jagroop. Biotechnological conversion of methane to methanol: evaluation of progress and potential. **AIMS Bioengineering**, v. 5, n. 1, p. 1-38, 2018.

[16] BASILE, Angelo; GALLUCCI, Fausto. **Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection**. [s.l: s.n.]. DOI: 10.1002/9780470977569.

[17] SUNDMACHER, K.; RIHKO-STRUCKMANN, L. K.; GALVITA, V. Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends. *In*: CATALYSIS TODAY 2005, **Anais [...]**. [s.l: s.n.] DOI: 10.1016/j.cattod.2005.03.074.

[18] IULIANELLI, Adolfo; BASILE, Angelo. **Development of membrane reactor technology for H<sub>2</sub> production in reforming process for low-temperature fuel cells. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes**, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-12-817807-2.00012-5.

[19] TOMITA, Atsuko; NAKAJIMA, Junya; HIBINO, Takashi. Direct oxidation of methane to methanol at low temperature and pressure in an electrochemical fuel cell. **Angewandte Chemie - International Edition**, [S. l.], v. 47, n. 8, 2008. DOI: 10.1002/anie.200703928.

[20] BAI, Shuxing; XU, Yong; WANG, Pengtang; SHAO, Qi; HUANG, Xiaoqing. Activating and Converting CH<sub>4</sub> to CH<sub>3</sub>OH via the CuPdO<sub>2</sub>/CuO Nanointerface. **ACS Catalysis**, [S. l.], v. 9, n. 8, 2019. DOI: 10.1021/acscatal.9b00714.

[21] GUO, Jia; JIANG, Donglin. Covalent Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis: Principle, Current Status, and Challenges. **ACS Central Science**, [S. l.], v. 6, n. 6, 2020. DOI: 10.1021/acscentsci.0c00463.

- [22] WU, Bohua; KUANG, Yinjie; ZHANG, Xiaohua; CHEN, Jinhua. **Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications.** *NanoToday*, 2011. DOI: 10.1016/j.nantod.2010.12.008.
- [23] BISBEY, Ryan P.; DICHTTEL, William R. Covalent Organic Frameworks as a Platform for Multidimensional Polymerization. *ACS Central Science*, [S. l.], v. 3, n. 6, 2017. DOI: 10.1021/acscentsci.7b00127.
- [24] ZHANG, Shuaihua; YANG, Qian; WANG, Chun; LUO, Xiliang; KIM, Jeonghun; WANG, Zhi; YAMAUCHI, Yusuke. **Porous Organic Frameworks: Advanced Materials in Analytical Chemistry.** *Advanced Science*, 2018. DOI: 10.1002/advs.201801116.
- [25] KADDECHE, Djamila; DJAIDJA, Abdelhamid; BARAMA, Akila. Partial oxidation of methane on co-precipitated Ni–Mg/Al catalysts modified with copper or iron. *International Journal of Hydrogen Energy*, [S. l.], v. 42, n. 22, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.281
- [26] MARTINS, Pedro Farinazzo Bergamo Dias; LOPES, Pietro Papa; TICIANELLI, Edson A.; STAMENKOVIC, Vojislav R.; MARKOVIC, Nenad M.; STRMCNIK, Dusan. Hydrogen evolution reaction on copper: Promoting water dissociation by tuning the surface oxophilicity. *Electrochemistry Communications*, [S. l.], v. 100, 2019. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.01.006.
- [27] GODOI, C. M.; SANTOS, M. C. L.; SILVA, A. J.; TAGOMORI, T. L.; RAMOS, A. S.; DE SOUZA, R. F. B.; NETO, A. Oliveira. Methane conversion to higher value-added product and energy co-generation using anodes OF PdCu/C in a solid electrolyte reactor: alkaline fuel cell type monitored by differential mass spectroscopy. *Research on Chemical Intermediates*, [S. l.], v. 47, n. 2, 2021. DOI: 10.1007/s11164-020-04296-4.
- [28] STOTZ, H.; MAIER, L.; BOUBNOV, A.; GREMMINGER, A. T.; GRUNWALDT, J. D.; DEUTSCHMANN, O. Surface reaction kinetics of methane oxidation over PdO. *Journal of Catalysis*, [S. l.], v. 370, 2019. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.12.007.
- [29] ARMINIO-RAVELO, José Alejandro; ESCUDERO-ESCRIBANO, María. **Strategies toward the sustainable electrochemical oxidation of methane to methanol.** *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021. DOI: 10.1016/j.cogsc.2021.100489.
- [30] BOYD, M. J.; LATIMER, A. A.; DICKENS, C. F.; NIELANDER, A. C.; HAHN, C.; NORSKOV, J. K.; HIGGINS, D. C.; JARAMILLO, T. F. Electro-Oxidation of Methane on Platinum under Ambient Conditions. *ACS Catalysis*, v. 9, n. 8, 2019. DOI: 10.1021/acscatal.9b01207
- [31] ARNARSON, Logi; SCHMIDT, Per S.; PANDEY, Mohnish; BAGGER, Alexander; THYGESEN, Kristian S.; STEPHENS, Ifan E. L.; ROSSMEISL, Jan. Fundamental limitation of electrocatalytic methane conversion to methanol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, [S. l.], v. 20, n. 16, 2018. DOI: 10.1039/c8cp01476k.

- [32] HINOYAMI, Reiko; YOTSUHASHI, Satoshi; DEGUCHI, Masahiro; ZENITANI, Yuji; HASHIBA, Hiroshi; YAMADA, Yuka. Electrochemical reduction of carbon dioxide using a copper rubeanate metal organic framework. **ECS Electrochemistry Letters**, [S. l.], v. 1, n. 4, 2012. DOI: 10.1149/2.001204eel.
- [32] XU, Xin; FAGLIONI, Francesco; GODDARD, William A. Methane activation by transition-metal oxides, MO<sub>x</sub> (M = Cr, Mo, W; x = 1, 2, 3). **Journal of Physical Chemistry A**, [S. l.], v. 106, n. 31, 2002. DOI: 10.1021/jp014572x.
- [34] AGARWAL, Nishtha et al. Aqueous Au-Pd colloids catalyze selective CH<sub>4</sub> oxidation to CH<sub>3</sub>OH with O<sub>2</sub> under mild conditions. **Science**, [S. l.], v. 358, n. 6360, 2017. DOI: 10.1126/science.aan6515.
- [35] PAN, Z. F.; AN, L.; ZHAO, T. S.; TANG, Z. K. **Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells**. **Progress in Energy and Combustion Science**, 2018. DOI: 10.1016/j.pecs.2018.01.001.
- [36] QIAO, Jie; TANG, Shengnan; TIAN, Yanni; SHUANG, Shaomin; DONG, Chuan; CHOI, Martin M. F. Electro-catalytic oxidation of methane at multi-walled carbon nanotubes-Nafion/nickel hydroxide modified nickel electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S. l.], v. 138, n. 2, 2009. DOI: 10.1016/j.snb.2009.02.065.
- [37] STOUKIDES, M. Electrochemical studies of methane activation. **Journal of Applied Electrochemistry**, [S. l.], v. 25, n. 10, 1995. DOI: 10.1007/bf00241584.
- [38] FRESE, Karl W. Partial Electrochemical Oxidation of Methane under Mild Conditions. **Langmuir**, [S. l.], v. 7, n. 1, 1991. DOI: 10.1021/la00049a004.
- [39] Santos, M. C. L., Nunes, L. C., Silva, L. M. G., Ramos, A. S., Fonseca, F. C., de Souza, R. F. B., & Neto, A. O Direct Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell to Converting Methane into Methanol. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 39, 2019. DOI:10.1002/slct.201902421.
- [40] RAJAK, Sanil; VU, Nhu Nang; KAUR, Prabhjyot; DUONG, Adam; NGUYEN-TRI, Phuong. **Recent progress on the design and development of diaminotriazine based molecular catalysts for light-driven hydrogen production**. **Coordination Chemistry Reviews**, 2022. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214375.
- [41] ZHANG, Biaobiao; SUN, Licheng. **Artificial photosynthesis: Opportunities and challenges of molecular catalysts**. **Chemical Society Reviews**, 2019. DOI: 10.1039/c8cs00897c.
- [42] DUONG, Adam; MARIS, Thierry; LEBEL, Olivier; WUEST, James D. Syntheses and structures of isomeric diaminotriazinyl-substituted 2,2'-bipyridines and 1,10-phenanthrolines. **Journal of Organic Chemistry**, [S. l.], v. 76, n. 5, 2011. DOI: 10.1021/jo102191n.
- [43] RAJAK, Sanil; SCHOTT, Olivier; KAUR, Prabhjyot; MARIS, Thierry; HANAN, Garry S.; DUONG, Adam. Mimicking 2,2':6':2":6",2"-quaterpyridine complexes for the light-driven

- hydrogen evolution reaction: Synthesis, structural, thermal and physicochemical characterizations. **RSC Advances**, [S. I.], v. 9, n. 48, 2019. DOI: 10.1039/c9ra04303a.
- [44] HANLAN, James; SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M. Principles of Instrumental Analysis. **Studies in Conservation**, [S. I.], v. 18, n. 1, 1973. DOI: 10.2307/1505543.
- [45] HOLZWARTH, Uwe; GIBSON, Neil. **The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”***Nature Nanotechnology*, 2011. DOI: 10.1038/nnano.2011.145.
- [46] YANG, Danting; YING, Yibin. **Applications of raman spectroscopy in agricultural products and food analysis: A review***Applied Spectroscopy Reviews*, 2011. DOI: 10.1080/05704928.2011.593216.
- [47] BOYACI, Ismail Hakki; GENIS, Hüseyin Efe; GUVEN, Burcu; TAMER, Ugur; ALPER, Neslihan. A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. I.], v. 43, n. 8, 2012. DOI: 10.1002/jrs.3159.
- [48] NIDHEESH, P. V; ZHOU, Minghua; OTURAN, Mehmet A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, [S. I.], v. 197, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.195.
- [49] NOGAMI, Gyoichi; NISHIYAMA, Yoshiaki; NAKAMURA, Hiroyuki. New Approach to a Rotating Ring Disk Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. I.], v. 135, n. 4, 1988. DOI: 10.1149/1.2095816.
- [50] NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. [s.l: s.n.]. DOI: 10.1002/9780470405888.
- [51] BOUTOBBA, Zina; DIREM, Amani; SAYIN, Koray; BALI, Brahim El; LACHKAR, Mohammed; BENALI-CHERIF, Nourredine. Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and theoretical calculations of an oxalato-bridged copper(II) complex:  $\mu$ -oxalato-bis[(2,2'-bipyridine) hydrate copper(II) nitrate]. **Journal of the Iranian Chemical Society**, [S. I.], v. 17, n. 3, 2020. DOI: 10.1007/s13738-019-01805-0.
- [52] HUSSAIN, Afzal; ALAJMI, Mohamed Fahad; REHMAN, Md Tabish; AMIR, Samira; HUSAIN, Fohad Mabood; ALSALME, Ali; SIDDIQUI, Maqsood Ahmad; ALKHEDHAIRY, Abdulaziz A.; KHAN, Rais Ahmad. Copper(II) complexes as potential anticancer and Nonsteroidal anti-inflammatory agents: In vitro and in vivo studies. **Scientific Reports**, [S. I.], v. 9, n. 1, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-41063-x.
- [53] RUÍZ, P.; ORTIZ, R.; PERELLÓ, L.; ALZUET, G.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, M.; LIU-GONZÁLEZ, M.; SANZ-RUÍZ, F. Synthesis, structure, and nuclease properties of several binary and ternary complexes of copper(II) with norfloxacin and 1,10 phenantroline. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S. I.], v. 101, n. 5, 2007. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2007.01.009.

- [54] SHARMA, Jai; JIANG, Zhelong; BHUTANI, Ankita; BEHERA, Piush; SHOEMAKER, Daniel P. A unique copper coordination structure with both mono- and bi-dentate ethylenediamine ligands. **CrystEngComm**, [S. l.], v. 21, n. 17, 2019. DOI: 10.1039/c8ce02188k.
- [55] SUFFREN, Yan; ROLLET, Frédéric Guillaume; REBER, Christian. Raman spectroscopy of transition metal complexes: Molecular vibrational frequencies, phase transitions, isomers, and electronic structure. **Comments on Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 32, n. 5–6, 2011. DOI: 10.1080/02603594.2012.659776.
- [56] LIU, Yang; ZHANG, Yapei; LI, Xiaomin; GAO, Xuefeng; NIU, Xiaoyan; WANG, Wei; WU, Qiang; YUAN, Zhi. Fluorescence-enhanced covalent organic framework nanosystem for tumor imaging and photothermal therapy. **Nanoscale**, [S. l.], v. 11, n. 21, 2019. DOI: 10.1039/c9nr02140j.
- [57] KHAN, Niaz Ali et al. Covalent Organic Framework Nanosheets as Reactive Fillers to Fabricate Free-Standing Polyamide Membranes for Efficient Desalination. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 12, n. 24, 2020. DOI: 10.1021/acsami.0c06417.
- [58] KHALAJHEDAYATI, Amirhossein; PAN, Zhiliang; RUPERT, Timothy J. Manipulating the interfacial structure of nanomaterials to achieve a unique combination of strength and ductility. **Nature Communications**, [S. l.], v. 7, 2016. DOI: 10.1038/ncomms10802.
- [59] MA, Lushan et al. Covalent Triazine Framework Confined Copper Catalysts for Selective Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction: Operando Diagnosis of Active Sites. **ACS Catalysis**, [S. l.], v. 10, n. 8, p. 4534–4542, 2020. DOI: 10.1021/acscatal.0c00243.
- [60] PAN, Z. F.; AN, L.; ZHAO, T. S.; TANG, Z. K. **Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells**. **Progress in Energy and Combustion Science**, 2018. DOI: 10.1016/j.pecs.2018.01.001.
- [61] DAN, Zhenhua; YANG, Yulin; QIN, Fengxiang; WANG, Hao; CHANG, Hui. Facile Fabrication of Cu<sub>2</sub>O Nanobelts in Ethanol on Nanoporous Cu and their Photodegradation of Methyl Orange. **Materials (Basel, Switzerland)**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 446, 2018. DOI: 10.3390/ma11030446.
- [62] HOSSEINI, Hadi; AHMAR, Hamid; DEHGHANI, Ali; BAGHERI, Akbar; FAKHARI, Ali Reza; AMINI, Mostafa M. Au-SH-SiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on metal-organic framework (Au-SH-SiO<sub>2</sub>@Cu-MOF) as a sensor for electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 88, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.064
- [63] OTTONI, C. A.; RAMOS, C. E. D.; DE SOUZA, R. F. B.; DA SILVA, S. G.; SPINACE, E. V.; NETO, A. O. Glycerol and ethanol oxidation in alkaline medium using PtCu/C electrocatalysts. **International Journal of Electrochemical Science**, [S. l.], v. 13, n. 2, 2018. DOI: 10.20964/2018.02.58.

- [64] ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. et al. Low tungsten content of nanostructured material supported on carbon for the degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 142–143, 2013. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.05.024.
- [65] ZHOU, Ruifeng; ZHENG, Yao; JARONIEC, Mietek; QIAO, Shi Zhang. Determination of the Electron Transfer Number for the Oxygen Reduction Reaction: From Theory to Experiment. **ACS Catalysis**, [S. l.], v. 6, n. 7, 2016. DOI: 10.1021/acscatal.6b01581.
- [66] NANDENHA, J.; FONTES, E. H.; PIASENTIN, R. M.; FONSECA, F. C.; NETO, A. O. Direct oxidation of methane at low temperature using Pt/C, Pd/C, Pt/C-ATO and Pd/C-ATO electrocatalysts prepared by sodium borohydride reduction process. **Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology**, [S. l.], v. 46, n. 9, 2018. DOI: 10.1016/s1872-5813(18)30046-x.
- [67] NANDENHA, J.; PIASENTIN, R. M.; SILVA, L. M. G.; FONTES, E. H.; NETO, A. O.; DE SOUZA, R. F. B. Partial oxidation of methane and generation of electricity using a PEMFC. **Ionics**, [S. l.], v. 25, n. 10, 2019. DOI: 10.1007/s11581-019-03186-z.
- [68] LEE, Byungik; HIBINO, Takashi. Efficient and selective formation of methanol from methane in a fuel cell-type reactor. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 279, n. 2, 2011. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.12.020.
- [69] LEE, Byungik; SAKAMOTO, Yosuke; HIRABAYASHI, Daisuke; SUZUKI, Kenzi; HIBINO, Takashi. Direct oxidation of methane to methanol over proton conductor/metal mixed catalysts. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 271, n. 2, 2010. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.01.011.
- [70] SCARANO, D.; BERTARIONE, S.; SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; OTERO AREÁN, C. FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide. **Thin Solid Films**, [S. l.], v. 400, n. 1–2, 2001. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01472-9.
- [71] FONTES, E. H.; PIASENTIN, R. M.; AYOUB, J. M. S.; DA SILVA, J. C. M.; ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; DE SOUZA, R. F. B. Electrochemical and in situ ATR-FTIR studies of ethanol electro-oxidation in alkaline medium using PtRh/C electrocatalysts. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, [S. l.], v. 4, n. 1, 2015. DOI: 10.1007/s40243-015-0043-z
- [72] FANG, Xiang; WANG, Lianqin; SHEN, Pei Kang; CUI, Guofeng; BIANCHINI, Claudio. An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 195, n. 5, 2010. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.025.
- [73] DURIG, J. R.; LAYTON, R.; SINK, D. W.; MITCHELL, B. R. Far infrared spectra of palladium compounds—I. The influence of ligands upon the palladium chloride stretching frequency. **Spectrochimica Acta**, [S. l.], v. 21, n. 8, p. 1367–1378, 1965.
- [74] DIKMEN, Gökhan; HÜR, Deniz. Palladium (II) complex: Synthesis, spectroscopic studies and DFT calculations. **Chemical Physics Letters**, [S. l.], v. 716, p. 49–60, 2019.

- [75] YUAN, Xiaohong; LUO, Kun; ZHANG, Keqin; HE, Julong; ZHAO, Yuanchun; YU, Dongli. Combinatorial Vibration-Mode Assignment for the FTIR Spectrum of Crystalline Melamine: A Strategic Approach toward Theoretical IR Vibrational Calculations of Triazine-Based Compounds. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S. l.], v. 120, n. 38, p. 7427–7433, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b06015.
- [76] AL-KHODIR, Fatima A. I.; ABUMELHA, Hana M. A.; AL-WARHI, Tarfah; AL-ISSA, S. A. New Platinum(IV) and Palladium(II) Transition Metal Complexes of s-Triazine Derivative: Synthesis, Spectral, and Anticancer Agents Studies. **BioMed Research International**, [S. l.], v. 2019, p. 9835745, 2019. DOI: 10.1155/2019/9835745.
- [77] ROBERTO PIOQUINTO-MENDOZA, J.; MARTÍNEZ-OTERO, Diego; ANDRADE-LÓPEZ, Noemí; ALVARADO-RODRÍGUEZ, José G.; SALAZAR-PEREDA, Verónica; SÁNCHEZ-CABRERA, Gloria; ZUNO-CRUZ, Francisco J. cis-Dichloro complexes of NiII, PdII, and PtII derived from 2-pyridylmethyl-N-substituted imines. **Polyhedron**, [S. l.], v. 50, n. 1, p. 289–296, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.11.015>.
- [78] DEGEN, I. A.; ROWLANDS, A. J. The Fourier transform Raman spectra of a series of platinum(II), palladium(II) and gold(III) square-planar complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 47, n. 9, p. 1263–1268, 1991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80213-3](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80213-3).
- [79] BASILE, Louis J. Metal-Nitrogen Vibrations BT - Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds. In: FERRARO, John R. (org.). Boston, MA: **Springer US**, 1971. p. 191–246. DOI: 10.1007/978-1-4684-1809-5\_7.
- [80] CUI, Wei-Rong; ZHANG, Cheng-Rong; JIANG, Wei; LI, Fang-Fang; LIANG, Ru-Ping; LIU, Juewen; QIU, Jian-Ding. Regenerable and stable sp<sup>2</sup> carbon-conjugated covalent organic frameworks for selective detection and extraction of uranium. **Nature Communications**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 436, 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-14289-x.
- [81] TAHIR, Norini; KRISHNARAJ, Chidharth; LEUS, Karen; VAN DER VOORT, Pascal. Development of Covalent Triazine Frameworks as Heterogeneous Catalytic **SupportsPolymers**, 2019. DOI: 10.3390/polym11081326.
- [82] BAYAZIT, M. K.; PÅLSSON, L. O.; COLEMAN, K. S. Sensing properties of light-emitting single walled carbon nanotubes prepared via click chemistry of ylides bound to the nanotube surface. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 46, p. 36865–36873, 2015. DOI: 10.1039/C5RA04330A.
- [83] OMASTA, Travis J.; PENG, Xiong; MILLER, Hamish A.; VIZZA, Francesco; WANG, Lianqin; VARCOE, John R.; DEKEL, Dario R.; MUSTAIN, William E. Beyond 1.0~W cm Performance without Platinum: The Beginning of a New Era in Anion Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 165, n. 15, p. J3039--J3044, 2018. DOI: 10.1149/2.0071815jes.

- [84] MITTERMEIER, Thomas; WEISS, Alexandra; GASTEIGER, Hubert A.; HASCHÉ, Frédéric. Monometallic Palladium for Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Particle-Size Effect, Reaction Mechanism, and Voltage Cycling Stability. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 164, n. 12, p. F1081–F1089, 2017. DOI: 10.1149/2.0561712jes.
- [85] NANDENHA, J., NAGAHAMA, I., YAMASHITA, J., Fontes, E., Ayoub, J., de Souza, R., NETO, A. O.. Activation of methane on PdZn/C electrocatalysts in an acidic electrolyte at low temperatures. **Int. J. Electrochem. Sci**, 2019, 14: 10819-10834.
- [86] CHRISTENSEN, P. A.; LINARES-MOYA, D. The role of adsorbed formate and oxygen in the oxidation of methanol at a polycrystalline Pt electrode in 0.1 M KOH: An in situ fourier transform infrared study. **Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 114, n. 2, 2010. DOI: 10.1021/jp908726f.
- [87] ZHIANI, Mohammad; MAJIDI, Somayeh; ROSTAMI, Hussein; TAGHIABADI, Mohammad Mohammadi. Comparative study of aliphatic alcohols electrooxidation on zero-valent palladium complex for direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 40, n. 1, p. 568–576, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.144>.
- [88] ZHU, Jin et al. Hydrophobic zeolite modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol. **Science**, [S. l.], v. 367, n. 6474, p. 193–197, 2020. DOI: 10.1126/science.aaw1108.
- [89] NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 108, n. 46, p. 17886–17892, 2004. DOI: 10.1021/jp047349j.



---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

---

---