

Artigo

Complexo Derivado de Perileno como Cocatalisador na Oxidação Eletrocatalítica de Etanol

Barbosa, E. M.; Costa, I. S.; Oliveira, P. H. S.; Dos Santos, E. B.; Silva, A. M. B.; Maia, P. J. S.*; Souza, E. A.**

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (6), 1653-1661. Data de publicação na Web: 23 de Outubro de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

Perylene Derivative Complexes as Cocatalyst for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol

Abstract: Direct Alcohol Fuel Cells (DAFCs) are advantageous energy sources for mobile and portable applications because ethanol can be produced from biomass on a large scale and is less toxic than methanol. However, even when metallic Pt is used as catalyst, the complete oxidation of ethanol to CO₂ and H₂O is not without problems, which calls for the search for more efficient, selective, and low-cost catalysts. This study employed cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques to assess the performance of [Ru(phen)₂(pPDI)](PF₆)₂, namely bis(1,10-phenanthroline)(N-(5-amin-1,10-phenanthroline)perylene-3,4,9,10 tetracarboximonoimide)ruthenium(II) hexafluorophosphate, as co-catalyst in the electrocatalytic oxidation of ethanol. To this end, the compound mentioned above containing metal ion Ru(II) and perylene-based ligand was used in the oxidation of ethanol in the presence of Pt/C (Pt/C:RupPDI) and PtSn/C (PtSn/C:RupPDI), thereby obtaining catalysts with different metal/complex mass ratios. The results of cyclic voltammetry and chronoamperometry indicate that in spite of the coordination compound RupPDI does not exhibit good catalytic efficiency by itself, it does so when associated with nanoparticulate metal catalysts; that is, the use of PtSn/C:RupPDI (3:1) as a catalyst resulted in higher peak current density.

Keywords: Electrocatalytic oxidation; perylene derivatives; direct ethanol fuel cells.

Resumo

As células diretas de combustível com álcool (DAFCs) são fontes de energia vantajosas para aplicações em dispositivos móveis e portáteis. Dentre as possibilidades de combustíveis aplicados, o etanol oferece uma alternativa atraente porque pode ser produzido a partir de biomassa em larga escala e é menos tóxico que o metanol. No entanto, mesmo quando o Pt metálico é usado como catalisador, a oxidação completa do etanol em CO₂ e H₂O apresenta problemas, o que exige a busca de catalisadores mais eficientes, seletivos e de baixo custo. Este estudo empregou técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria para avaliar o desempenho do complexo [Ru(phen)₂(pPDI)](PF₆)₂, chamado de hexafluorofosfato de bis(1,10-fenantrolina) (N-(5-amin-1,10-fenantrolina)perileno-3,4,9,10-tetracarboximonoimida)rutênio(II), como cocatalisador na oxidação eletrocatalítica do etanol. Portanto o composto citado acima, contendo íon metálico Ru(II) e ligante à base de perileno foi utilizado na oxidação do etanol na presença de Pt/C (Pt/C:RupPDI) e PtSn/C (PtSn/C:RupPDI), obtendo-se assim catalisadores com diferentes razões mássicas metal/Complexo. Os resultados de voltametria cíclica e cronoamperometria indicam que, apesar do composto de coordenação RupPDI não exibir boa eficiência catalítica por si só, ele o faz quando associado a catalisadores metálicos nanoparticulado. Isso ficou evidente quando usamos PtSn/C:RupPDI (3:1) como catalisador, resultando em maior densidade de corrente ao longo do experimento.

Palavras-chave: Oxidação eletrocatalítica; derivados de perileno; células a combustível de etanol.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Macaé Professor Aloísio Teixeira - Polo Universitário, Rua Aloísio da Silva Gomes 50, Granja dos Cavaleiros, CEP 27930-560, Macaé-RJ, Brasil.

 pmldcb@gmail.com ; easrosa@gmail.com
DOI: [10.21577/1984-6835.20200122](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200122)

Complexo Derivado de Perileno como Cocatalisador na Oxidação Eletrocatalítica de Etanol

Elizomar Medeiros Barbosa,^{a,b} Italo Santos Costa,^a Pedro Henrique Siqueira de Oliveira,^a Erivana Batista dos Santos,^a Andreza Miranda Barata Silva,^a Paulo José Sousa Maia,^{b*}  Elson Almeida Souza^{a**}

^a Universidade Federal do Amazonas, Instituto de Ciências e Tecnologia, Campus Itacoatiara, Rua Nossa Senhora do Rosário 3863, Tiradentes, CEP 69100-000, Itacoatiara-AM, Brasil.

^b Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Macaé Professor Aloísio Teixeira - Polo Universitário, Rua Aloísio da Silva Gomes 50, Granja dos Cavaleiros, CEP 27930-560, Macaé-RJ, Brasil.

*pmldcb@gmail.com ; **[easrosa@gmail.com](mailto: easrosa@gmail.com)

Recebido em 25 de Junho de 2020. Aceito para publicação em 17 de Setembro de 2020.

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

2.2. Preparação dos Eletrocatalisadores

2.3. Técnicas de Caracterização

3. Resultados e Discussão

3.1. Perfil do suporte de Au

3.2. Eletro-oxidação de etanol

4. Conclusões

1. Introdução

O desenvolvimento da ciência e tecnologia das **células** a combustível (CC) é um desafio multidisciplinar. Houve um progresso significativo nesta área, mas ainda há uma série de problemas fundamentais a serem resolvidos, não apenas no projeto da CC, mas também na escolha de materiais de eletrodo e na sua utilização.¹⁻⁵ Em particular, as limitações da CC estão relacionadas a (i) fraca atividade/estabilidade de eletrocatalisadores convencionais, (ii) envenenamento de espécies eletrocatalíticas ativas por forte adsorção de produtos intermediários durante a reação (*i.e.* CO durante a oxidação de álcoois); (iii) cinética lenta

das reações nos eletrodos, e complexidade e, assim, acarretando na baixa eficiência dos processos de oxidação que podem ser considerados no ânodo; e por fim (iv) passagem de combustível através da membrana, que despolariza o cátodo e diminui sua atividade.^{6,7}

Além disso, a necessidade da redução de custos e melhoria do desempenho dos catalisadores convencionais a base de platina requer o desenvolvimento de sistemas multicomponentes.^{8,9} Portanto, tendo em mente as eficiências globais dos processos nos eletrodos, as velocidades de reação precisam ser aumentadas (isto é, as sobretensões precisam ser diminuídas) a partir do aumento na temperatura da reação ou modificando a composição ou estrutura de catalisador, e com isso

produzindo um material eletrocatalítico mais ativo.¹⁰ Vale ressaltar que ao aumentar a temperatura na reação, o efeito de envenenamento do intermediário de CO diminui em relação à atividade das superfícies catalíticas do metal nobre. Por outro lado, o desempenho das membranas de polímero de troca de prótons diminui devido às reduzidas condutividades iônicas causadas pela desidratação da membrana em altas temperaturas.¹¹

Uma abordagem comumente utilizada para aumentar a reatividade da Pt para produzir eletrocatalisadores de alta área superficial e dispersão envolve a sua nanoestruturação.^{4,11} A otimização adicional foi alcançada a partir da formação de ligas bimetálicas e trimetálicas como PtCr/C e PtCo/C (redução de oxigênio), PtRu/C (oxidação de metanol), PtPd/C (oxidação de ácido fórmico) e PtSn/C (oxidação de etanol).^{4,12-14} Nesses sistemas, o aprimoramento da atividade catalítica de Pt foi entendido em termos de mudanças na natureza eletrônica e na morfologia da superfície de Pt e interações mútuas entre os metais constituintes nas ligas.

Em termos de aplicação, além da eficiência e estabilidade, busca-se desenvolver catalisadores com baixo custo, logo, partindo dessa premissa o Au não apresenta como um bom candidato para tal propósito. Uma classe de catalisadores interessantes são os compostos de coordenação os quais participam dos processos de oxidação catalíticas de hidrocarbonetos a partir da ativação da ligação C-H.¹⁵⁻¹⁸ Os compostos de coordenação contendo ligantes policíclicos aromáticos, em geral, apresentam características positivas como estabilidade em diferentes pHs, estabilidade química, térmica e fotoquímica, além da possibilidade de troca de ligantes e/ou do centro metálico podendo assim modular as propriedades e com isso obter melhores respostas catalíticas.^{12,16,18,19} Além disso, o baixo custo na obtenção de complexos de rutênio com ligantes perileno, em comparação com a platina, torna-os promissores catalisadores para oxidação de álcoois. Os complexos de rutênio e níquel são os dois principais tipos de eletrocatalisadores nesta categoria.^{18,20} Complexos de rutênio, por exemplo, em virtude de suas amplas e extensas reversibilidades e acessibilidade a diferentes estados de oxidação, têm provado serem catalisadores úteis para a oxidação de grande variedade de substratos orgânicos usando diferentes oxidantes terminais.⁷

Dentre os complexos, aqueles contendo ligantes aromáticos, como poliaminopolicarboxilato, bases de Schiff, ligantes polipiridil, pireno, rodamina, azul de metileno e perileno, tem apresentado bons resultados.²¹⁻²⁵

Em particular, no caso dos derivados de perileno, o interesse pode ser atribuído as suas propriedades, tais como grande absorção na região do visível (400-600 nm), alta estabilidade térmica e fotoquímica em condições naturais e na presença de luz.^{19,20,26} Alguns PDIs (diimidazóis derivados do ácido perilênico-3,4:9,10-tetracarboxílico), aumentam a adsorção física e química na superfície do eletrodo devido as ligações não covalentes do tipo de empilhamento $\pi - \pi$. Ademais, esses compostos apresentam os próprios sítios ativos, podendo dessa forma ser usados para as reações de eletro-oxidação de álcoois e, conseqüentemente, gerar energia. Por fim, os grupos fenantrolina ou piridínicos ancorados a molécula de perileno, podem fornecer locais de ligação para catalisadores baseados em metais de transição multieletrônicos para eletro-oxidação de álcool.^{20,21}

Recentemente, Barbosa *et al.*¹³ mostrou o desempenho eletrocatalítico de um PDI formado a partir da funcionalização de PTCDA com 4-aminopiridina (PDI1) e, disperso em Pt/C (Pt/C:PDI1) e PtSn/C (PtSn/C:PDI1). A varredura da reação de oxidação direta indicou que as densidades de corrente de pico (j) nos catalisadores Pt/C/PDI1 e PtSn/C/PDI1 foram *ca.* 1,7 e 1,3 vezes a de Pt/C e *ca.* 1,8 e 1,4 vezes a de PtSn/C, respectivamente.

Em geral, nesses casos, os catalisadores são adsorvidos no grafite resultando numa melhora significativa da taxa de eletro-oxidação do álcool. Contudo os catalisadores metálicos apresentam melhor eficiência catalítica do que os complexos de coordenação. Portanto, nossa proposta é a junção dos dois tipos de catalisadores para a eletro-oxidação de etanol. Assim sendo, este estudo investiga a atividade eletrocatalítica de Pt/C e PtSn/C na presença de um composto de coordenação contendo íon metálico Ru(II) e ligantes à base de perileno frente à oxidação de etanol.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

O composto utilizado nos estudos de oxidação eletrocatalítica de etanol foi o composto composto

RupPDI (Figura 1)²⁰ Os reagentes metanol, etanol, acetonitrila, peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico (Vetec) e TBAPF₆ (Stream), foram utilizados sem purificação prévia.

2.2. Preparação dos Eletrocatalisadores

Pt/C e PtSn/C (40 % em peso de carga de metal, razão atômica de 3:1 Pt:Sn) foram preparados pelo método do ácido fórmico, no qual consiste em um aquecimento de uma suspensão com solução de ácido fórmico contendo pó de carbono (VULCAN XC-72R) a 80°C, com posterior adição, a cada intervalo de tempo, de frações do volume da solução dos precursores (H₂PtCl₆.6H₂O - Sigma-Aldrich e SnCl₂.2H₂O - Merck), e secos a 80°C por 2 h. Soluções metanólicas de RupPDI foram dispersas lentamente em suspensões de Pt/C e PtSn/C produzindo PtSn/C:RupPDI e Pt/C:RupPDI, em diferentes razões mássicas (M/C:RupPDI). A combinação metal/C:RupPDI foi dispersa em uma solução contendo isopropanol (Vetec, UV / HPLC) a uma razão de 2 ml mg⁻¹ de solução metanólica e Nafion (Aldrich, 5,5 % v/v). A mistura resultante foi homogeneizada em banho de ultrassom, e em seguida, 50 µL da mesma foram depositados no disco de ouro polido (0,78 cm²) para análise eletroquímica.

2.3. Técnicas de Caracterização

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato Autolab 302N a 25°C, na presença de luz. Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica construída de vidro contendo cinco orifícios, sendo três deles destinados a inserção de um disco de ouro (d = 10 mm) como eletrodo de trabalho, contra eletrodo de Platina (a = 100 mm²) e um eletrodo de referência, sendo

utilizado o eletrodo reversível de Hidrogênio (ERH), e os outros dois orifícios para a entrada e a saída de gás.

Antes da caracterização eletroquímica ocorreu o processo de limpeza química dos materiais em solução alcalina de permanganato de potássio, solução ácida de peróxido de hidrogênio e depois lavagem com água destilada quente. O disco de ouro foi polido com uso de alumina de granulometrias 0,3 e 1,0 µm, em seguida, limpeza química com acetona em ultrassom, e depois limpeza química da mesma forma descrita anteriormente.

A atividade eletroquímica dos catalisadores Pt/C, PtSn/C, PtSn/C:RupPDI e Pt/C:RupPDI foram realizadas frente à eletro-oxidação de etanol através das técnicas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria. As medidas foram realizadas em eletrólito ácido, H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na presença de etanol 1,0 mol L⁻¹ em atmosfera inerte de N₂. As VCs foram coletadas na velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ e a cronoamperometria no potencial de 600 mV por 1200 s. Os valores de corrente foram normalizados por área geométrica.

3. Resultados e Discussão

3.1. Perfil do suporte de Au

Conforme Figura 2, no voltamograma cíclico do eletrodo de ouro usado como suporte ocorre a formação de óxidos e hidróxidos (1,35-1,8 V vs. ERH) proveniente da adsorção de água na superfície do eletrodo e subsequente oxidação para hidróxido (reação 1) que por sua vez é novamente oxidada a óxido de ouro (reação 2), como observado no potencial de 1,4 V. Na varredura catódica em torno de 1,1 V, tem-se o pico equivale à redução do óxido de ouro (reação 3).^{27,28}

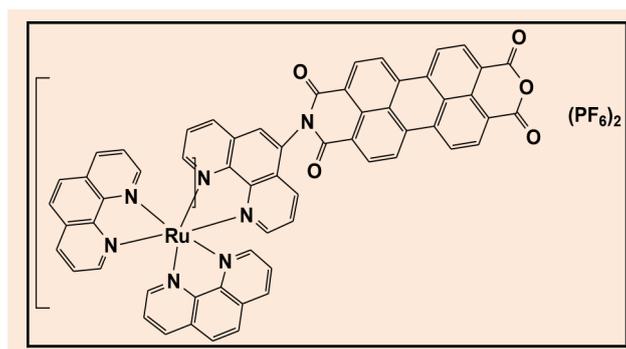


Figura 1. Representação estrutural do complexo [Ru(phen)₂(pPDI)](PF₆)₂ – RupPDI

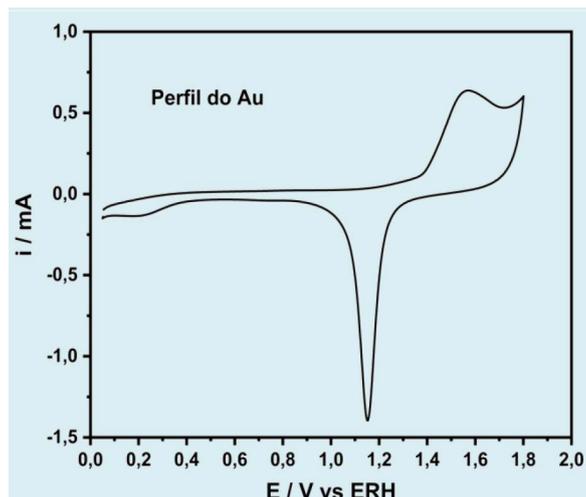
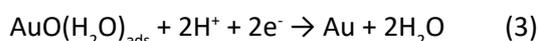
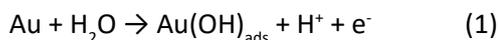


Figura 2. Voltamograma cíclico do eletrodo de Au em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} à temperatura ambiente



Contudo, na faixa de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $1,35 \text{ V}$ (varredura anódica) a corrente produzida é constante e próxima de zero, indicando a ausência de corrente faradáica. Desse modo, nas etapas posteriores realizadas com eletrodo modificado com catalisadores metálicos e mistos na presença de etanol, a corrente faradáica observada nos voltamogramas cíclicos está relacionada apenas à eletro-oxidação de etanol.^{21,27,28}

3.2. Eletro-oxidação de etanol

A fim de obter uma cinética de oxidação mais favorável com uso de eletrocatalisadores eficientes, avaliou-se a atividade catalítica de eletrodos de Pt/C e PtSn/C na presença de um composto de coordenação contendo íon metálico Ru(II) e ligante à base de perileno, PDI. A atividade catalítica dos eletrodos modificados, mostrada nas Figuras 3 e 4 foi analisada em relação à eletro-oxidação de etanol em um sistema eletroquímico usando eletrodos mistos de Pt/C:RupDI e PtSn/C:RupPDI nas relações mássicas 1:1; 2:1 e 3:1, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. É possível observar um bloqueio significativo na região de adsorção/dessorção de hidrogênio ($0,05$ a $0,35 \text{ V}$ vs. RHE) em todos os voltamogramas. Isso indica

que o etanol é fortemente adsorvido a potenciais muito baixos (em torno de $0,05 \text{ V}$) nos sítios ativos do catalisador, sugerindo que o álcool não pode deslocar o hidrogênio adsorvido em baixos potenciais.^{8,22}

Comparando os catalisadores Pt/C e PtSn/C (Figuras 3 e 4, respectivamente), o catalisador binário apresentou antecipação no potencial inicial de oxidação de etanol, o que era previsto em função do efeito eletrônico e do mecanismo bifuncional com a adição de Sn, a platina responsável pela adsorção desidrogenativa do álcool e o estanho na oferta de espécies oxigenadas a baixos potenciais (A).²⁹ Contudo, as densidades de correntes de pico são menores em relação a Pt/C, o que sugere a pouca seletividade da oxidação para formação de CO_2 , atingindo a densidade de corrente de pico $0,46 \text{ mA cm}^{-2}$ a $0,96 \text{ V}$ ($1,80 \text{ mA cm}^{-2}$ a $0,92 \text{ V}$ para Pt/C). Esse pico de densidade de corrente pode ser atribuído à eletro-oxidação de etanol a CO_2 e a espécies menos oxidadas, com ligações C-C intactas, como acetaldeído e ácido acético. Tanto os catalisadores metálicos Pt/C e PtSn/C, como os catalisadores mistos apresentaram boa atividade eletroquímica frente à eletro-oxidação de etanol.

No entanto, como observado na Figura 5, a diminuição da porcentagem do complexo RupPDI em Pt/C:RupPDI e PtSn/C:RupPDI resultou em um aumento da densidade de corrente de pico (cinética de reação mais favorável). Ressalta-se que a densidade de corrente de pico no catalisador PtSn/C:RupPDI 3:1 foi superior ao valor obtido para o catalisador PtSn/C.

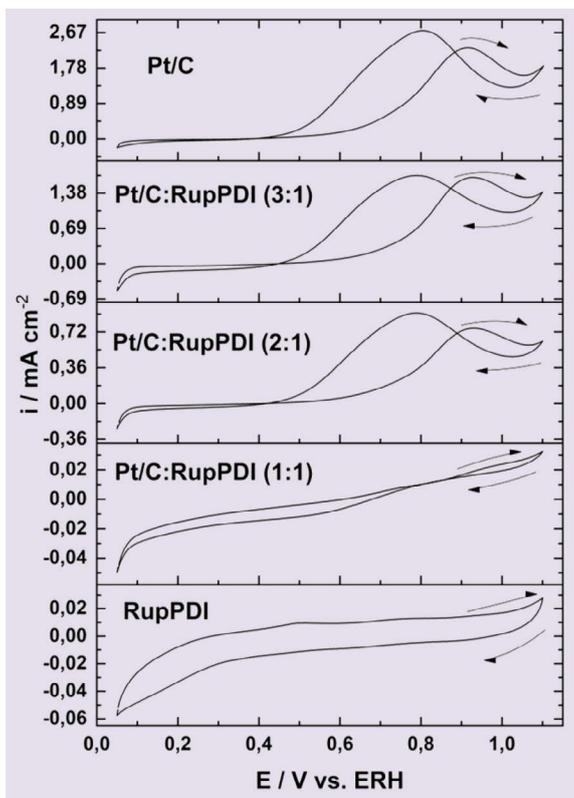


Figura 3. Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , temperatura ambiente

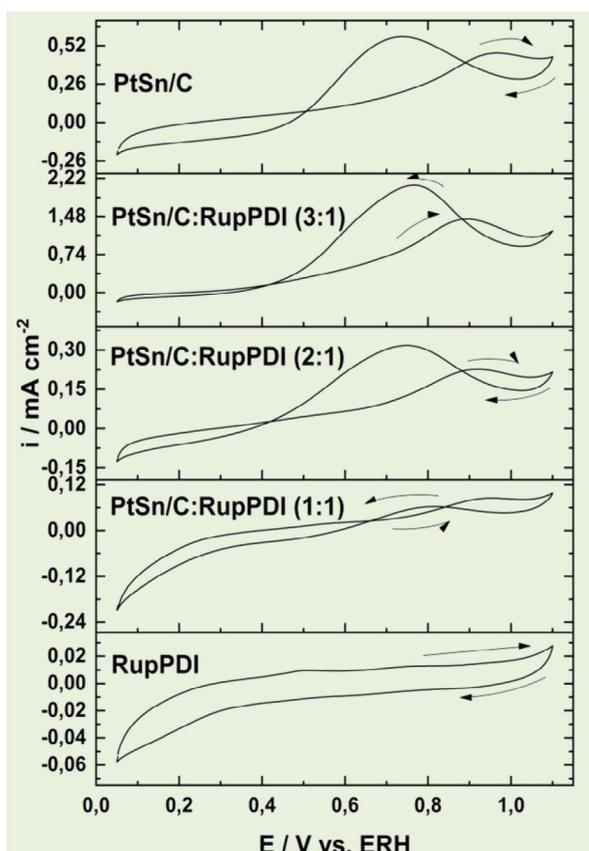


Figura 4. Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , temperatura ambiente

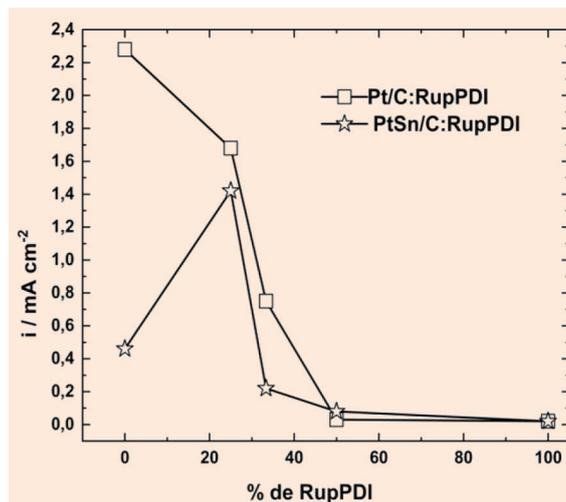


Figura 5. Gráfico de densidades de corrente do pico de oxidação de etanol extraídos das Figuras 3 e 4

O comportamento da atividade eletroquímica também foi investigado a partir da cronoamperometria (Figura 6), onde nos permitiu avaliar a atividade catalítica em potencial fixo a 600 mV por um determinado tempo. Esse tempo permite desconsiderar fenômenos transitórios associados a mudanças no campo elétrico dos eletrodos e, assim, medir apenas a taxa média de eletro-oxidação do álcool sob investigação.

A adição do composto RupPDI aos eletrodos metálicos resultou em um efeito benéfico na atividade catalítica de PtSn/C em reação de oxidação de etanol. A função do complexo não está bem elucidada, e encontra-se em andamento. Contudo, a avaliação em função de correntes normalizadas pela área geométrica (evidencia a atividade global dos eletrodos), sugere que a adição do complexo

de RupPDI deve preliminarmente aumentar a área eletroquimicamente ativa do eletrodo PtSn/C.

4. Conclusões

O composto de coordenação RupPDI apresentou baixo desempenho catalítico, porém quando está associado aos catalisadores nanoparticulados apresenta resultados satisfatórios. Os estudos voltamétricos e cronoamperométricos revelaram a ótima eficiência eletrocatalítica de PtSn/C:RupPDI com 25 % de RupPDI frente à eletro-oxidação de etanol. Serão realizados novos estudos a fim de investigar o papel do composto de coordenação na reação de oxidação. Por fim, a adição de

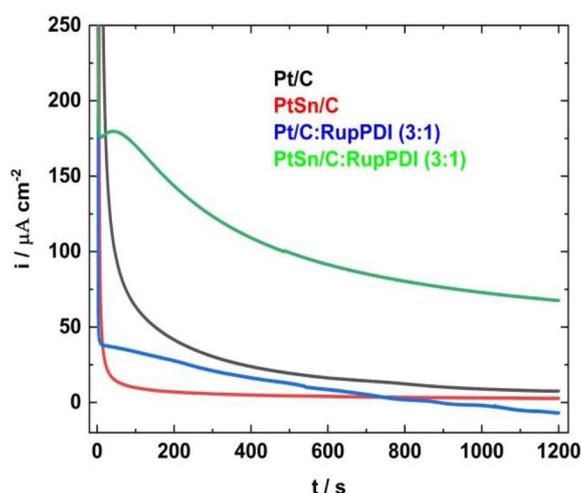


Figura 6. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores a 600 mV em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e etanol 1,0 mol L^{-1} , temperatura ambiente

compostos de coordenação se torna atrativa em reações de oxidação de etanol.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos (PPGCTRA – UFAM); Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM (Edital: 005/2019 – PAPAC; PROPESP/UFAM-CNPq (Editais: nº 041/2016 e no 008/2018) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, através da disponibilização de recursos do Programa de Apoio à Pós-Graduação e acesso ao Portal de Periódicos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Mendonça, I. M.; Machado, F. L.; Silva, C. C.; Duvoisin Junior, S.; Takeno, M. L.; de Sousa Maia, P. J.; Manzato, L.; De Freitas, F. A.; Application of calcined waste cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) seeds as a low-cost solid catalyst in soybean oil ethanolysis: Statistical optimization. *Energy Conversion and Management* **2019**, *200*, 112095. [[Crossref](#)]
- ² Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 516. [[Crossref](#)]
- ³ Da Silva, M. R.; Ângelo, A. C. D.; Dall'Antonia, L. H.; Hidróxido de níquel suportado em carbono: Um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de álcoois em meio alcalino. *Química Nova* **2010**, *33*, 2027. [[Crossref](#)]
- ⁴ Xu, C.; Shen, P. K.; Liu, Y.; Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 527. [[Crossref](#)] [[Pubmed](#)]
- ⁵ Granja, D. S. S.; Silva, L. M. S.; Rodrigues, I. A.; Nanomateriais Aplicados como Eletrocatalisadores na Reação de Oxidação de Etanol. *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1635. [[Crossref](#)]
- ⁶ Chen, D.; Giroud, F.; Minter, S. D.; Nickel Cysteine Complexes as Anodic Electrocatalysts for Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161*, 933. [[Crossref](#)]
- ⁷ Yang, X.-B.; Zhou, L.; Huang, L.-B.; Xu, J.-J.; Zhou, Y.; Han, S.-T.; Xu, Z.-X.; Lau, V. C. Y.; Hon-Wah Lam, M.; Wong, W.-Y.; Roy, V. a. L.; Importance of alkyl chain-length on the self-assembly of new Ni(qdt)₂ complexes and charge transport properties. *RSC Advances* **2013**, *3*, 12075. [[Crossref](#)]
- ⁸ Silva-Junior, L. C.; Maia, G.; Passos, R. R.; De Souza, E. A.; Camara, G. A.; Giz, M. J.; Analysis of the selectivity of PtRh/C and PtRhSn/C to the formation of CO₂ during ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 612. [[Crossref](#)]
- ⁹ De Souza, E. A.; Giz, M. J.; Camara, G. A.; Antolini, E.; Passos, R. R.; Ethanol electro-oxidation on partially alloyed Pt-Sn-Rh/C catalysts. *Electrochimica Acta* **2014**, *147*, 483. [[Crossref](#)]
- ¹⁰ Zhou, W. J.; Zhou, B.; Li, W. Z.; Zhou, Z. H.; Song, S. Q.; Sun, G. Q.; Xin, Q.; Douvartzides, S.; Goula, M.; Tsiakaras, P.; Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *Journal of Power Sources* **2004**, *126*, 16. [[Crossref](#)]
- ¹¹ Huang, J.; Liu, Z.; He, C.; Gan, L. M.; Synthesis of PtRu nanoparticles from the hydrosilylation reaction and application as catalyst for direct methanol fuel cell. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 16644. [[Crossref](#)] [[Pubmed](#)]
- ¹² Ghavidel, M.; Easton, E.; Improving the Ethanol Oxidation Activity of Pt-Mn Alloys through the Use of Additives during Deposition. *Catalysts* **2015**, *5*, 1016. [[Crossref](#)]
- ¹³ Maia, P. J. S.; Barbosa, E. M.; Vega, M. L.; Da Cunha, H. N.; De Souza, E. A.; De Freitas, F. A.; Synthesis and characterization of a perylene derivative and its application as catalyst for ethanol electro-oxidation. *Chemical Papers* **2018**, *72*, 1021. [[Crossref](#)]
- ¹⁴ Palma, L. M.; Almeida, T. S.; Leonello, P. H.; Andrade, A. R. D.; Ethanol Electrooxidation by Plurimetallic Pt-Based Electrocatalysts Prepared by Microwave Assisted Heating. *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, *161*, F473. [[Crossref](#)]
- ¹⁵ Golabi, S. M.; Nozad, A.; Electrocatalytic oxidation of methanol on a nickel-porphyrin IX complex modified glassy carbon electrode in alkaline medium. *Electroanalysis* **2004**, *16*, 199. [[Crossref](#)]
- ¹⁶ Revenga-Parra, M.; García, T.; Lorenzo, E.; Pariente, F.; Electrocatalytic oxidation of methanol and other short chain aliphatic alcohols on glassy carbon electrodes modified with conductive films derived from NiII-(N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene). *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2008**, *130*, 730. [[Crossref](#)]
- ¹⁷ Sala, X.; Poater, A.; Von Zelewsky, A.; Parella, T.;

- Fontrodon, X.; Romero, I.; Solà, M.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; New ruthenium(II) complexes with enantiomerically pure bis- and tris(pinene)-fused tridentate ligands. Synthesis, characterization and stereoisomeric analysis. *Inorganic chemistry* **2008**, *47*, 8016. [[Crossref](#)] [[Pubmed](#)]
- ¹⁸ Dos Santos, R. D.; De Fatima Freire dos Santos, S.; Da Silva Moura, F.; Maia, P. J. S.; Da Fonseca, B. T.; De Almeida Santos, R. H.; Medeiros, M. E.; Dos Santos Garrido, F. M.; Casellato, A.; A nickel(II) coordination polymer derived from a tridentate Schiff base ligand with N,O-donor groups: synthesis, crystal structure, spectroscopy, electrochemical behavior and electrocatalytic activity for H₂O₂ electroreduction in alkaline medium. *Transition Metal Chemistry* **2017**, *42*, 301. [[Crossref](#)]
- ¹⁹ Kozma, E.; Kotowski, D.; Catellani, M.; Luzzati, S.; Famulari, A.; Bertini, F.; Synthesis and characterization of new electron acceptor perylene diimide molecules for photovoltaic applications. *Dyes and Pigments* **2013**, *99*, 329. [[Crossref](#)]
- ²⁰ Maia, P. J. S.; De Aguiar, I.; Dos Santos Velloso, M.; Zhang, D.; Dos Santos, E. R.; De Oliveira, J. R.; Junqueira, J. C.; Selke, M.; Carlos, R. M.; Singlet oxygen production by a polypyridine ruthenium (II) complex with a perylene monoimide derivative: A strategy for photodynamic inactivation of *Candida albicans*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *353*, 536. [[Crossref](#)]
- ²¹ Batalini, C.; Giovani, W. F.; Electrochemical oxidations of organic substances using a new ruthenium (II) diarsenic aquacomplex as catalyst. *Periódico Tchê Química* **2020**, *17*, 62. [[Link](#)]
- ²² Maia, P. J. S.; Cruz, J. F.; De Freitas, F. A.; De Fátima Freire dos Santos, S.; De Souza, E. A.; Photophysical properties of a perylene derivative for use as catalyst in ethanol electrooxidation. *Research on Chemical Intermediates* **2019**, *45*, 5451. [[Crossref](#)]
- ²³ Saxena, P. N.; Dhar, D. N.; Kumar, S.; Applications of Metal Complexes of Schiff Bases - A Review. *Journal of Scientific and Industrial Research* **2009**, *68*, 181. [[Link](#)]
- ²⁴ Da Silva, A. M. B.; Serrão, N. O.; De Gusmão Celestino, G.; Takeno, M. L.; Antunes, N. T. B.; Iglauer, S.; Manzato, L.; De Freitas, F. A.; Maia, P. J. S.; Removal of rhodamine 6G from synthetic effluents using *Clitoria fairchildiana* pods as low-cost biosorbent. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27*, 2868. [[Crossref](#)] [[Pubmed](#)]
- ²⁵ Yang, X.; Liu, X.; Meng, X.; Wang, X.; Li, G.; Shu, C.; Jiang, L.; Wang, C.; Self-assembly of highly dispersed Pt and PtRu nanoparticles on perylene diimide derivatives functionalized carbon nanotubes as enhanced catalysts for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources* **2013**, *240*, 536. [[Crossref](#)]
- ²⁶ Oliveira Neto, A.; Dias, R. R.; Ribeiro, V. A.; Spinacé, E. V.; Linardi, M.; Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. *Eclética Química* **2006**, *31*, 81. [[Crossref](#)]
- ²⁷ Dursun, Z.; Ulubay Karabiberoglu, Ş.; Gelmez, B.; Başaran, A.; Electrocatalytic oxidation of Ethanol on various metal ad-layer modified Au(111) electrodes in alkaline solution. *Turkish Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 349. [[Crossref](#)]
- ²⁸ Sukeri, A.; Bertotti, M.; Nanoporous gold surface: An efficient platform for hydrogen evolution reaction at very low overpotential. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2018**, *29*, 226. [[Crossref](#)]
- ²⁹ Li, M.; Zhou, W. P.; Marinkovic, N. S.; Sasaki, K.; Adzic, R. R.; The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂. *Electrochimica Acta* **2013**, *104*, 454. [[Crossref](#)]