



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Fernanda Cristina Anastácio

**Estudo da redução eletrocatalítica do CO₂ em eletrodos
recobertos com metalopolimeros a base de complexos
metálicos de *Salen***

São Jose do Rio Preto – SP

2017

Fernanda Cristina Anastácio

Estudo da redução eletrocatalítica do CO₂ em eletrodos recobertos com
metalopolímeros a base de complexos metálicos de *Salen*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira.
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo René Pérez González.

São Jose do Rio Preto – SP

2017

Anastácio, Fernanda Cristina.

Estudo da redução eletrocatalítica do CO₂ em eletrodos recobertos com metalopolímeros a base de complexos metálicos de *Salen* / Fernanda Cristina Anastácio. -- São José do Rio Preto, 2017
90 f. : il., tabs.

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira.

Coorientador: Eduardo René Pérez González.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Eletroquímica. 2. Polimerização (Eletricidade) 3. Nanoestrutura. 4. Eletrocatalise. 5. Metalopolímero. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 541.13

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Fernanda Cristina Anastácio

Estudo da redução eletrocatalítica do CO₂ em eletrodos recobertos com metalopolímeros a base de complexos metálicos de *Salen*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
UNESP – Presidente Prudente
Orientador

Prof^a. Dra. Madalina Maria Barsan
National Institute of Materials Physics - Romênia

Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini
UNESP – Presidente Prudente

São José do Rio Preto
28 de abril de 2017

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Floraci e Paulo, por todo amor, carinho, paciência e esforço em me dar uma educação de qualidade e por nunca terem desistido de mim. Esta conquista também é de vocês. Fica registrada neste trabalho toda a minha gratidão e eterno respeito e amor a vocês. Muito obrigado. Ao Danilo mais conhecido como Vida, muito mais que meu noivo, uma pessoa especial que apareceu em minha vida para transbordá-la, companheiro de todas as horas, que soube me compreender, auxiliar, e encorajar-me nos momentos mais difíceis. Que com amor e ternura amenizou os obstáculos encontrados, para que juntos pudéssemos transformar o sonho de ser mestre em realidade. Com você sei que posso encontrar a paz necessária para poder seguir em minha jornada. Esta conquista também é sua.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me permitiu o dom da vida e por me fazer acreditar que o impossível não existe para aqueles que crêem, por não me deixar fraquejar me reabastecendo constantemente com fé, sabedoria, saúde, discernimento e muita força, necessários para superar todos os obstáculos do caminho. Com Deus haverá sentido em caminhar e nossas almas estarão revestidas da glória que os olhos não conseguem contemplar.

A minha família, os grandes professores da minha vida, pois de vocês recebi os mais sublimes ensinamentos: o amor, a lealdade, a honestidade e a sinceridade. Amados pais vocês são a essência de minha vida. Que me inspira nesta jornada ao infinito, por teu colo que me ampara em tantas noites que me roubam a calma, por ter me protegido de tantos perigos e por falar comigo em tantos momentos, por me acompanhar em qualquer momento, por terem cuidado de mim desde meus primeiros dias e permanecido comigo mesmo a longas distâncias, por me ofertarem seus tempos, por todas as risadas, pelas brincadeiras e até pelos sermões.

Danilo minha ‘vida’, pela paciência, dedicação, por todos os momentos em que por simples palavras e olhares tornaram os meus dias mais belos com alegria e lealdade, por me confiar seus ombros, ouvidos e seu tempo, por estar comigo em todos os momentos! Por me motivar em todas as lutas, por me transformar no melhor que eu posso ser, por saber compreender minhas limitações, por transformar dificuldades em obstáculos vencidos.

Meu orientador: Prof. Dr Marcos Fernando de Souza Teixeira por me receber em seu grupo de pesquisa, por ser exemplo de seriedade e por me orientar com respeito.

Grupo de Pesquisa (GPES): por todos os companheiros que compartilharam suas reflexões e me mostraram boas direções, por terem apoiado este trabalho ou ao menos ter dado atenção a alguma parte de sua construção. Obrigado a todos os membros do grupo quede uma forma ou de outra contribuíram para o meu crescimento intelectual e humano com MUITA paciência, divertimento e C-A-F-É.

Aos meus companheiros da vida e de faculdade, pelo constante apoio aos meus estudos, pelo dinheiro emprestado (Rss), pelas belas palavras de incentivo, pelas noites, tardes e SMS de estudos, que me incentivaram a me qualificar cada vez mais. Agradeço a Deus pelos anjos colocados em meu caminho, vocês contribuíram para minha formação profissional e humana. Obrigado pela oportunidade concedida em fazer parte da vida de todos e pela confiança depositada, por todos os momentos de construção do conhecimento, de alegria e

descontração que passamos juntos. *“Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias, e o que importa não é o que você tem na vida, mas quem você tem na vida, e que **bons amigos são a família que Deus nos permitiu escolher**”*. William Shakespeare

As famílias Anastácio, Gomes, Sena, Luchini e UNESP que sempre estiveram ao meu lado com muita paciência, apoio e amor. Obrigado pelas orações, agradeço a Deus todos os dias por desfrutar dessa convivência maravilhosa e pelas valiosas contribuições em minha vida.

Aos professores de minha formação desde a alfabetização até hoje, tenho somente a lhes agradecer pelas sugestões, ensinamentos e amizade durante todos esses anos, pelas excelentes orientações, incentivos e paciência em me ensinar, pela constante disponibilidade em sempre buscar o melhor para vosso trabalho, pela amizade sincera, compreensão, companheirismo e pela grande ajuda na realização dos estudos desenvolvidos em minha vida. Saiba que a determinação de todos foi indispensável no papel do meu aprendizado, a minha imensurável admiração e o meu eterno obrigado, aos grandes professores e amigos. Vocês muito contribuíram para a minha formação profissional. Obrigado por me acolherem, pelo incentivo e mostrar que o que parece impossível para muitas pessoas pode tornar-se real, quando se unem o sonho, o conhecimento e a dedicação. Agradeço por todas as oportunidades que me ofereceram.

Aos membros da banca pelo aceite na participação e pelas valiosas contribuições no aprimoramento desse trabalho.

A todos vocês e a tantos outros que de alguma forma participaram da realização deste trabalho, o meu muito obrigado! A todos por segurar a minha mão e dividirem comigo os pesos desta missão!

“Ser professor é um privilégio. Ser professor é semear em terreno sempre fértil e se encantar com a colheita. Ser professor é ser condutor de almas e de sonhos, é lapidar diamantes”

Gabriel Shalita

RESUMO

O presente projeto de mestrado apresenta os resultados obtidos da modificação de eletrodos de platina recoberto com metalopolímeros, baseados em complexos metálicos de níquel(II) e paládio(II) com o ligante base de *Schiff* (N,N'-bis(salicilideno)etilenodanina) (*Salen*) com aplicação na redução eletrocatalítica de CO₂. A obtenção do ligante e respectivos complexos foram confirmados mediante as técnicas espectroscópica na região do infravermelho e ultravioleta-visível. Através da técnica de voltametria cíclica foram obtidos os filmes eletroativos sobre a superfície do eletrodo de platina. Nessa etapa, foram investigados a influência dos números de ciclagem de potencial e a velocidade de varredura em solução de acetonitrila contendo 2,0 mmol L⁻¹ dos complexos e 0,1 mol L⁻¹ do eletrólito de suporte. O estudo da dependência da intensidade de corrente e do potencial de pico redox com a velocidade de varredura, permitiu concluir que o processo de transferência de elétrons ocorre pelo confinamento de espécies eletroativas na superfície, com o máximo grau de cobertura eletroativa de 6,00 nmol cm⁻². Em ambos metalopolímeros foram realizadas avaliações da atividade eletrocatalítica, que apontaram resultados satisfatórios como, a diminuição do sobrepotencial e eficiência na eletroredução do dióxido de carbono dissolvido em meio aquoso. Os estudos eletroquímicos revela que o filme de poli[Pd(*Salen*)] foi capaz de catalisar a redução de CO₂ a um potencial que é termodinamicamente mais favoráveis em comparação ao poli[Ni(*Salen*)]. Os estudos em soluções de diferentes eletrólitos de suporte (HFPTBA, PTBA e TFBTBA), comprovaram que o ânion do eletrólito desempenha um papel predominante na manutenção da eletroneutralidade do filme polimérico durante os ciclos de oxi-redução.

Palavras-chave: Eletropolimerização. Nanoestruturado. Metalopolímero. Eletrocatalise. CO₂.

ABSTRACT

The present master project presents the results obtained from the modification of platinum electrodes coated with metallopolymers, based on nickel (II) and palladium (II) metal complexes with the *Schiff* base bond (N, N'-bis (salicylidene) ethylenediamine) (*Salen*) with application in the electrocatalytic reduction of CO₂. The ligand and its complexes were confirmed by spectroscopic techniques in the visible infrared and ultraviolet-visible regions. The electroactive films on the surface of the platinum electrode were obtained by cyclic voltammetry technique. In this step, the influence of the potential cycling numbers and scan rate in acetonitrile solution containing 2.0 mmol L⁻¹ of the complexes and 0.1 mol L⁻¹ of the supporting electrolyte was investigated.

The variation of the peak current and redox peak potential with the scan rate, allowed to conclude that the process of electron transfer occurs by the confinement of electroactive species on the surface, with the maximum degree of electroactive coverage of 6.00 nmol cm⁻². In both metallopolymers were carried out evaluations of the electrocatalytic activity that indicated satisfactory results as the reduction of the overpotential and efficiency in the electroreduction of dissolved carbon dioxide in aqueous medium. The electrochemical studies showed that the poly [Pd(*Salen*)] film was able to catalyze the reduction of CO₂ at a potential that is thermodynamically more favorable compared to poly [Ni(*Salen*)]. Studies on solutions of different electrolytes of (HFPTBA, PTBA and TFBTBA), has shown that the electrolyte anion plays a predominant role in the maintenance of the electroneutrality of the film during oxidation/reduction cycles.

Keywords: Electropolymerization. Nanostructured. Metallopolyme. Electrocatalysis. CO₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tabela periódica mostrando produtos de redução de CO ₂	35
Figura 2 - Atração do CO ₂ pela dupla camada elétrica e proposta do mecanismo de formação do radical formiato.....	36
Figura 3 - Estrutura do ligante Salen.	37
Figura 4 - Representação das estruturas químicas de complexos de Pd(II): a) [Pd(Salen)], b) complexo análogo ao catalisador de Jacobsen e c) [Pd(Salphen)]	38
Figura 5 - Estrutura do metalopolímero. (A) Ligação C-C entre os grupos fenólicos do ligante e (B) Interação doar-receptor de carga entre o ligante e metal central.	40
Figura 6 - Esquema de estrutura de polímero poli [M(Salen)]	41
Figura 7 – Síntese e estrutura da base de Schiff do tipo Salen	43
Figura 8- Representação esquemática do mecanismo de reação para a formação do Salen.	44
Figura 9 - Eletrodo de platina conectado à base (centro), eletrodo auxiliar de platina (direita) e eletrodo de referência ECS (esquerda)	48
Figura 10 - Representação esquemática para a formação do complexo [M(Salen)]	50
Figura 11 - Representação esquemática das transições eletrônicas	51
Figura 12 - Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos para 1,0 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ do ligante Salen e para os complexos [Ni(Salen)] e [Pd(Salen)], dissolvidos em acetonitrila.	52
Figura 13 - Espectros vibracionais na região do IV referente (A) ligante Salen e complexos metálicos (B) região ampliada da ligação C=N (C) região ampliada da ligação O-H _{fenólico} . Obtidos em um intervalo espectral de 4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ com resolução de 4 cm ⁻¹	56
Figura 14 - Voltamograma cíclico para a eletropolimerização de 2mmol L ⁻¹ [Ni(Salen)] com 0,1mol L ⁻¹ dos diferentes eletrólitos de suporte em CH ₃ CN, usando eletrodo de platina (área de 0,071 cm ²) como eletrodo de trabalho, com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ e 6 ciclos de varredura, sendo (A) HFPTBA, (B) PTBA e (C) TFBTBA.....	58
Figura 15 – Último ciclo de potencial dos voltamogramas em solução 2,0 mmol L ⁻¹ de [Ni(Salen)] sobre eletrodo de platina, com os diferentes eletrólito de suporte em concentração 0,1 mol L ⁻¹ : HFPTBA, TFBTBA e PTBA; em 100 mV s ⁻¹	59
Figura 16 – Comportamento do último ciclo de potencial dos voltamogramas obtidos em solução aquosa de KCl 0,5 M na ausência do monômero, dos diferentes eletrólitos de suporte, para os eletrodos modificado com (A) poli[Ni(Salen)] e (B) poli[Pd(Salen)]	60

Figura 17 - Influência do oxigênio molecular no comportamento eletroquímico do eletrodo modificado. Estudo em solução aquosa de KCl 0,5 mol L ⁻¹ aplicando 25 mV s ⁻¹ na presença e ausência de oxigênio molecular (A) [Ni(Salen)] (B) [Pd(Salen)]	61
Figura 18-Voltamogramas cíclicos em KCl 0,5 mol L ⁻¹ da atividade catalítica do metalopolimero poli[Ni(Salen)] e do eletrodo não modificado	62
Figura 19 - Voltamograma cíclico para a eletropolimerização de 2 mmol L ⁻¹ [Pd(Salen)], 0,1mol L ⁻¹ HFPTBA em CH ₃ CN com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ (A) 6 ciclos (B) 26 ciclos.....	63
Figura 20 – Imagens de AFM de filmes de (A) poli[Pd(Salen)] 3D, (B) platina limpa (C) poli[Pd(Salen)]	66
Figura 21 –(A) Estudo cinético do poli[Pd(Salen)] variando a velocidade de varredura de 10 a 100 mV s ⁻¹ em solução de KCl 0,5 mol L ⁻¹ . (B) Dependência dos valores de concentração de espécie eletroativa em função da velocidade de varredura de potenciais	68
Figura 22 - Gráficos (A) log i _p vslog v (B) i _p vs v mV s ⁻¹ . Processo anódico círculos pretos e processo catódico círculos vermelhos para filmes de poli[Pd(Salen)]	71
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos de eletropolimerização de (A) 0,5 mmol L ⁻¹ ; (B) 1,0 mmol L ⁻¹ ; (C) 2,0 mmol L ⁻¹ do monômero [Pd(Salen)] dissolvidos em ACN/HFPTBA Aplicando 10 ciclos de potencial a 100 mV s ⁻¹	72
Figura 24 - Dependência dos valores de coeficiente de espécie eletroativa do eletrodo modificado com poli[Pd(Salen)] em função da concentração do monômero [Pd(Salen)] presente na etapa de eletropolimerização.....	73
Figura 25 - Grau de cobertura eletroativa, Γ em função do número de ciclos de varredura de potencial para [Pd(Salen)].....	74
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos em KCl 0,5 mol L ⁻¹ com eletrodo modificado de poli[Pd(Salen)] após 2 ciclos; 6 ciclos; 10 ciclos; 14 ciclos; 18 ciclos; 22 ciclos; 26 ciclos e 30 ciclos de polimerização.	75
Figura 27 - Voltamogramas do eletrodo modificado com poli[Ni(Salen)]/ TFBTBA em solução aquosa de KCl 0,5 mol L ⁻¹ saturado com CO ₂ , N ₂ e O ₂ a 25 mV ⁻¹ s ⁻¹	77
Figura 28 - Voltamogramas dos eletrodos modificados com poli[Ni(Salen)] e diferentes eletrólitos de suporte em solução aquosa KCl 0,5 mol L ⁻¹ no intervalo de potencial (A) -0,95 a 0,00 V vs. ECS (B) 1,10 a 1,4 V vs. ECS, com TFBTBA. Ambos saturada com CO ₂	80
Figura 29 - Voltamogramas do eletrodo modificado com poli[Ni(Salen)] em solução aquosa saturada com CO ₂ comparando (A) os diferentes eletrólitos de suporte da etapa de	

<i>eletropolimerização (B) a atividade catalítica em pH 8,8 (C) os eletrólitos da solução em que foi saturado CO₂.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 30 - Voltametria cíclica em solução aquosa KCl 0,5 M do (A) eletrodo modificado poli[Pd(Salen)] e platina limpa (B) eletrodo modificado em solução saturada com O₂, N₂ e CO₂</i>	<i>84</i>
<i>Figura 31 - Voltametria cíclica dos eletrodos modificados com poli[Ni(Salen)] e poli[Pd(Salen)] em diferentes eletrólito (A) KCl 0,5 M e (B) KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹, ambos em solução saturada com CO₂.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 32 - A energia dos orbitais d em diferentes simetrias.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 33 – (A) Curvas de potencial de corrente para um disco rotativo de Pt modificado com poli[Pd(Salen)] com diferentes taxas de rotação, em solução aquosa KCl 0,5 M, saturada de CO₂, (B) Esquema de Levich para o potencial -0,75 V.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 34 - Proposta para redução eletrocatalítica de dióxido de carbono para formiato por poli[Pd(Salen)]²⁺, por um mecanismo de "dois elétrons".....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 35 - Possível via de reação para a redução eletroquímica de CO₂.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 36 - Voltametria cíclica em tampão fosfato a varredura 25 mV s⁻¹ em diferentes pH, com diferentes eletrólito na etapa de eletropolimerização (A) HFPTBA e (B) PTBA.....</i>	<i>92</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Especificações de reagentes e materiais utilizados na parte experimental</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 2 - Intervalo de potenciais V vs ECS em solução aquosa para ambos complexos.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 3 -Atribuição das bandas de absorção observadas nos espectro referente ao ligante precursor Salen e aos complexos [Ni(Salen)] e [Pd(Salen)] em ACN.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 4 - Atribuição das principais bandas vibracionais observadas nos espectros vibracionais referente ao ligante precursor Salen e os respectivos complexos</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 5 - Valores de concentração de espécie eletroativa do filme polimérico de [Pd(Salen)] formado em ACN/HFPTBA, em função do número de ciclos aplicados na etapa de eletropolimerização.</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 6 - Resumo de dados eletroquímicos em solução aquosa com o eletrólito de suporte HFPTBA</i>	<i>87</i>

LISTA DE ABREVIACÕES

ACN – Acetonitrila

AN – Aceptor de Gutmann

DCM - Diclorometano

DMA - Dimetilacetamida

DMF - Dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

DN – Doador de Gutmann

$E_{1/2}$ - Potencial de meia

EA – Eletrodo auxiliar

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

E_{pa} - Potencial de pico anódico

E_{pc} - Potencial de pico catódico

EPR - Ressonância paramagnética eletrônica

EQCM - Microbalança de cristal de quartzo sobre controle eletroquímico

EQM – Eletrodo quimicamente modificado

ER – Eletrodo de referencia

ET – Eletrodo de trabalho

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

ITO - Vidro recoberto com óxido de estanho e índio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PBD - Deflexão do feixe laser

Salen - N,N'-etilenobis(salicilidenoimina)

TFBTBA – Tetrafluoroborato de tetrabutilamônio

PTBA – Perclorato de tetrabutilamônio

HFPTBA- Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

TCLM – Transição de carga ligante metal

THF - Tetrahidrofurano

UV-Vis - Ultravioleta visível

VC – Voltametria cíclica

ΔE - Variação de potencial

EDR - Eletrodo de disco rotatório

Sumário

RESUMO.....	22
ABSTRACT	23
INTRODUÇÃO	32
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
1.1 Redução de CO ₂	33
1.2 Metalopolímeros de complexos [M(<i>Salen</i>)]	36
1.3 Eletropolimerização de complexo metálico a base de <i>Schiff</i>	39
2. OBJETIVOS E ESTRURA DO TRABALHO	41
2.1 Objetivos específicos.....	41
3. METODOLOGIA E EXECUÇÃO EXPERIMENTAL	42
3.1 Reagentes.....	42
3.2 Síntese de ligante tipo <i>Salen</i> e dos respectivos complexos de paládio e níquel	43
3.3 Caracterização do ligante tipo <i>Salen</i> e dos respectivos complexos de paládio e níquel por Espectroscopia na Região do Infravermelho e Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível	45
3.4 Limpeza do eletrodo	47
3.5 Eletropolimerização.....	47
3.6 Caracterização eletroquímica dos eletrodos recobertos com os metalopolímeros derivados dos complexos do tipo <i>Salen</i> por voltametria cíclica.....	48
3.7 Redução eletrocatalítica de CO ₂ em eletrodos recobertos com metalopolímero	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Síntese dos Complexos[Ni(<i>Salen</i>)] e [Pd(<i>Salen</i>)]	49
4.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis	50
4.3 Caracterização por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	53
4.4 Estudos eletroquímicos do processo de eletropolimerização de metalopolímeros [Ni(<i>Salen</i>)].....	57
4.4.1 Eletropolimerização	57
4.4.2 Estudo do efeito de ânion em etapa de eletropolimerização no comportamento eletroquímico de poli[Ni(<i>Salen</i>)] em meio aquoso.....	59
4.5 Estudos eletroquímicos do processo de eletropolimerização de metalopolímeros [Pd(<i>Salen</i>)].....	62
4.5.1 Eletropolimerização	62
4.5.2 Caracterização morfológica dos filmes por microscopia de força atômica	65

4.5.3	Efeito da Velocidade de Varredura de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de [Pd(<i>Salen</i>)]	67
4.5.4	Estudo da Concentração do Monômero	71
4.5.5	Efeito do Número de Ciclos de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de [Pd(<i>Salen</i>)]	73
4.6	Atividade catalítica do eletrodo modificado com poli[M(<i>Salen</i>)] na redução eletrocatalítica de CO ₂	76
4.6.1	Eletrocatalise de N, N- <i>bis</i> (salicilideno) - Etilenodiamina-Níquel (II) na eletrorredução de CO ₂	76
4.6.2	Eletrocatalise de N, N- <i>bis</i> (salicilideno)-Etilenodiamina-Paládio(II) na eletrorredução de CO ₂ . 83	
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	93
6.	REFERÊNCIAS	95

INTRODUÇÃO

Kondratenko e colaboradores,¹ citam o dióxido de carbono (CO_2) como sendo fundamental para o bloco de construção C1 de hidrocarbonetos, para produção de combustíveis, além de ser de extrema importância para a realização da fotossíntese pelos vegetais e processos industriais.¹

Numa situação ideal, o CO_2 produzido deve ser equilibrado com seu consumo para manter a estabilidade ambiental. Entretanto, esse equilíbrio tem sido gradualmente interrompido com a intensificação das atividades industriais e a queima de combustíveis fósseis, acarretando o crescente aumento de sua emissão, que ocasiona alterações climáticas associadas ao aquecimento atmosférico relacionado com o efeito estufa. Dessa maneira, estudos científicos para sua conversão catalítica em novos materiais tornam-se uma questão pertinente. Atualmente vários órgãos governamentais mundiais e organizações não governamentais têm sinalizado suas preocupações sobre as mudanças climáticas, intensificando o investimento na investigação científica² para controle e reutilização do CO_2 .

Com a natureza extremamente estável do CO_2 , os desafios em sua reutilização eficiente, exige catalisadores que minimizem as barreiras de energia de ativação, permitindo ou facilitando a transferência eletrônica entre o analito e o catalisador.³ Apesar de todas limitações, tem-se verificado notórios avanços acerca das dificuldades mencionadas e diante disso um campo promissor de estudo é a sua redução eletroquímica usando catalisadores à base de complexos metálicos.^{2;4}

As bases de *Schiff* foram elaboradas pela primeira vez em 1869 por Hugo *Schiff*,⁵ são considerados “ligantes privilegiados” porque são facilmente preparados pela condensação entre aminas e aldeídos, dentro das bases de *Schiff* já estudadas, a mais conhecida é o N,N’bis (salicilideno)etilenodiamina (*Salen*), uma classe de ligantes tetradentados capazes de coordenar os metais através dos átomos de nitrogênio e oxigênio.⁶ Os complexos à base de *Schiff* são bem conhecidos pela sua capacidade em catalisar reações quimicamente diferentes, onde sítios catalíticos presentes em complexo metálico podem desempenhar o papel de interação com CO_2 .⁷

Complexos de metais de transição de tipo *Salen* são conhecidos há muitos anos e a importância destes complexos em catálise vem sido demonstrada nas últimas décadas,⁸ provavelmente, isto se deve porque estes metais têm orbitais vazios e elétrons d ativos, os quais se acreditam serem capazes de facilitar energicamente a ligação entre o metal e o CO_2 para a formação do aduto e também facilitar a dessorção do produto(s) de redução.⁹

Nesse contexto, o presente projeto de pesquisa investigou o comportamento eletroquímico de filmes poliméricos dos complexos [Ni(*Salen*)] e [Pd(*Salen*)] na redução eletrocatalítica de CO₂. Esta pesquisa concentrou-se nestes complexos, pois na literatura catalisadores similares operam relativamente em potenciais de redução menos negativos e exibem uma elevada atividade catalítica.^{10; 11}

Na literatura são relatados que complexos de Ni na redução do CO₂ geram H₂ com a formação e produção insuficiente de CO, enquanto os complexos de Pd como um ativador da ligação C-H, eficaz para hidrogenação de alcenos,¹² com notável aceleração da conversão de CO₂ em CO e pouca produção de hidrogênio.¹³ Diante de prévios estudos encontrados na literatura, foi vinculada a ideia central do presente trabalho de explorar o campo dos filmes poliméricos de complexos metálicos do tipo *Salen* para redução eletroquímica de CO₂. Sendo assim, o objetivo primário foi avaliar o mecanismo de funcionamento do eletrodo recoberto com metalopolímero na formação de um eletrocatalisador, onde a compreensão adquirida ajudou a desenvolver catalisadores para redução eletroquímica de CO₂ eficientes.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Redução de CO₂

Sabatier¹⁴ desenvolveu em 1902 um esquema de conversão química de CO₂ e H₂ em metano, desencadeando inúmeras abordagens químicas, fotoquímicas e eletroquímicas na utilização de CO₂ como matéria-prima para a produção de C1, de gás (CO/H₂) e compostos orgânicos como metanol, metano, etileno, ácido fórmico.^{1; 15}

Impulsionados pela deterioração do meio ambiente há uma crescente demanda para o desenvolvimento de alternativas que diminuam estes impactos de maneira sustentável. Por consequência a conversão do CO₂ se torna muito atraente para controlar seu alto nível de concentração na atmosfera, já que é o gás de efeito estufa mais notório. Este grande interesse ambiental exemplifica a importância desta área de pesquisa no contexto social, econômico e da saúde, evidenciando assim uma gama de motivações e inovações tecnológicas que ampliam a atuação da eletroquímica.

A conversão seletiva e eficiente de CO₂ para uma forma reutilizável de carbono através da redução eletroquímica^{8; 15} é uma abordagem promissora, pois não precisa de altas temperaturas nem altas pressões, utiliza a água como fonte de prótons e permite a seletividade de produtos. Além disso, CO como um dos sub-produtos, pode ser ainda mais reduzido

eletroquimicamente para compostos oxigenados e hidrocarbonetos.^{16; 17; 18} No entanto, os altos sobrepotenciais e baixa eficiência energética são os atuais obstáculos para produção de compostos orgânicos, devido as altas barreiras termodinâmicas na redução do CO₂ para CO₂^{•-} na etapa determinante da transferência eletrônica.^{19; 20} Logo, um dos principais desafios para a aplicação prática de conversão eletroquímica é o desenvolvimento de catalisadores altamente eficiente que reduza esse sobrepotencial.^{21; 22; 23} Nesses estudos, os autores têm indicado que a composição da solução (solvente e eletrólito de suporte) é fundamental para seletividade e alta eficiência faradaica da reação.

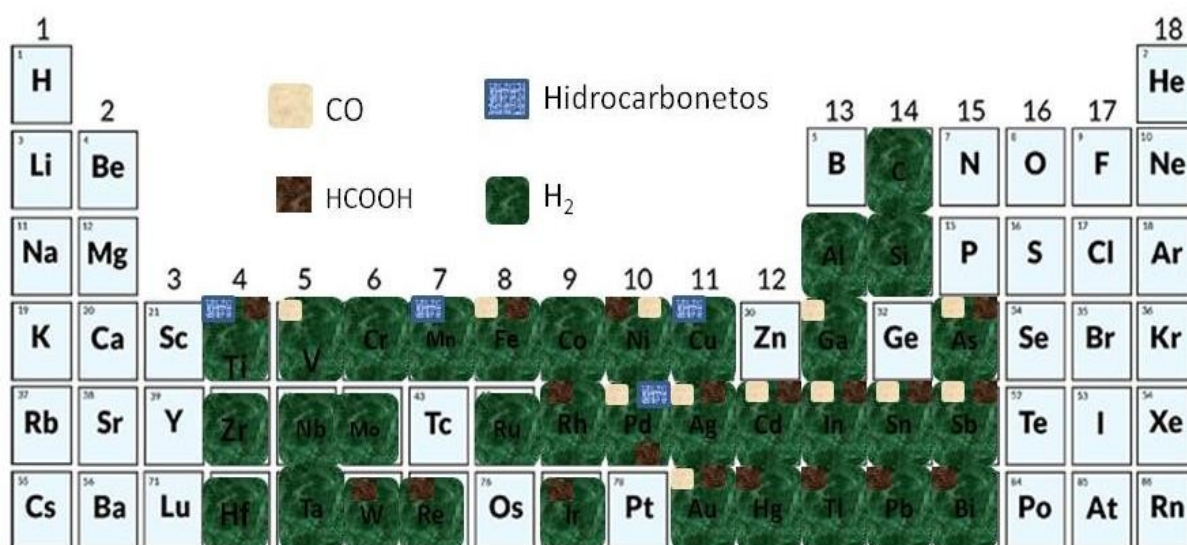
O mecanismo de reação em elevados potenciais aplicados implica a formação inicial do ânion radical CO₂^{•-} altamente energético,¹¹ pois o CO₂^{•-} é produzido quando a molécula de CO₂ interage fortemente com o metal que, por sua vez, transfere um elétron para a molécula neutra, formando o ânion-radical quimisorvido, com este processo, ocorre uma alteração na geometria molecular, de linear para triangular, com isso, estabelece-se uma grande barreira termodinâmica para a transferência do elétron, que poderá ser diminuída pela protonação do produto da redução conforme citado por Brisard et al (2001) e por Hori et al. (1994).

Como abordagem promissora para contornar os elevados sobrepotenciais de redução, estudos com complexos metálicos à base de *Schiff* como material ativo vêm sendo estudado em soluções aquosas e orgânicas,^{12; 13; 24} Verma e colaboradores⁸ estudamos complexos de 4-nitro-o-fenilenodiaminato de cobre(II) e níquel(II) como eletrocatalisadores suportados em membrana de Nafion[®] contendo nanopartículas de Pt/C para eletroredução de dióxido de carbono. Esse estudo, possibilitou iniciar uma nova classe de complexos metálicos para redução eletroquímica efetiva de CO₂ na geração de hidrocarbonetos com resultados satisfatórios na diminuição dos sobrepotenciais requeridos, para a reação de redução em comparação com seus homólogos de metais puros.

Os complexos metálico de paládio²⁵ são descritos na literatura como alta atividade catalítica na presença de solvente fracamente coordenante, que se dissocie durante o ciclo catalítico proporcionando um local de coordenação vazio. Conforme sugerido por Zhen *et al*,²⁶ a produção de CO é seletiva devido a locais de baixa coordenação com cátion paládio, ou seja, os metais com maior adsorção pelo CO, são menos ativos no processo de redução de CO₂ para formação de CO, por ser ainda mais reduzido em produtos, tais como os alcoóis e hidrocarbonetos.^{26; 27} Por outro lado, metais com baixa adsorção ao CO produzem mais CO, uma vez que se libera a partir da superfície antes da propagação da reação.

De acordo com o material dos eletrocatalisadores tem-se as diferentes seletividades dos produtos desejados na redução de CO₂. Conforme Azuma et al,²⁸ as relações entre catalisadores de metais e os subprodutos gerados na redução do dióxido de carbono (Figura 1) podem ser classificados pelos orbitais de valência. Os metais cujo orbital de valência é sp (por exemplo, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb e Bi) geram como produto principal o formiato em condições aquosas e a maioria dos cátions metálicos de transição com orbital d (por exemplo, Pd, Ni, Pt, Cu, Ag e Au) formam predominantemente o CO e hidrocarbonetos.

Figura 1 - Tabela periódica mostrando produtos de redução de CO₂.²⁸



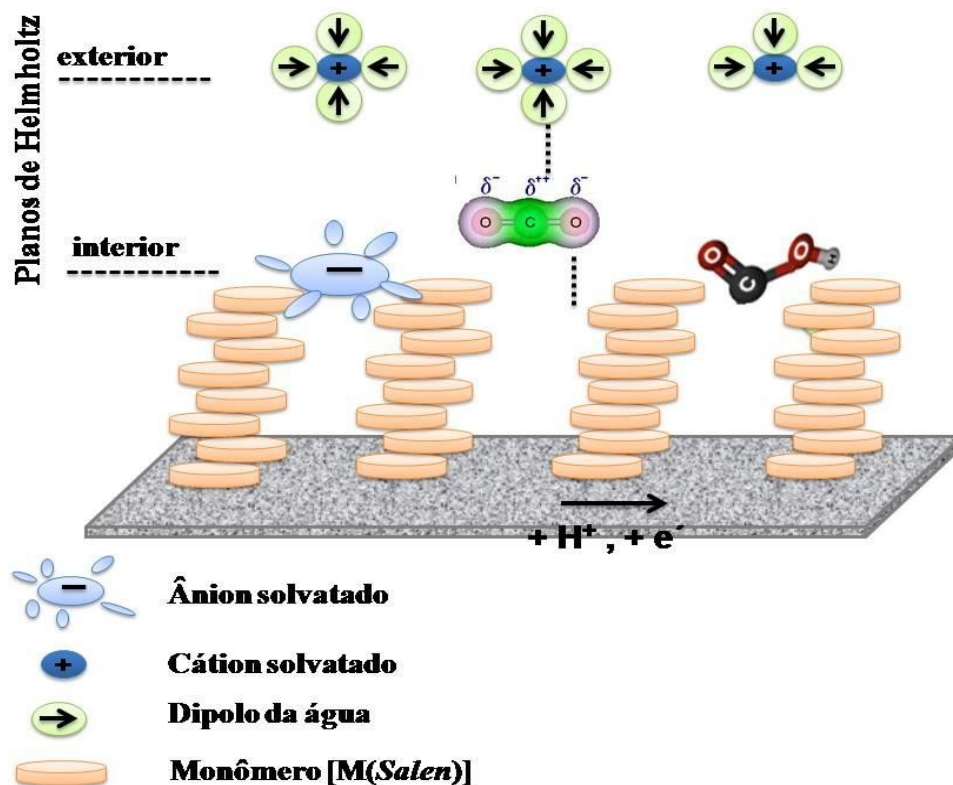
Fonte: Figura adaptada da referência 28.

O estudo de novos metalopolímeros conjugados é uma ferramenta atraente para a obtenção de materiais com características específicas para redução eletroquímica de CO₂. Uma estratégia é usar complexos que têm como pré-requisito locais redox ativos de coordenação em que a reação com dióxido carbono possa suceder adequadamente. Em comparação com seus homólogos de metais puros, os catalisadores modificados têm muitas vantagens, incluindo: o aumento da densidade de corrente devido a uma alta concentração locais ativos; capacidade de atingir a seletividade e alterar rotas de mecanismo de redução por inibição ou facilitação seletiva em reações moleculares entre os locais redox ativos do polímero; e a possibilidade de utilizar multicamadas.

A produção de formiato por redução eletroquímica de CO₂ em eletrodos metálicos tem sido relatada com ampla eficiência faradaica.²³ A Figura 2 ilustra um possível mecanismo de

redução, com entendimento de uma visão sobre o controle da seletividade do produto e requisitos do sobrepotencial para eletrocatalise.

Figura 2 - Atração do CO₂ pela dupla camada elétrica e proposta do mecanismo de formação do radical formiato.



Fonte: Autoria própria.

Apesar dos trabalhos iniciais terem sido realizados há várias décadas,²⁹ tópicos sobre a eletroquímica de CO₂ ainda possui lacunas na literatura atual,²⁴ que requer levantamento de estudos e dados recentes que em conjunto com os desafios da eletrorredução de CO₂ propõe novas tendências no desenvolvimento e otimizações da conversão de CO₂.^{1; 30} Dessa maneira a utilização de eletrodos quimicamente modificados diretamente com metalopolímeros são apresentados como novas e boas perspectivas.

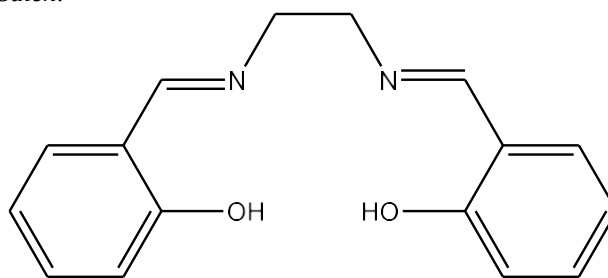
1.2 Metalopolímeros de complexos [M(Salen)]

A descoberta da condução eletrônica em poliacetileno (oxidado) dopado no final de 1970³¹ marcou o surgimento de uma nova classe de polímeros, comumente denominado polímeros condutores, que atualmente estão em destaque em diversas linhas de pesquisa, com

o objetivo de desenvolver projetos aplicados na produção de células solares, baterias, aparelhos eletrônicos, sensores, biossensores e eletrodos quimicamente modificados.³²

A reação de condensação entre um aldeído e uma amina foi descrita primeira vez por Hugo *Schiff* e o produto resultante conhecido por base de *Schiff*, que ao longo dos últimos anos vem sendo estudado em aplicações de catálise homogênea e heterogênea. Os corresponde do tipo *Salen*, designação de composto simples obtido a partir da condensação de dois equivalentes de salicilaldeído com um de etilenodiamina, são uma antiga classe de ligante na química de coordenação, simétricos, facilmente sintetizados e utilizados extensivamente por formar complexos com os principais grupos de íons metálicos, sendo capaz de estabilizar um mesmo metal em diferentes estados de oxidação, permitindo controlar a atividade dos metais em diversas reações catalíticas. A sua estrutura geral encontra-se esquematizada na Figura 3.³³

Figura 3 - Estrutura do ligante *Salen*.



Fonte: Autoria própria.

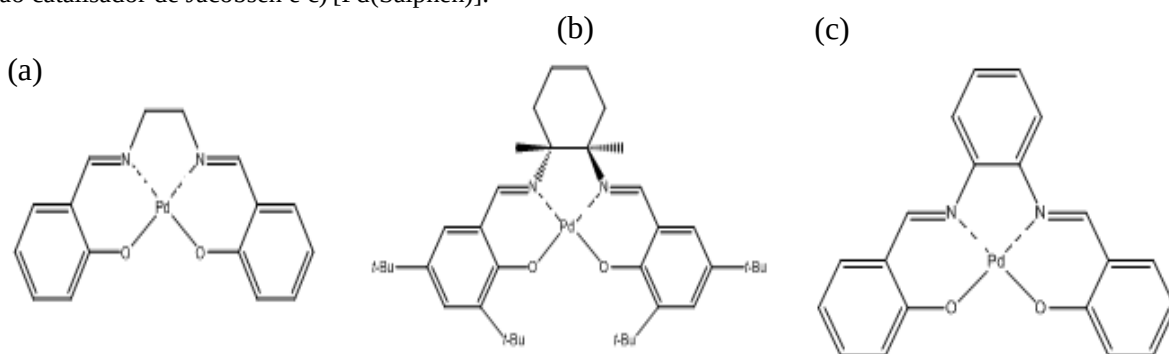
Na preparação dos complexos metálicos de *Salen*, o procedimento mais usual é preparar o ligante por condensação e só depois de isolados, proceder à reação de complexação com um precursor contendo o cátion metálico, na literatura^{2;33} podem ser encontradas algumas linhas práticas para a concessão, preparação e uso em processos catalíticos de diversos complexos [M(*Schiff*)].

Uma das potenciais aplicações de filmes de poli[M(*Salen*)] que tem vindo a ser objeto de investigação é a catálise, Dahm e colaboradores^{34; 35} estudaram as propriedades catalíticas de filmes eletrodepositados à superfície de eletrodos de carbono na redução de uma variedade de haloalcanos, como o iodoetano, 1,3-dibromopropano, 1,4-diiodobutano e 1,4-dibromobutano. Alguns filmes de poli[Co(*Salen*)] obtidos por eletropolimerização à superfície de eletrodos de carbono foram testados na redução de oxigênio em meio aquoso, em diferentes valores de pH, obtendo-se resultados promissores em meio neutro e básico.³⁶

Os trabalhos mais relevantes sobre as propriedades catalíticas destes complexos são atribuídos a Jacobsen e Katsuki^{37; 38} que pela primeira vez descreveram o uso de complexos *Salen* de manganês na catálise da oxidação assimétrica de alcenos proquirais, a oxidação de sulfuretos a sulfóxidos, hidroxilação assimétrica de alcanos, reações de aziridinação de alcenos e resolução de dienos racêmicos controlada cineticamente,^{39; 40; 41,42} a partir destes trabalhos a área dos catalisadores $[M(\text{Salen})]$ sofreu uma enorme expansão.^{37; 43}

No caso particular dos complexos metálicos com Pd, a capacidade de catalisar a hidrogenação de ligações olefínicas foi investigada para o complexo $[\text{Pd}(\text{Salen})]$ (Figura 4) e recentemente para o complexo análogo ao catalisador de Jacobsen (Figura 4-b), havendo sido sugerido que estes complexos ativam o hidrogênio molecular de modo semelhante à hidrogenase.⁴⁴

Figura 4 - Representação das estruturas químicas de complexos de Pd(II): a) $[\text{Pd}(\text{Salen})]$, b) complexo análogo ao catalisador de Jacobsen e c) $[\text{Pd}(\text{Salphen})]$.



Fonte: Autoria própria.

Em nosso grupo de pesquisa, tem-se estudado o comportamento eletroquímico e aplicação dos metalopolímeros de base de *Schiff*,^{45; 46; 47} um dos primeiros trabalhos foi o desenvolvimento do sensor eletroquímico para determinação de sulfito utilizando um eletrodo de platina modificado com filme nanoestruturado de poli $[\text{Cu}(\text{Salen})]$.⁴⁶ Recentemente, foi realizado uma descrição da formação supramolecular com o complexo binuclear de níquel(II)-Salofen por eletropolimerização,⁴⁷ em que estruturas poliméricas foram obtidas com a variação dos parâmetros eletroquímicos, que demonstrou o mecanismo de eletropolimerização do biSalofen semelhante ao observado para os metalopolímeros de *Salen*.

A inserção de metais de transição ao sistema π -conjugado do ligante podem gerar materiais híbridos, com a interação metal-ligante entre o orbital $d\pi$ dos centros metálicos e os orbitais π ou π^* do ligante⁴⁸ nos quais as propriedades do complexo podem ser somadas às propriedades da cadeia polimérica conjugada,^{49; 50} como resultado, a rede π pode atuar como

um canal de elétrons intramolecular, permitindo o rápido movimento de elétrons necessários para uma alta eficiência eletrocatalítica.

Eletrodos modificados com esses tipos de complexos consideram o uso da conjugação π como um meio de melhorar a transferência eletrônica do sistema, uma vez que o recobrimento com metalopolímero fornece uma rota alternativa para a transferência eletrônica entre a superfície condutora e os sítios catalíticos.^{49; 50}

1.3 Eletropolimerização de complexo metálico a base de *Schiff*

A eletropolimerização,^{47; 51; 52} consiste em delimitar uma faixa de potencial a qual contém o potencial de oxidação do monômero, numa determinada velocidade de varredura.⁵³ Esta técnica comumente empregada apresenta diversas vantagens como: deposição direta sobre a superfície dos substratos condutores facilitando posteriores caracterizações como medidas eletroquímicas tanto em meio aquoso quanto orgânico, necessidade de pequena quantidade do monômero, método usual simples e barato,⁵⁴ a reação acontece na ausência de catalisador, possibilita o acompanhamento e o controle de propriedades como a espessura durante o processo de crescimento do filme, que tem a morfologia, propriedades elétricas e mecânicas modificadas dependendo dos parâmetros fixados.

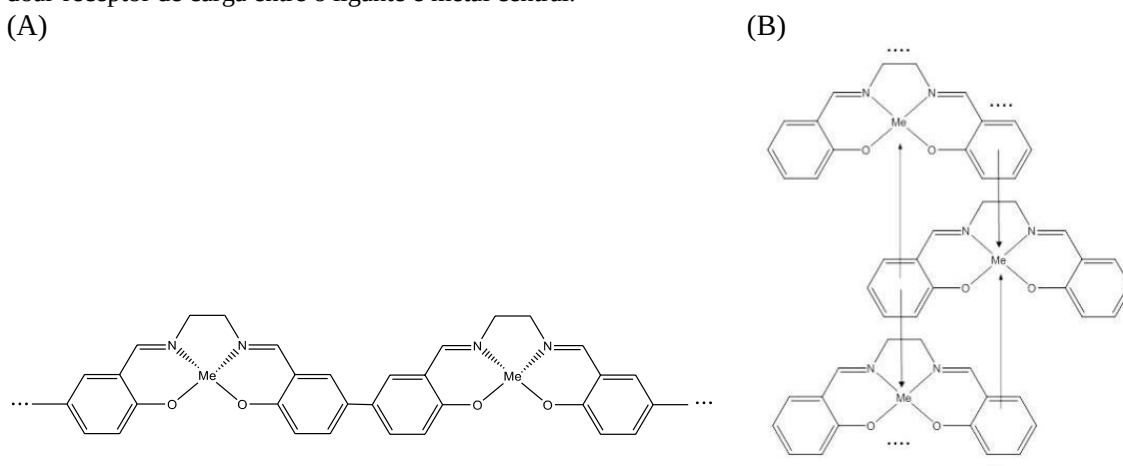
Um expressivo eixo da eletropolimerização tem-se centrado em estudo a partir de polímeros conjugados, essas macromoléculas são híbridas de polímeros orgânicos π -conjugados, as quais quando complexadas com metais de transição podem ser classificadas como metalopolímeros,^{51; 52} uma classe atraente e auspiciosa de materiais inovadores.

Existe na literatura duas discussões sobre o mecanismo de eletropolimerização esquematizados na Figura 5, modelo A na qual o polímero é formado por acoplamento C-C entre os anéis aromáticos do ligante,^{55; 56; 57} na qual o metal não participa do processo de transferência de carga e não altera seu estado de oxidação,^{58; 59} corroborada por Audebert *et al*^{60; 61} que conseguiram, removendo o cátion metálico e quebrando as ligações imina em meio ácido isolar o *bis*(salicilaldeído), assim a influência do centro metálico na condutividade era pouco afetada pela substituição dos cátions, levando-a propor que nestes sistemas poliméricos a carga se encontrava deslocalizada pelos ligantes, apesar de admitir que os centros metálicos oxidem parcialmente.^{62; 63}

Posteriormente, Vilas Boas e colaboradores^{34; 35; 64; 65} propuseram um mecanismo distinto, Modelo B “metal-centralizado” o polímero é formado através da interação doador-

receptor de carga entre o íon metálico e uma unidade π -conjugada do ligante (anel aromático) adjacente,^{64; 66; 67} em que a condutividade desses polímeros está relacionada com esta transferência eletrônica, esta equipe investigou filmes obtidos por eletropolimerização de diversos complexos *Salen* de Cu(II) diretamente em eletrodos de ITO e platina, recorrendo a um amplo leque de técnicas de caracterizações em que se inclui, técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperometria), espectroscopia eletrônica (*in situ*), SEM, FTIR (*in situ*), microbalança de cristal de quartzo sobre controle eletroquímico (EQCM), deflexão do feixe laser (PBD), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e elipsometria.

Figura 5 - Estrutura do metalopolímero. (A) Ligação C-C entre os grupos fenólicos do ligante e (B) Interação doar-receptor de carga entre o ligante e metal central.



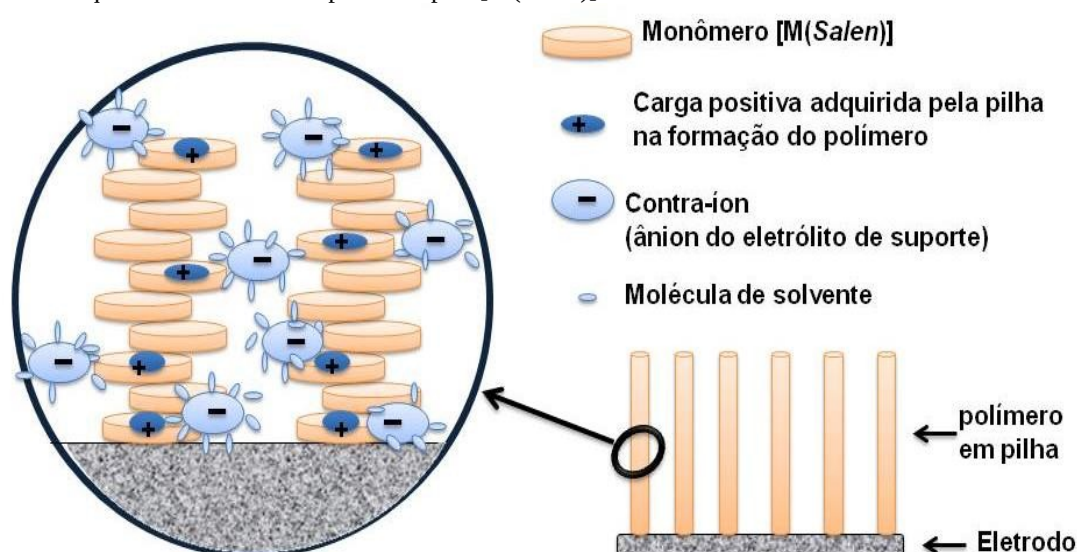
Fonte: Autoria própria.

No modelo B, inicialmente ocorre à formação do cátion radical, a partir da oxidação do monômero, este estágio é seguido por uma reação química rápida de acoplamento de dois cátions radicais com desprotonação e reconstituição do sistema aromático, para formar um dímero assistido pela presença de um contra íon, o dímero é, então, oxidado dando origem a um novo cátion radical, a reação de acoplamento de cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros que se formam continua até alcançar um grau de eletropolimerização alto o suficiente para que a solubilidade diminua e o polímero forme sobre o eletrodo. A estabilidade do cátion radical do monômero é o fator primordial para a obtenção de um polímero com elevado grau de conjugação, uma vez que, um cátion radical muito estável pode difundir da superfície do eletrodo originando oligômeros solúveis, ao passo que um cátion radical instável, muito reativo, pode originar inúmeras reações inespecíficas.

Nesse mecanismo estão envolvidos os orbitais moleculares $d\pi$ dos centros metálicos com os orbitais π dos anéis aromáticos dos monômeros adjacentes. Durante a oxidação do

centro metálico, um orbital d fica deficiente em elétrons, dessa forma, a estabilização do orbital ocorre pela interação com os elétrons deslocalizados do sistema π dos anéis aromáticos dos monômeros adjacentes, formando uma interação suficientemente forte e estável para manter a estrutura polimérica na forma de “coluna” (colunas ou fios moleculares), carregadas positivamente cujas cargas são estabilizadas devido à inserção de íons negativos do eletrólito suporte (contra-íons) nas cavidades dos polímeros, por consequência, os contra-íons podem favorecer uma estrutura do polímero mais ordenada e regular, tanto durante o processo de redução como no próximo processo de oxidação (Figura 6).⁶⁸

Figura 6 - Esquema de estrutura de polímero poli $[M(Salen)]$



Fonte: adaptado da referência 69.⁶⁹

2. OBJETIVOS E ESTRURA DO TRABALHO

O trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização de polímeros eletroativos baseados em complexos *Salen* com Pd(II) e Ni(II), para eletrorredução do CO_2 .

2.1 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização estrutural do ligante e complexos;
- Estudo da eletropolimerização dos complexos sobre eletrodo de platina pela técnica de voltametria cíclica variando os parâmetros: solvente, número de ciclos, velocidade de varredura e eletrólito de suporte;
- Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos recobertos em solução aquosa;
- Estudo da eletrorredução de CO_2 em eletrodos recobertos com metalopolímeros.

3. METODOLOGIA E EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais estão especificados de acordo com a Tabela 1. Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram de grau analítico, sendo utilizados como recebidos, sem qualquer tratamento prévio.

Tabela 1 - Especificações de reagentes e materiais utilizados na parte experimental.

Material/reagentes	Fórmula/sigla	Procedência	Pureza (%)
Acetato de níquel	$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2$	Sigma-Aldrich	98
Acetato de paládio	$\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$	Sigma-Aldrich	98
Acetonitrila	CH_3CN	Sigma-Aldrich	99,8
Bicarbonato de sódio	NaHCO_3	Vetec	99
Cloreto de potássio	KCl	Dinâmica	99
Cloreto de sódio	NaCl	Synth	98
Diclorometano	CH_2Cl_2	Sigma-Aldrich	99,9
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Merck	99,9
Etilenodiamina	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	Sigma-Aldrich	99,5
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{PF}_6)$	Sigma-Aldrich	98
Metanol	CH_3OH	Synth	99,5
Perclorato de sódio	NaClO_4	Vetec	99
Perclorato de tetrabutilamonio	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}(\text{ClO}_4)$	Sigma-Aldrich	99
Salicilaldeído	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	Sigma-Aldrich	98
Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$	Sigma-Aldrich	98

3.2 Soluções utilizadas nos estudos da eletropolimerização

Inicialmente, as eletropolimerizações foram realizados em ACN para os estudos da influência dos diversos eletrólitos de suporte a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, PTBA, TFBTBA e HFPTBA. Posteriormente em diferentes solventes, tais como: ACN, DMA, DMSO, DMF, THF e DCM.

As soluções para a eletropolimerização foram preparadas contendo 0,5 mmol L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ e 2,0 mmol L⁻¹ do monômero [Pd(*Salen*)].

3.3 Procedimento utilizado para o estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados

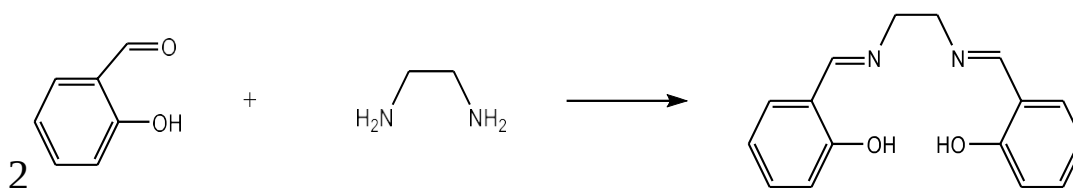
Na caracterização eletroquímica por voltametria cíclica dos filmes poli[Ni(*Salen*)] e poli[Pd(*Salen*)] usou-se o potenciostato e uma célula eletroquímica de três eletrodos, em que o eletrodo de trabalho estava recoberto com o filme polimérico. Após a deposição de cada filme e lavagem com água destilada, o eletrodo com o filme eletroativo foi imerso numa solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ de KCl, onde foram efetuadas varreduras de potenciais a diferentes velocidades, de 10 a 100 mV s⁻¹.

3.4 Síntese de ligante tipo *Salen* e dos respectivos complexos de paládio e níquel

3.4.1 Síntese do ligante tipo *Salen*

A síntese do ligante (*Salen*) foi efetuada por condensação entre os respectivos aldeídos e a diaminas, na proporção estequiométrica de 2:1, seguindo procedimentos descritos na literatura,^{70; 71} Figura 7.

Figura 7 – Síntese e estrutura da base de *Schiff* do tipo *Salen*



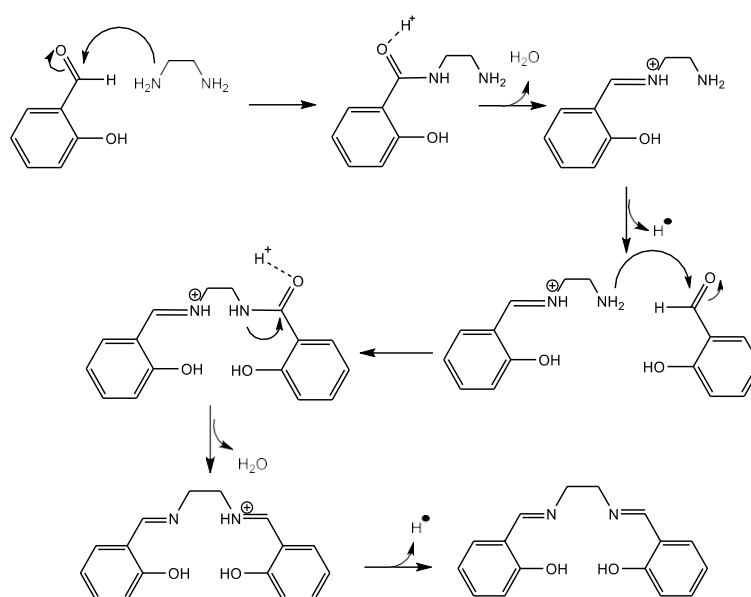
Fonte: Autoria própria.

O Salicilaldeído e a etilenodiamina utilizados na síntese do ligante foram obtidos comercialmente. Uma solução etanólica (50,0 mL) de aldeído salicílico (0,284 mol) foi adicionado lentamente gota a gota a uma solução etanólica (25,0 mL) de etilenodiamina (0,142 mol), foram colocados sob-refluxo por 4h numa temperatura por volta de 80°C (ponto de ebulição do etanol) e mantida em atmosfera de N₂ com agitação constante. Foi recolhido por filtração, lavado com etanol gelado, seco em dessecador por 24 h, posteriormente recristalizado em etanol a fim de obter maior pureza e levado para dessecador por mais 24 h,

o sólido obtido apresentava cor amarela brilhante, armazenado num recipiente hermeticamente fechado a temperatura ambiente com rendimento da síntese tipicamente entre 80 a 90%.

As sínteses mais comuns das bases de *Schiff* envolvem a adição nucleofílica de aminas em aldeídos ou cetonas sobre condições de refluxo, formando compostos com ligações imina. Assim, a síntese da base de *Schiff* do tipo *Salen* ocorre por um mecanismo de adição da etilenodiamina a salicilaldeído. A primeira etapa dessa reação ocorre através do ataque nucleofílico do nitrogênio da etilenodiamina ao átomo de carbono da carbonila do salicilaldeído, resultando em um intermediário instável.⁷² Após a eliminação do grupo hidroxila a ligação C=N é formada, como representado na Figura 08.

Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo de reação para a formação do *Salen*.



Fonte: Autoria própria.

A confirmação da formação do ligante foi realizada por FTIR e por espectroscopia na região do UV-vis.

3.4.2 Síntese do complexo N,N'-bis(salicilideno)etilenodiaminoniquel(II) [Ni(*Salen*)]

O complexo [Ni(*Salen*)] foi obtido pela reação entre a solução etanoica do ligante (6,4 mmol) de cor amarela e a solução etanoica do acetato de Ni(II) (6,4 mmol) de cor azul que foi adicionado lentamente gota a gota na proporção de 1:1 (mol/mol). A solução foi mantida em

refluxo por 4 horas sobre brando aquecimento (40°C) e agitação magnética constante. O complexo [Ni(*Salen*)] de coloração alaranjado foi filtrado, lavado com metanol anidro e seco em dessecador por 24 horas, posteriormente recristalizado em metanol para se obter maior pureza, o filtrado permaneceu em dessecador por 24h para secagem do solvente e armazenado num recipiente hermeticamente fechado a temperatura ambiente, o sólido permanecia com a cor alaranjado. (Rendimento 80%).

3.4.3 Síntese do complexo N,N'-bis(salicilideno)etilenodiaminopaládio(II) [Pd(*Salen*)]

O complexo sintetizado foi preparado com os mesmos procedimentos para [Ni(*Salen*)] alterando o acetato de níquel para de paládio(II) (6,4 mmol) em proporções estequiométricas 1:1, continua-se o procedimento mantendo a mistura reacional em refluxo cerca de 4 horas. O complexo foi filtrado e lavado com diclorometano gelado seco por 24h em dessecador e recristalizados. Tipicamente, o rendimento da síntese foi entre 75%. O complexo recristalizado foi seco a cerca de 25 °C, sob vácuo, durante aproximadamente 24 horas.

3.5 Caracterização do ligante tipo *Salen* e dos respectivos complexos de paládio e níquel por Espectroscopia na Região do Infravermelho e Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível

3.5.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica baseada na frequência com que as ligações químicas vibram quando submetidas à radiação eletromagnética. A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior interesse para a química orgânica está situada entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹.⁷³

A técnica foi utilizada para obter informações sobre a presença de grupamentos químicos na estrutura dos compostos. Comparando-se os espectros é possível evidenciar mudanças nos perfis dos modos vibracionais e relacioná-las à quebra e à formação de ligações. O espectro do pó do ligante e dos complexos, foram obtidos a partir de pastilha de KBr, na qual, foram feitas a partir da diluição de uma pequena quantidade da amostra (ligante e complexos) no momento de sua preparação.

As medidas de Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas de KBr, sendo as medidas feitas no intervalo espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 scans. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP– Presidente Prudente.

3.5.2 Espectroscopia de ultravioleta na região do visível (UV-viv)

A espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) envolve a espectroscopia de fótons. Ela utiliza luz na faixa do visível e do ultravioleta (UV), nessas faixas de energia, as moléculas sofrem transições eletrônicas. A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível depende da estrutura da molécula, sendo muito aplicada a sistemas conjugados.⁷³

As medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para o ligante e complexos foram realizadas no espectrofotômetro da marca PerkinElmer modelo Lambda 25, feixe duplo. Para a obtenção dos espectros, as amostras foram dissolvidas no solvente orgânico acetonitrila devido sua maior solubilidade e melhor definição dos espectros e concentração de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, as medidas foram realizadas utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, usando o solvente sem o analito na cubeta de referência e com o intervalo espectral utilizado de 200 nm a 900 nm. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

3.5.3 Microscopia de Força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica permite produzir com perspectiva 3D em alta resolução imagens de superfícies. As análises por microscopia de força atômica foram obtidas operando o microscópio de força atômica, da marca Nanosurf, modelo easyScan 2. Este microscópio está instalado no Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia.

3.6 Limpeza do eletrodo

O eletrodo de trabalho foi previamente polido seguindo cinco importantes etapas: 1) O eletrodo foi imerso em solução de detergente Micro-90® por 30 minutos ou solução de KMnO_4 depois $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, para remoção de materiais contaminante, em seguida lavado com água destilada em abundância; 2) A superfície do eletrodo foi cuidadosamente colocada em solução “piranha” por alguns segundos (~ 3 segundos), enxaguando rapidamente com água destilada em abundância. Processo realizado repetidas vezes. 3) Em seguida o eletrodo é polido com auxílio de solução de alumina $0,05\ \mu\text{m}$ e lavado com água destilada em abundância; 4) A limpeza final foi realizada por voltametria cíclica aplicando 50 ciclos de potenciais a $25\ \text{mV s}^{-1}$ utilizando solução de $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,1\ \text{mol L}^{-1}$ com intervalo de potencial de $-0,5\ \text{V}$ a $1,5\ \text{V}$ vs. ECS e 5) um fino polimento em algodão umedecido em etanol ou acetona.⁷

3.7 Eletropolimerização

Para eletropolimerização foi utilizada uma célula eletroquímica convencional, com volume total cerca de $25,0\ \text{mL}$. Os filmes poliméricos foram obtidos por voltametria cíclica através de varreduras de potenciais sobre substrato condutor, imerso em diferentes soluções com diferentes solventes orgânicos, acetona, acetonitrila (ACN), clorofórmio, diclorometano (DCM), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA) e tetrahidrofurano (THF), contendo $2,0\ \text{mmol L}^{-1}$ dos respectivos complexos, foram estudados os diferentes de eletrólito de suporte na concentração $0,1\ \text{mol L}^{-1}$, perclorato de tetrabutilamônio (PTBA), tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TFBTBA) e hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (HFPTBA).

Todas as soluções de trabalho utilizadas no procedimento de eletropolimerização e para as caracterizações foram preparadas imediatamente antes de cada procedimento, e desaerada borbulhando N_2 por cerca de 40 minutos antes do uso, para eliminação do oxigênio eletroativo. Para preparo das soluções aquosas, foi utilizada água ultra purificada em sistema Millipore Milli-Q com resistividade $\geq 19\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$.

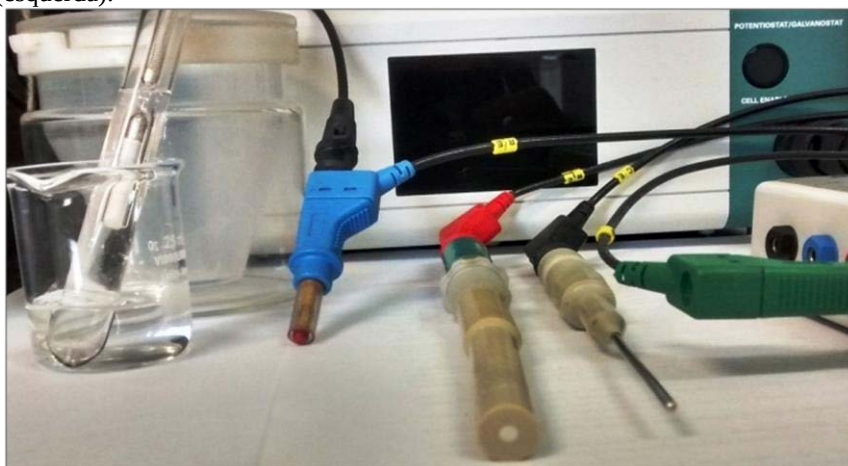
Foram otimizados os parâmetros de eletropolimerização para $[\text{Pd}(\text{Salen})]$ variando o intervalo de potencial, os diferentes solventes orgânicos, a concentração do monômero, foi testado o efeito do número de ciclos variando de 2 a 30 e a velocidade de varredura entre 10 e $100\ \text{mV}^{-1}\ \text{s}^{-1}$. Para $[\text{Ni}(\text{Salen})]$ os parâmetros já foram otimizados por outro trabalho do grupo de pesquisa⁴⁶ estabelecendo como parâmetros ótimos 6 ciclos de potencial, velocidade de

varredura de 100 mV s^{-1} , na faixa de potencial de 0,0 a 1,40 V em ACN. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente ($25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.8 Caracterização eletroquímica dos eletrodos recobertos com os metalopolímeros derivados dos complexos do tipo *Salen* por voltametria cíclica

As caracterizações foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (Figura 9), utilizando fio de platina como eletrodo auxiliar (direita), eletrodo de calomelano saturado (ECS) imerso em solução de KCl 3 mol L^{-1} como eletrodo de referência (esquerda) e eletrodo de platina ($0,071 \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho conectado a base (centro), conectados a um potenciostato/galvanostato μ -autolab tipo III (Metrohm/Pensalab) controlado por um microcomputador.

Figura 9 - Eletrodo de platina conectado à base (centro), eletrodo auxiliar de platina (direita) e eletrodo de referência ECS (esquerda).



Fonte: Autoria própria.

Os eletrodos recobertos com os metalopolímeros foram submetidos à varredura cíclica de potenciais contendo um eletrólito de suporte em meio aquoso e orgânico. Foram definidos parâmetros eletroquímicos tais como potenciais de oxirredução e reversibilidade. O estudo da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta eletroquímica foi empregado para estudar o mecanismo de transferência eletrônica e determinou-se a concentração de espécie eletroativa, Γ , na superfície do eletrodo.

3.9 Redução eletrocatalítica de CO₂ em eletrodos recobertos com metalopolímero

Depois de definidos os parâmetros e as características eletroquímicas dos eletrodos recobertos, foram realizados ensaios para estudar atividade eletrocatalítica do poli[M(*Salen*)] em relação à redução de CO₂ com a avaliação dos diferentes eletrólitos. Todos os ensaios de redução eletrocatalítica foram realizados na célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Em solução aquosa os eletrólitos usados foram KHCO₃ e KCl. Para o efeito do pH sobre foram realizada em solução de tampão fosfato em um intervalo de pH de 2,0 a 8,0.

Ambas soluções foram saturada com CO₂ e acompanhada por voltametria cíclica, em que o desempenho dos eletrocatalisadores foi avaliado em função da passagem de corrente através da área específica do metalopolímero. Tendo sido usados os intervalos de potenciais que se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 - Intervalo de potenciais V vs ECS em solução aquosa para ambos complexos.

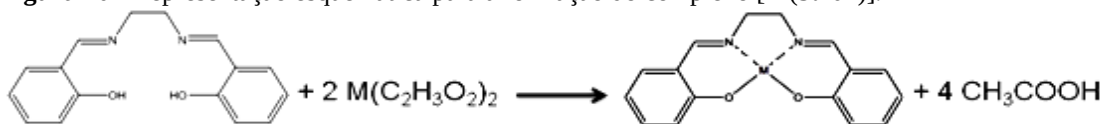
Aquoso	Com O ₂	[0,00 - 0,80] V vs ECS
		[-0,40 - 0,60] V vs ECS
		[-0,60 - 0,20] V vs ECS
		[-0,95 - 0,00] V vs ECS
	Com N ₂	[-0,60 -0,20] V vs ECS
		[-0,95 - 0,00] V vs ECS
	Com CO ₂	[-0,95 - 0,00] V vs ECS

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese dos Complexos [Ni(*Salen*)] e [Pd(*Salen*)]

Após a formação do ligante *Salen*, a formação dos complexos [Ni(*Salen*)] e [Pd(*Salen*)] foram realizadas pela reação de simples troca entre o ligante e o acetato do metal(II) em meio etanólico. A formação do complexo metálico se baseia na complexação do cátion metálico ao centro ligante N₂O₂, onde o íon M²⁺ forma ligações simples com os oxigênios do grupo fenólico e ligações de coordenação com os grupos iminas, presentes na estrutura do ligante *Salen*, como representado na Figura10.

Figura 10 - Representação esquemática para a formação do complexo [M(Salen)].



Fonte: Autoria própria.

A confirmação da complexação foi realizada por FTIR e espectroscopia na região do UV-Vis. No entanto, durante o processo de complexação, a mudança de coloração do monômero de amarelo para alaranjado no caso do níquel e um aspecto mais fosco para paládio pode ser um indício da coordenação do cátion metálico ao centro ligante N_2O_2 do *Salen*, pois a coordenação modifica a energia de transição eletrônica do grupo cromóforo e consequentemente uma mudança na coloração no espectro visível. A síntese do ligante e dos respectivos complexos foi confirmada através de caracterizações por espectroscopia vibracional de infravermelho e espectroscopia eletrônica de UV-Vis. Com o intuito de estabelecer correlações entre as propriedades exibidas pelos complexos com as variações estruturais introduzidas nos ligantes, ambos foram caracterizados pela técnica voltametria cíclica.

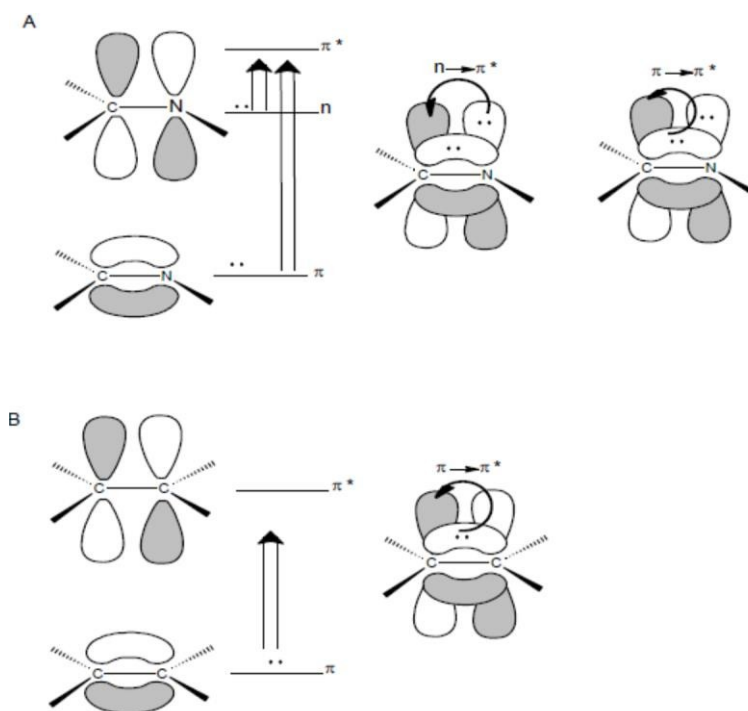
4.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

Os espectros eletrônicos do ligante e dos complexos foram obtidos com melhor definição de bandas em solução de acetonitrila, foi escolhido tal solvente pelo fato deste ser eficiente na solubilização do complexo e ligante, também de baixa volatilidade, entretanto outros solventes foram testados, como diclorometano em que se teve boa solubilidade e os espectros definidos porem sua desvantagem é ser muito volátil, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida e clorofórmio foram utilizados, porem os espectros não apresentaram boa definição ou solubilidade satisfatória. Os espectros de absorção foram realizados na região de 200 a 700 nm, com concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Em espectros eletrônicos de compostos que contém elétrons não ligantes em átomos de oxigênio e nitrogênio, que é o caso das amostras em estudo, observam-se as transições $n \rightarrow \pi^*$. As transições para orbitais antiligantes π^* estão associadas somente a centros insaturados nas moléculas, requerem energias menores e aparecem em comprimentos de onda maiores, para os três casos relatados neste trabalho, absorções observadas são atribuídas às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, que são transições possíveis de serem observadas na região espectral de estudo (200-700 nm), onde bandas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ ocorrem

com cerca de 50% da intensidade das transições $\pi \rightarrow \pi^*$. A Figura 11 ilustra esquematicamente as possíveis transições observadas para os ligantes e complexos sintetizados.

Figura 11 - Representação esquemática das transições eletrônicas do tipo A) transição eletrônica de um elétron do par isolado do nitrogênio presente no grupo cromóforo (C=N) para um orbital antiligante da imina ($n \rightarrow \pi^*$), transição eletrônica dos elétrons dos orbitais π do grupo C=N para um orbital π^* do anel aromático ($\pi \rightarrow \pi^*$) e B) transição eletrônica dos elétrons dos orbitais π do sistema π -conjugado para um orbital π^* do anel aromático ($\pi \rightarrow \pi^*$).

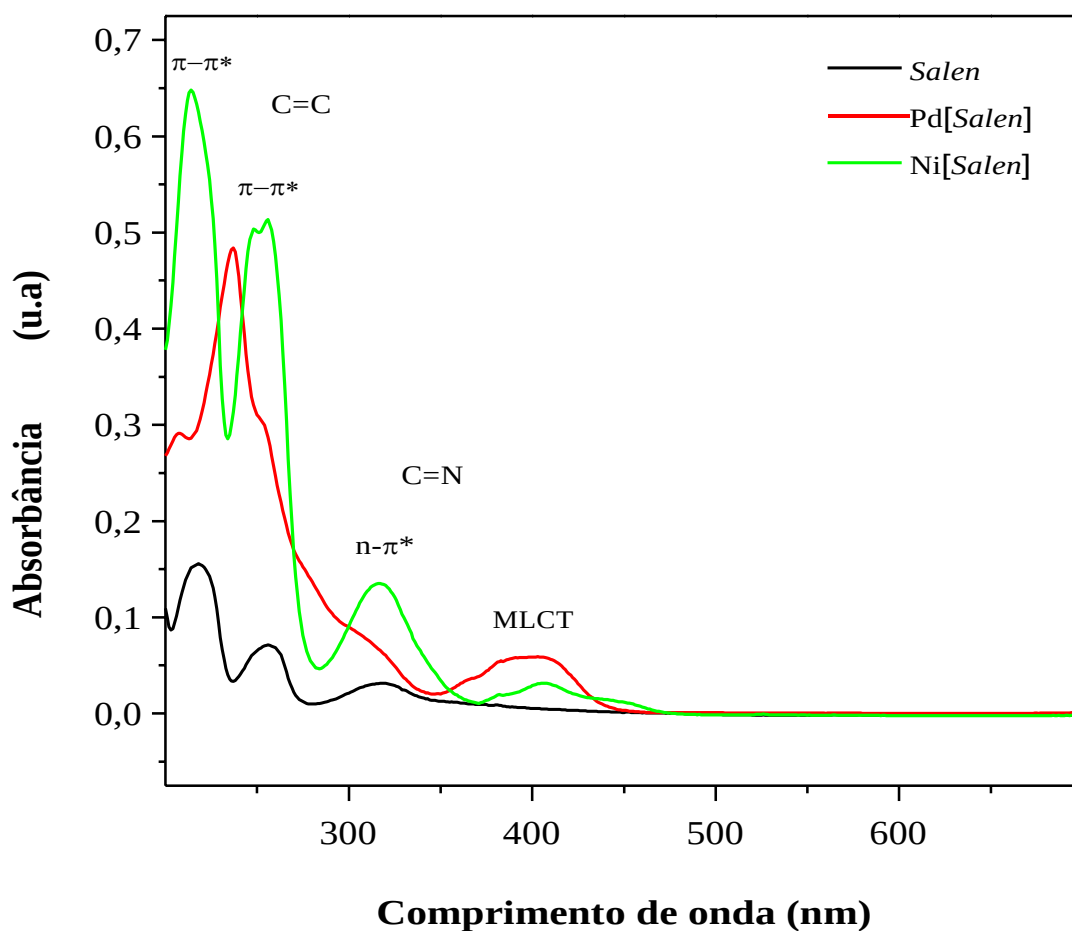


Os ligantes do tipo base de *Schiff* apresentam em sua estrutura heteroátomos como oxigênio e nitrogênio que possuem elétrons não ligantes além dos elétrons σ e π . A transição $n \rightarrow \sigma^*$ necessita de menor energia que a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ⁷⁴ e as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes aos grupos cromóforos C=N, C=C, são registradas na literatura na região entre 195–280 nm, indicando transições completamente permitidas pelas regras de seleção de Laporte e spin.

Os dados espectroscópicos de UV-vis para o ligante e complexos tipicamente quadrados planares [Ni(*Salen*)] e [Pd(*Salen*)] apresentados na Figura 12, mostram bandas em 315 nm e 318 nm de pouca intensidade são atribuídas às transições $n \rightarrow \pi^*$ de um elétron do par isolado do átomo de nitrogênio do grupo cromóforo (C=N) para um orbital antiligante do grupo imina.^{75; 76; 77} As bandas observadas entre 200 nm e 250 nm de alta intensidade são atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo para um orbital-antiligante do anel aromático, elétrons provenientes de um orbital π para um orbital molecular π^* característico dos sistemas π -conjugado dos anéis aromáticos.^{73; 76} Novas banda em 406 nm e 396 nm foram observada nos espectros de absorção dos complexos, sendo atribuída à transição L-M π^* -

$Salen \rightarrow d\pi^*(M^{II})$.⁷⁸ As bandas referentes às transferências de carga do ligante para o metal (TCLM) ou do metal para o ligante (TCML) aparecem na região de 320–450 nm, elas se caracterizam por intensas absorções na região do UV próximo e visível e também são permitidas pelas regras de seleção.⁷⁹ Estas sofrem deslocamentos devido à presença do íon metálico, indicando o grupo coordenante. Como pode ser observado no espectro de absorção, as bandas próprias do ligante aparecem na região do ultravioleta entre 200 e 310 nm que são atribuídas as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ e a banda de transferência de carga Ligante-Metal aparece a partir de 360 nm, com máximo em 400 nm para o complexo $[Ni(Salen)]$ e 380 nm para $[Pd(Salen)]$.

Figura 12 -Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos para $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante *Salen* e para os complexos $[Ni(Salen)]$ e $[Pd(Salen)]$, dissolvidos em acetonitrila.



Em geral, ligantes a base de *Schiff* quando complexados com metais de transição apresentam deslocamento das bandas de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ para uma região de menor

comprimento de onda, devido à presença da ligação σ da coordenação do cátion metálico ao ligante. Dessa forma, os deslocamentos observados nos complexos (Figura 12) podem ser atribuídos à complexação dos cátions metálico Ni^{2+} e Pd^{2+} ao centro coordenante N_2O_2 do ligante *Salen*. Os valores das bandas de absorção e suas respectivas atribuições foram listados na Tabela 3. Para complexos metálico-*Schiff* do tipo *Salen*, bandas em regiões superiores a 350 nm podem ser observadas, devido à existência da transferência eletrônica Ligante-Metal (LM) entre os orbitais d-d do metal.^{76; 77; 80}

Tabela 3 - Atribuição das bandas de absorção observadas nos espectro referente ao ligante precursor *Salen* e aos complexos $[\text{Ni}(\text{Salen})]$ e $[\text{Pd}(\text{Salen})]$ em ACN.

<i>Salen</i>		$[\text{Ni}(\text{Salen})]$		$[\text{Pd}(\text{Salen})]$		
Absorbância (λ máx: nm)	Atribuição	Absorbância (λ máx: nm)	Atribuição	Absorbância (λ máx: nm)	Atribuição	Ligação
218	$\pi \rightarrow \pi^*$	214	$\pi \rightarrow \pi^*$	206	$\pi \rightarrow \pi^*$	(C=C)
256	$\pi \rightarrow \pi^*$	254	$\pi \rightarrow \pi^*$	236	$\pi \rightarrow \pi^*$	(C=N)
318	$n \rightarrow \pi^*$	316	$n \rightarrow \pi^*$	316	$n \rightarrow \pi^*$	(C=N)
		406	$\pi \rightarrow d$	396	$\pi \rightarrow d$	(N-M-O)

4.3 Caracterização por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Para os ligantes e respectivos complexos sintetizados foram adquiridos espectros na região do infravermelho para confirmação estrutural, através da presença de grupamentos químicos na estrutura dos compostos, quando comparado os espectros é possível evidenciar mudanças nos perfis dos modos vibracionais e relacioná-las à quebra e à formação de ligações. As frequências de vibração dos espectros apresentados na Figura13, foram obtidos através da análise em pastilhas de KBr na proporção de 1:100 (Amostra:KBr), utilizando um intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

Em geral, os espectros de FTIR do ligante e complexos são analisados considerando que grupos funcionais específicos estão associadas frequências típicas de vibração. Neste contexto, os espectros, apresentam tipicamente banda com uma frequência de aproximadamente 1640 cm^{-1} que é atribuída à vibração de alongamento da ligação C=N para *Salen*, 1635 cm^{-1} $[\text{Ni}(\text{Salen})]$ e 1630 cm^{-1} $[\text{Pd}(\text{Salen})]$. Quando comparado os espectros dos ligantes, com dos respectivos complexos metálicos, apresentam o mesmo tipo de bandas vibracionais, com a exceção das bandas relativas ao alongamento da ligação O-H. No entanto,

a maioria das bandas vibracionais apresentam deslocamentos, em particular, a banda associada ao alongamento da ligação C=N que desloca-se para energias mais baixas em consequência da formação da ligação M–O. As frequências da vibração $\nu(\text{C}=\text{N})$ para o ligante livre encontra-se $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$, sendo deslocadas 5 a 10 cm^{-1} para valores mais baixos após a complexação (entre 1635 e 1630 cm^{-1}). Estiramentos do tipo $>\text{C}-\text{OH}_{\text{fenólico}}$ (1362 cm^{-1} – 1023 cm^{-1}), $\text{O}-\text{H}_{\text{fenólico}}$ (2935 cm^{-1} – 2860 cm^{-1}) e $\text{C}=\text{C}$ (1445 cm^{-1} – 1479 cm^{-1}) conjugados também foram observados nos espectros, as quais são características do ligante *Schiff* e do tipo *Salen*.^{75; 76} Para os complexos sintetizados, confirma-se com a atribuição da banda na região do espectro de $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ associados aos modos denominados pela vibração dominados pelo alongamento da ligação $\nu(\text{C}=\text{N})$ e deformação dos ângulos de ligação.

Os valores das principais bandas vibracionais e as respectivas atribuições estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Atribuição das principais bandas vibracionais observadas nos espectros vibracionais referente ao ligante precursor *Salen* e os respectivos complexos.

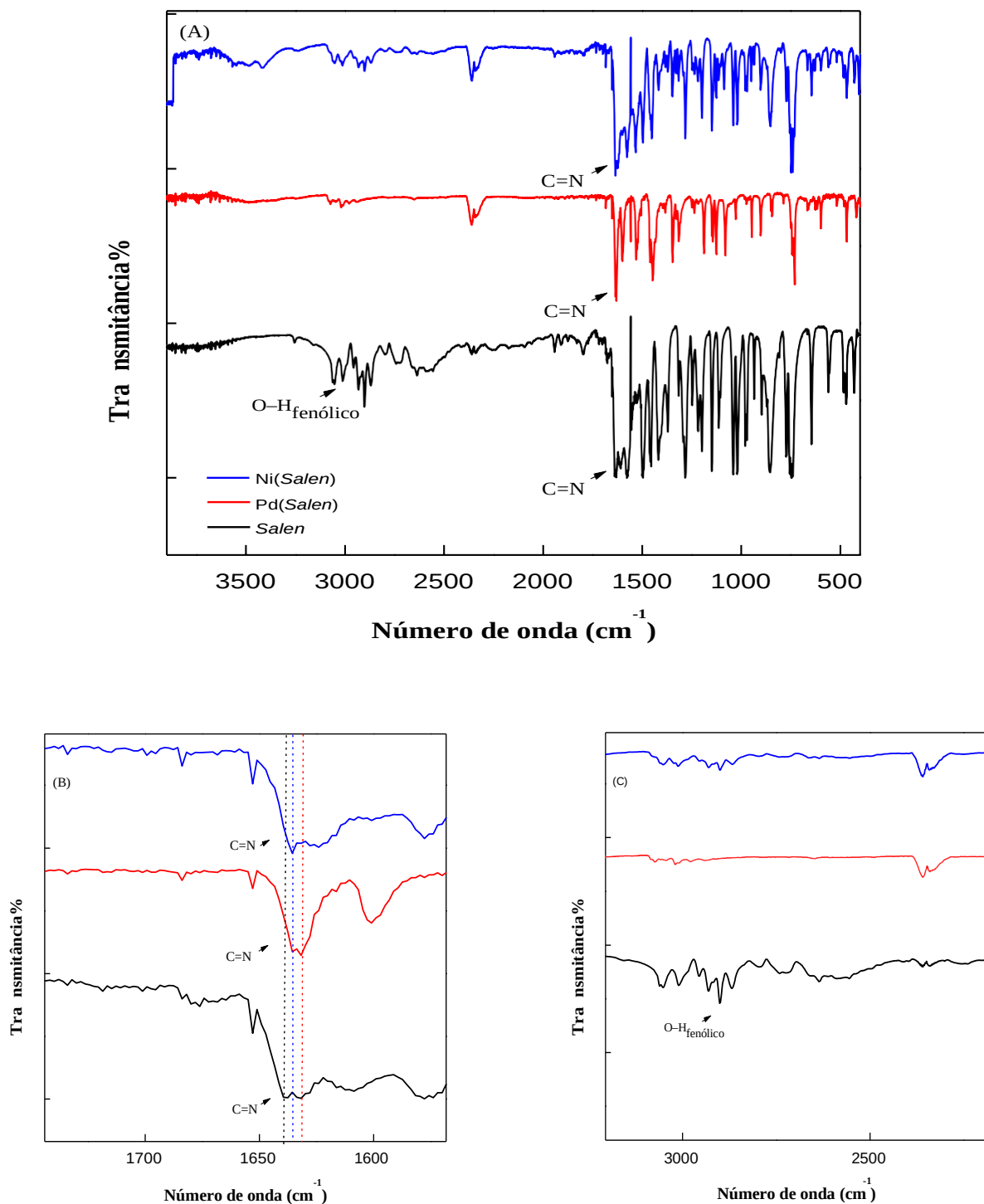
<i>Salen</i> ^{75; 76; 80}		[Ni(<i>Salen</i>)] ^{73; 81; 82}		[Pd(<i>Salen</i>)] ⁷³	
Banda(cm^{-1})	Atribuição	Band a (cm^{-1})	Atribuição	Banda (cm^{-1})	Atribuição
1640	$\nu\text{C}=\text{N}$	1635	$\nu\text{C}=\text{N}$	1630	$\nu\text{C}=\text{N}$
1487	$\nu\text{C}=\text{C}$	1478	$\nu\text{C}=\text{C}$	1451	$\nu\text{C}=\text{C}$
~ 2935 - 2860	$\nu\text{OH}_{\text{fenólico}}$	640-460	$\nu\text{Ni}-\text{O}$	765	$\nu\text{Pd}-\text{O}$
1333-1010	$>\text{C}-\text{O}$	1040- 1304	$>\text{C}-\text{O}$	1020	$>\text{C}-\text{O}$
969-751	$\delta\text{C}-\text{H}$	935-900	$\delta\text{C}-\text{H}$	949-904	$\delta\text{C}-\text{H}$
1287	$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{O})$	1270	$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{O})$	1262	$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{O})$

A base de *Schiff* teve sua presença confirmada pelo aparecimento da vibração de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ localizada em 1640 cm^{-1} (Figura 13) que foi deslocada para 1630 cm^{-1} na coordenação com paládio e 1635 cm^{-1} com níquel. A coordenação do *Salen* com os metais traz mudanças, nas vibrações do esqueleto do anel, diminuindo a resolução dos dubletes característicos dos estiramentos $\text{C}=\text{C}$ do anel. A diminuição da intensidade da banda observada em 1362 - 1023 cm^{-1} atribuída ao estiramento $>\text{C}-\text{OH}_{\text{fenólico}}$ e 2935 - 2860 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{O}-\text{H}_{\text{fenólico}}$, ocorrem devido à coordenação dos cátions metálicos Ni^{2+} e Pd^{2+} ao átomo de oxigênio presente no ligante *Salen*, também foi observada a diminuição da intensidade da banda atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{N}$, também relacionado com a coordenação ao cátion metálico.

Quando comparados os valores das principais bandas vibracionais em ambos os espectros, pequenos deslocamentos podem ser observados, estes são atribuídos à coordenação dos cátions metálicos ao centro de coordenação N_2O_2 do ligante *Salen*.^{82; 83} Os valores das principais bandas de absorção e as respectivas atribuições estão listados na Tabela 4, além do deslocamento de ligações que podem ser melhor observado na Figura 13 ampliada nos espectros apresentados a seguir.

As atribuições das bandas do ligante *Salen* foram realizadas considerando-se as atribuições já existentes na literatura para espécies com ligações similares.⁷³

Figura 13 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV referente (A) ligante *Salen* e complexos metálicos (B) região ampliada da ligação C=N (C) região ampliada da ligação O-H_{fenólico}. Obtidos em um intervalo espectral de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.



As deformações axiais das ligações C-O nos complexos também estão deslocadas para frequências mais baixas e apresentam suas intensidades de absorção diminuídas quando

comparado ao ligante. Este fato pode estar diretamente relacionado com a maior rigidez adquirida pela estrutura do ligante em função do efeito de complexação com os íons metálicos, essas mudanças sugerem, também, a ligação através dos átomos de oxigênio do grupo fenol. As principais vibrações do *Salen* deslocam-se nos complexos, isto está associado com uma possível mudança nas forças de ligação devido ao efeito de complexação com os metais, e por conta disso, os complexos apresentam um deslocamento de todos os modos vibracionais.

4.4 Estudos eletroquímicos do processo de eletropolimerização de metalopolímeros [Ni(*Salen*)]

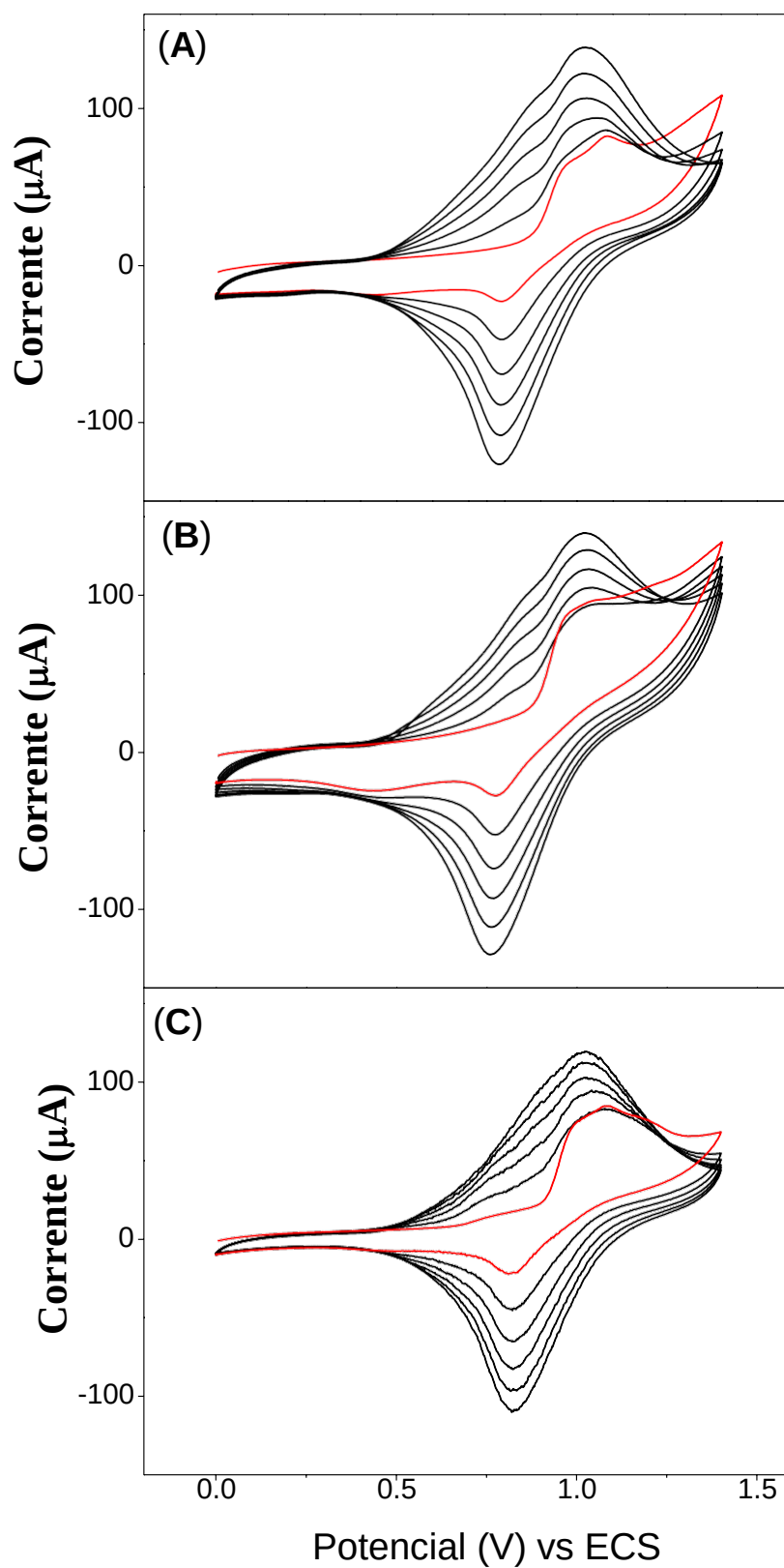
4.4.1 Eletropolimerização

Os complexos sintetizados foram estudados por voltametria cíclica nas condições já descritas mais detalhadamente. O solvente ACN utilizado em todas as medidas de eletropolimerização por ter se destacado entre os solventes orgânicos, no quesito de melhor solubilidade do monômero e por sua menor volatilidade, as demais condições escolhidas para a etapa de eletropolimerização foram baseadas em procedimentos da literatura de complexos a base de *Schiff*.^{45; 64; 66; 84; 85}

Durante a etapa de eletropolimerização em ACN uma diminuição dos valores de corrente de pico anódico em torno de 1,20V vs. ECS foi observado (Figura 14). A diminuição dos valores de corrente pode ser associada com o consumo do cátion radical formado e subsequente formação do filme polimérico condutor. Esse perfil de eletropolimerização é característico de filmes poliméricos anodicamente formados, cujo comportamento também foi observado em filmes poliméricos de diferentes complexos metálicos de *Salen*.^{45; 85}

Nos voltamogramas cíclico para o processo de eletropolimerização referentes aos sucessivos ciclos de potencial do complexo [Ni(*Salen*)] (Figura 14), o eletrodo modificado apresentou um pico anódico com seu respectivo pico catódico, no estudo das soluções contendo os diferentes eletrólitos de suporte. Esses processos são atribuídos aos pares redox de Ni (II)/Ni (III) ($E_{pa} \approx 1,00$ V) e Ni (III)/Ni (II) ($E_{pc} \approx 0,80$ V), com incremento de corrente anódica e catódica, sendo atribuído respectivamente, à formação dos cátions radicais e a redução do Ni (III) à Ni (II) presente no filme polimérico inicialmente formado.^{55; 85}

Figura 14 - Voltamograma cíclico para a eletropolimerização de 2mmol L^{-1} $[\text{Ni}(\text{Salen})]$ com $0,1\text{mol L}^{-1}$ dos diferentes eletrólitos de suporte em CH_3CN , usando eletrodo de platina (área de $0,071\text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho, com velocidade de varredura de 100mV s^{-1} e 6 ciclos de varredura, sendo (A) HFPTBA, (B) PTBA e (C) TFBTBA.

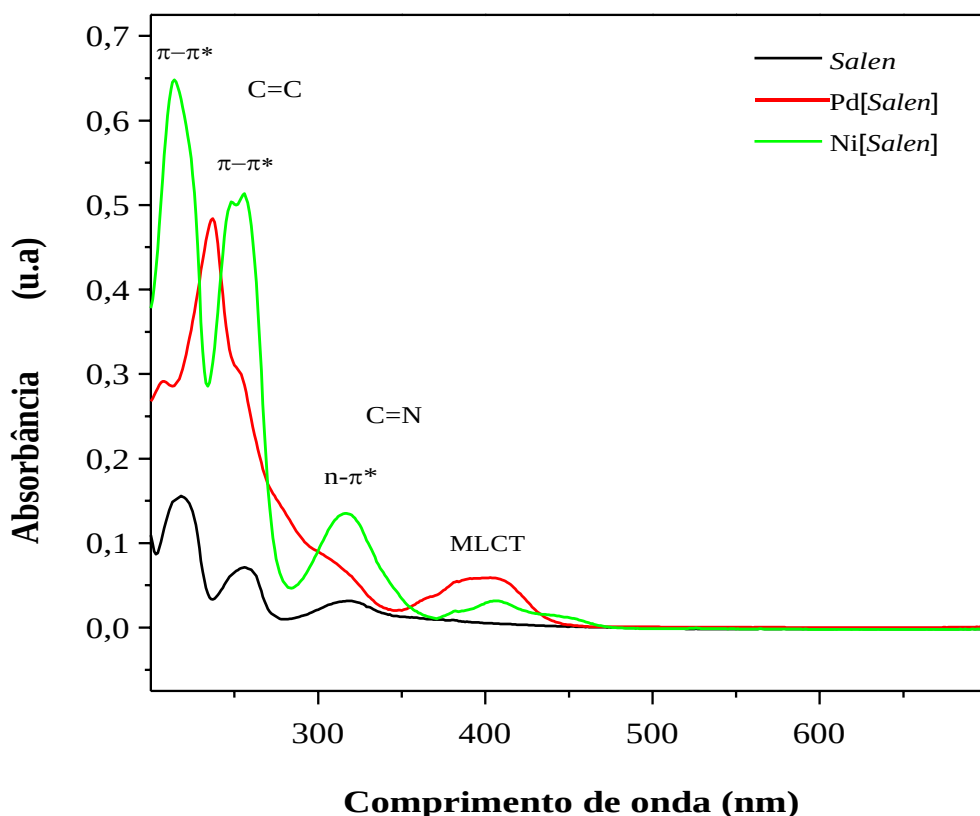


De um modo geral, durante os sucessivos ciclos de varredura de potencial é possível observar um incremento da intensidade de corrente, indicando uma progressiva acumulação de material eletroativo à superfície do eletrodo de trabalho. Este fato é confirmado pela presença de um produto amarelo na superfície do eletrodo que não se dissolve durante o processo anódico e pela diferença da magnitude de corrente entre os ciclos de potenciais podem ser atribuída ao aumento do filme polimérico na superfície condutora.^{45; 55; 85}

4.4.2 Estudo do efeito de ânion em etapa de eletropolimerização no comportamento eletroquímico de poli[Ni(*Salen*)] em meio aquoso

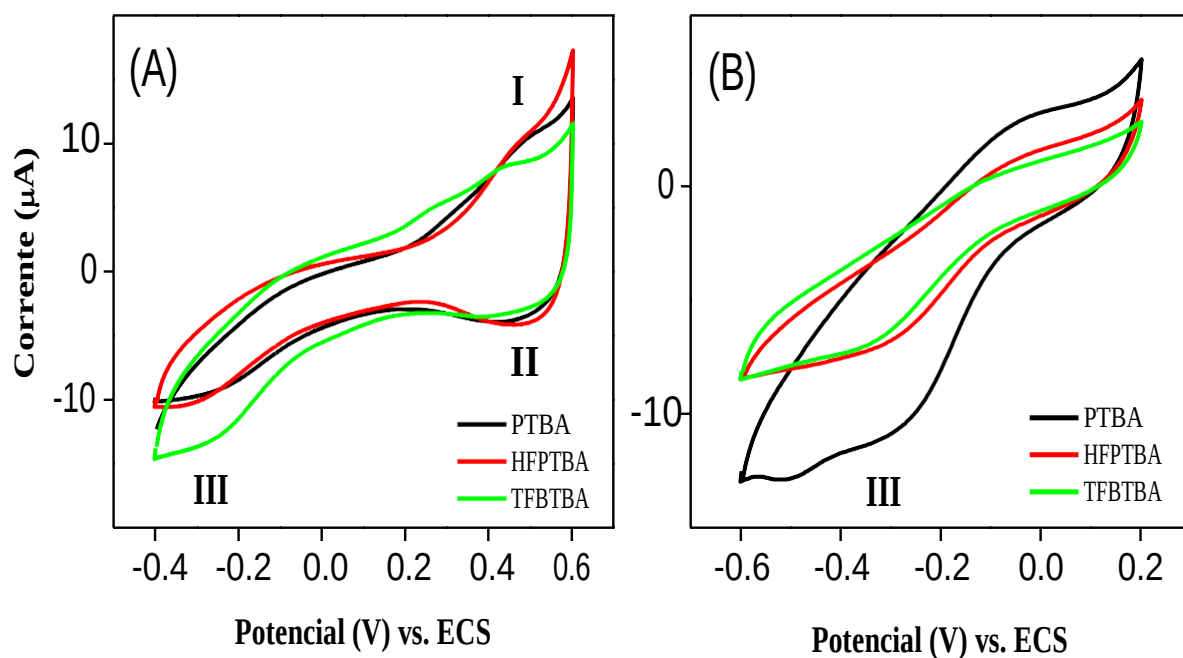
Tang *et al*⁸⁶ descreve a importância dos ânions presentes no eletrólito suporte, essa classificação está relacionada com os diferentes mecanismos de nucleação para a formação do filme polimérico, conforme descritos por Córdova *et al*.⁸⁷ A Figura 15 mostra o VC referente ao primeiro ciclo de varredura do [Ni(*Salen*)] em solução com os diferentes eletrólitos de suporte.

Figura 15– Último ciclo de potencial dos voltamogramas em solução 2,0 mmol L⁻¹ de [Ni(*Salen*)] sobre eletrodo de platina, com os diferentes eletrólito de suporte em concentração 0,1 mol L⁻¹: HFPTBA, TFBTBA e PTBA; em 100 mV s⁻¹.



Nesse primeiro ciclo de varredura, pode-se observar em cerca de 1,00 V vs ECS o pico de oxidação eletroquímica do [Ni(*Salen*)]. Em seguida, um pico catódico é observado bem definido em torno de 0,78 V. Apesar das diferenças entre os primeiros ciclos de varredura de cada solução, os voltamogramas do processo de eletrodeposição são semelhantes, o que sugere que o mecanismo de eletropolimerização é essencialmente o mesmo para o complexo [Ni(*Salen*)] com diferentes eletrólitos de suporte. Após a etapa de eletropolimerização, o eletrodo recoberto com o filme polimérico foi submetido a varreduras de potenciais em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹. A Figura 16 mostra a região de atividade eletroquímica do eletrodo modificado com [Ni(*Salen*)] comparando os eletrodo modificado em solução com os diferentes eletrólito de suporte.

Figura 16– Comportamento do último ciclo de potencial dos voltamogramas obtidos em solução aquosa de KCl 0,5 M na ausência do monômero, dos diferentes eletrólitos de suporte, para os eletrodos modificado com (A) poli[Ni(*Salen*)] e (B) poli[Pd(*Salen*)].

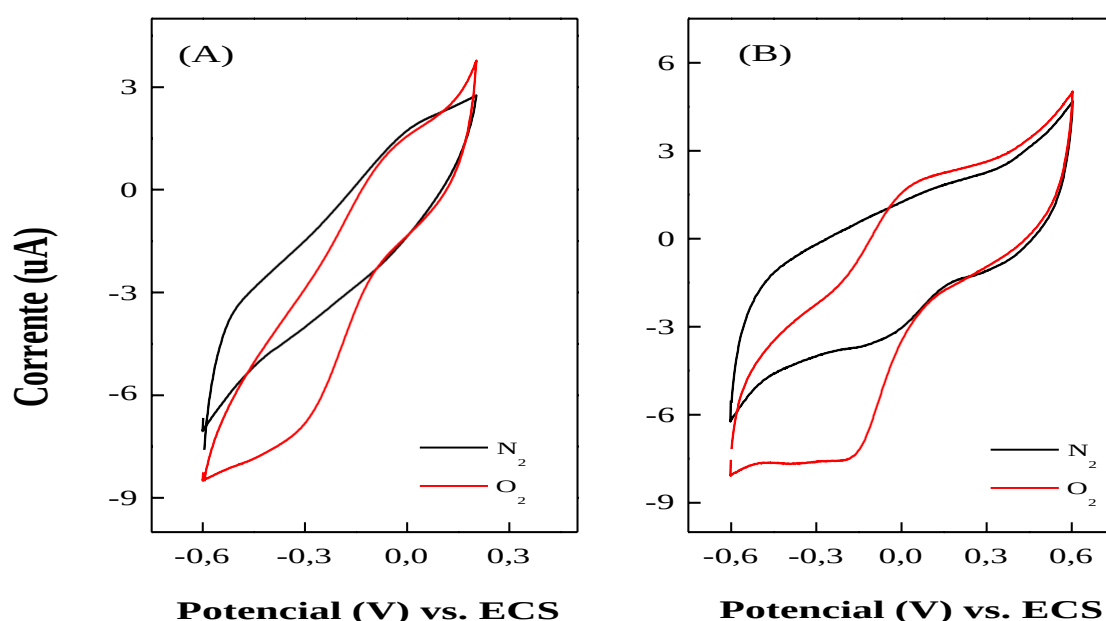


Verificou-se a influência do oxigênio dissolvido em solução, pois o comportamento eletroquímico do filme pode ser afetado em consequência da diminuição de espécies eletroativas do filme formado na presença de oxigênio implicando uma menor eficiência no transporte de carga do polímero formado na interface eletrodo/filme. Consequentemente, as medidas realizadas nos estudo sequentes foram submetidas à retirada de oxigênio dissolvido com a introdução de fluxo de nitrogênio durante 20 minutos.

O processo redox observado no processo de eletropolimerização e no comportamento eletroquímico são atribuídos ao par redox Ni (II)/Ni (III) presente no complexo [Ni(*Salen*)], os demais metalopolímeros formados com diferentes números de ciclos de potenciais na eletropolimerização apresentaram semelhantes perfis voltamétricos. Porém o processo redox pico III ($E = -0,2$ V vs. ECS) está relacionado com a influência do oxigênio eletroativo em solução aquosa e uma possível ação eletrocatalítica no intervalo de potencial de $-0,1$ a $-0,45$ V vs. ECS, assim, a influência do oxigênio dissolvido no comportamento eletroquímico do eletrodo recoberto com o filme poli[M(*Salen*)] foi investigada borbulhando-se N_2 por 30 minutos antes das medidas eletroquímicas em solução aquosa.

A determinação de oxigênio, mediada pelo processo redox M (III)/M (II), ocorre por volta do potencial $-0,20$ V vs. ECS. Assim, comparando com os valores de potencial de $-0,016$ V vs. ECS observado para a eletrocatalise de oxigênio pelo eletrodo modificado com poli[Pd(*Salen*)] e $-0,17$ V vs. ECS para poli[Ni(*Salen*)], é possível prever que o eletrodo modificado com Pd apresenta melhor eficiência eletrocatalítica frente ao eletrodo modificados com complexos a base de *Schiff* de Ni (Figura 17). Sendo esse estudo importante para futura aplicação do eletrodo modificado como sensor químico de oxigênio ou espécies de oxigênio.

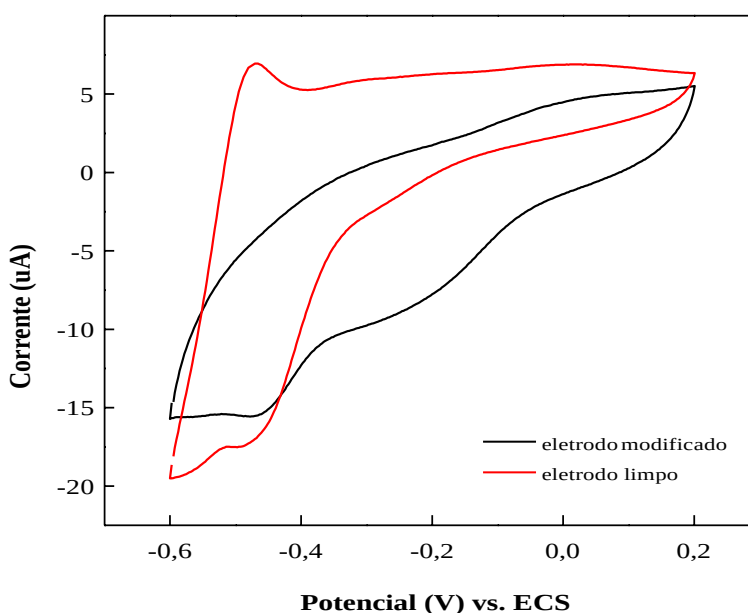
Figura 17 - Influência do oxigênio molecular no comportamento eletroquímico do eletrodo modificado. Estudo em solução aquosa de KCl $0,5$ mol L^{-1} aplicando 25 $mV\ s^{-1}$ na presença e ausência de oxigênio molecular (A) [Ni(*Salen*)] (B) [Pd(*Salen*)].



A diminuição da corrente de pico do par pico III (O_2) foi nitidamente observada após a retirada do oxigênio molecular dissolvido, como pode ser observado na Figura 17. No entanto, uma diminuição do par redox II/III (do metal) também foi observado, pois o oxigênio molecular presente em solução pode apresentar difusão através da estrutura polimérica, e por apresentar caráter de aceptor de elétrons, auxilia no transporte de elétrons do filme polimérico para a superfície do eletrodo.^{88; 89; 90} Dessa forma, as demais medidas voltamétricas em solução aquosa foram realizadas na ausência de oxigênio.

Quando comparado o valor de potencial de redução do oxigênio para o eletrodo de platina não modificado com o eletrodo modificado com poli[M(*Salen*)] foi possível observar uma diminuição do potencial. Dessa forma, o eletrodo modificado apresenta uma aplicabilidade para determinação de oxigênio dissolvido solução aquosa (Figura 18).

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos em KCl 0,5 mol L⁻¹ da atividade catalítica do metalopolímero poli[Ni(*Salen*)]e do eletrodo não modificado em solução saturada com O_2 .



4.5 Estudos eletroquímicos do processo de eletropolimerização de metalopolímeros [Pd(*Salen*)]

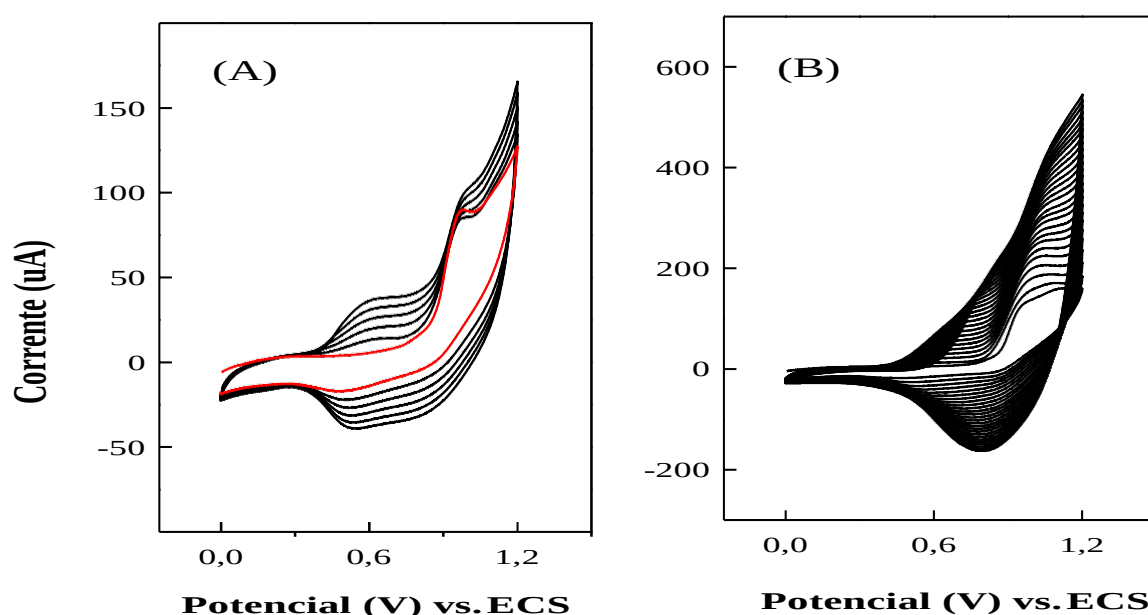
4.5.1 Eletropolimerização

Nos estudos da etapa de eletropolimerização do [Pd(*Salen*)] foi verificado que a estabilidade dos filmes é significativamente comprometida quando o potencial aplicado

excede 1,2 V vs. ECS, o definindo como limite superior do intervalo de potencial na eletropolimerização. Este fato sugere a existência de um processo de oxidação irreversível que se inicia a aproximadamente 1,2 V. Em relação ao limite inferior, este foi escolhido de modo a ser possível visualizar os principais processos eletroquímicos para [Pd(*Salen*)] representado pela Figura 19.

A partir do segundo ciclo, é possível observar um pico (I) anódico em 0,63 V atribuído a um processo de oxidação eletroquímica do filme previamente formado e a oxidação do monômero [Pd(*Salen*)] aparece a potenciais mais positivos, deslocado por volta de 0,96 V pico (II), este deslocamento deve-se, muito provavelmente, à existência de um fenômeno de nucleação: à oxidação do monômero diretamente à superfície do eletrodo de trabalho, antes de aparecerem os primeiros núcleos de polímero (no primeiro ciclo de eletropolimerização), o potencial deste pico mantém-se praticamente sem variação ao longo dos restantes ciclos, bem como a sua intensidade, o que corrobora a atribuição deste pico ao processo de oxidação do monômero, também é possível verificar um pequeno incremento das correntes de picos catódicos e anódicos correlacionados aos processos eletroquímicos de formação do material polimérico a partir do [Pd(*Salen*)], ao longo dos sucessivos ciclos de potencial.

Figura 19 - Voltamograma cíclico para a eletropolimerização de 2 mmol L⁻¹ [Pd(*Salen*)], 0,1 mol L⁻¹ HFPTBA em CH₃CN com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (A) 6 ciclos (B) 26 ciclos



Em todos os voltamogramas cíclicos de eletropolimerização, o primeiro ciclo de varredura de potencial se difere dos restantes, na varredura anódica do primeiro ciclo observa-

se um processo a $E_{pa}=0,98$ V, sendo atribuídos à oxidação do monômero e na varredura catódica subsequente observa-se, em geral, apenas um pico, 0,56 V, o qual pode ser atribuído à redução do filme adsorvido formado na superfície do eletrodo.

A resposta voltamétrica dos filmes de poli[Pd(*Salen*)], potenciais dos picos durante o processo de eletropolimerização é qualitativamente semelhante à observada para os complexos Ni (II). No entanto, no caso dos polímeros preparados com os complexos [Pd(*Salen*)], o processo de oxidação do monômero e do respectivo polímero ocorre a potenciais menos positivos 0,96 V enquanto [Ni(*Salen*)] a 1,02 V. Esta dependência do potencial de oxidação com a natureza do metal aponta para a participação do centro metálico na oxidação da formação do filme, assumindo esta participação e considerando que nos referidos complexos *Salen* o estado de oxidação dos centros metálicos é +2. O fato dos complexos [Pd(*Salen*)] serem dos mais facilmente oxidáveis não é inteiramente inesperado já que o 3º potencial de ionização do paládio (3177 kJ.mol^{-1}) é significativamente inferior ao do níquel (3395 kJ.mol^{-1}).⁷⁹

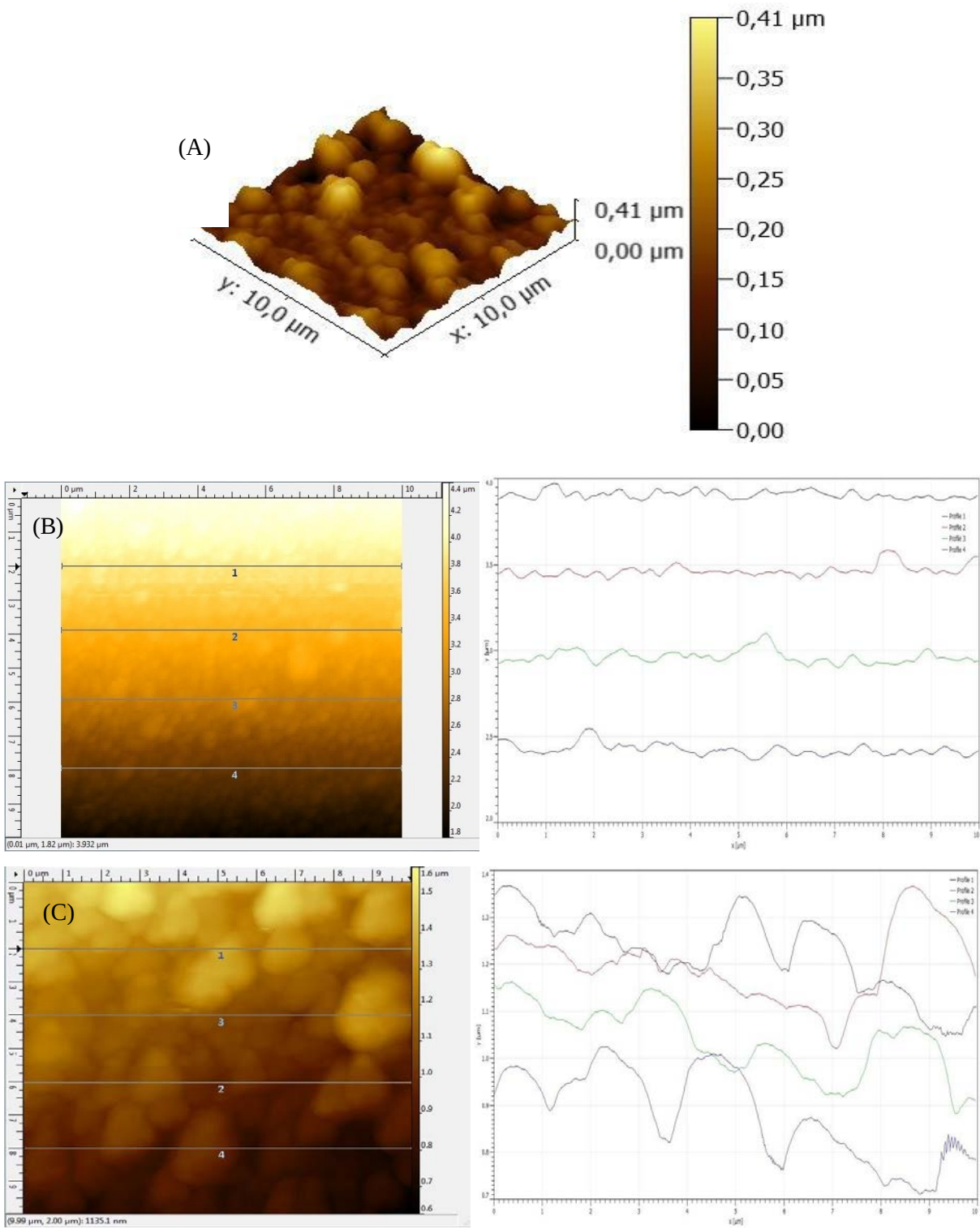
Os aumentos consecutivos da corrente de pico anódico e catódico na formação dos filmes poliméricos indicam a formação do filme polimérico do complexo sobre a superfície do eletrodo de platina. A característica mais importante durante a eletropolimerização é a taxa de transferência de carga, que define a estabilidade dos materiais e sua eficiência na respectiva aplicação, a transferência de carga é realizada por meio de troca eletrônica entre os centros metálicos durante o processo de oxidação. A taxa de transferência de carga do polímero é definida pelo processo mais lento realizado pelo movimento dos elétrons sobre as colunas ou pelo movimento dos íons de compensação de carga no espaço entre as colunas. De acordo com os dados da literatura,⁹¹ a distância das colunas influencia aceleram consideravelmente o processo de transferência de carga.

4.5.2 Caracterização morfológica dos filmes por microscopia de força atômica

A fim de explorar a modificação da superfície do eletrodo de Pt, a caracterização morfológica dos filmes foi efetuada por AFM, esta técnica permite uma análise morfológica mais detalhada. Foram obtidas imagens correspondentes ao substrato limpo e a amostra preparada com o metalopolímero. Depositaram-se filmes em eletrodos de platina com 6 ciclos de varredura de potencial a 100 mV s^{-1} a partir de soluções 2 mmol dm^{-3} complexo/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ PTBA/ CH_3CN .

Na Figura 20 é possível observar alteração morfológica como o fator de rugosidade, com a modificação do eletrodo, como mostra a imagem topográfica da Pt e Pt modificado com $[\text{Pd}(\text{Salen})]$, o substrato limpo apresenta morfologia com $28,0 \text{ nm}$ de rugosidade, com a formação do metalopolímero sobre o eletrodo modificado ocorre um aumento da rugosidade devido a formação das colunas moleculares, a superfície do eletrodo modificado indica uma morfologia típica nodular (colunas e vales) com $57,6 \text{ nm}$ de rugosidade, ambos em uma área de $10 \mu\text{m}^2$.

Figura 20 – Imagens de AFM de filmes de (A) poli[Pd(*Salen*)] 3D, (B) platina limpa (C) poli[Pd(*Salen*)].



4.5.3 Efeito da Velocidade de Varredura de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de [Pd(*Salen*)]

A espessura, morfologia, estabilidade e atividade eletroquímica de filmes poliméricos formados por eletropolimerização, podem ser avaliadas através da variação do número de ciclos de potenciais e pela variação da velocidade de varredura de eletropolimerização.^{85; 92}

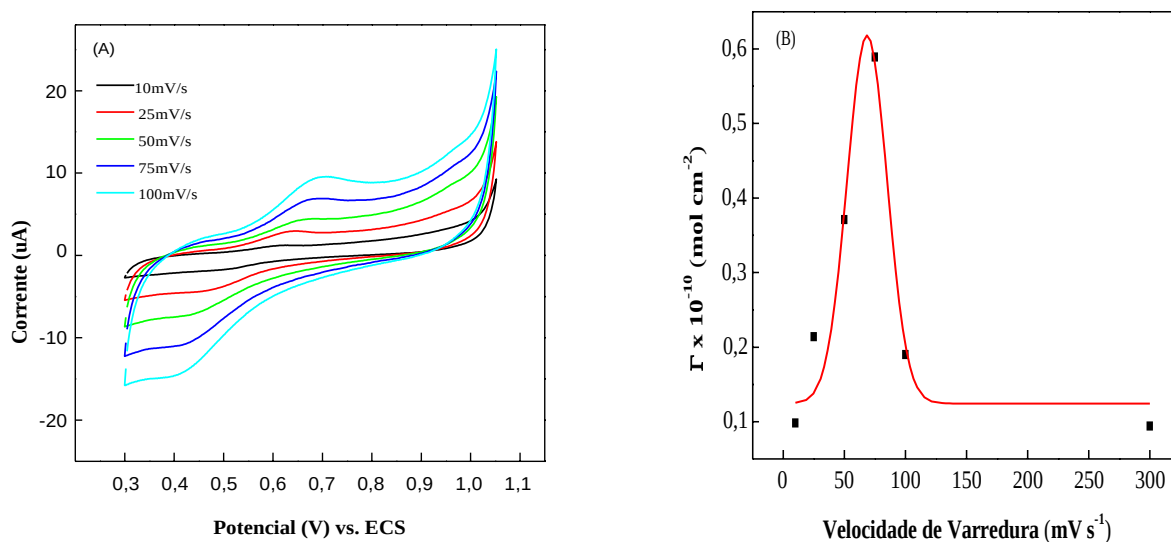
Baixas velocidades de varredura favorecem a formação de filmes poliméricos compactos e mais regulares, devido ao tempo hábil para uma deslocalização de carga mais regular e ativa para a interação efetiva. Enquanto, para altas velocidades de varredura favorecem a formação de filmes poliméricos mais irregulares.⁹³

A Figura 21-A apresenta as respostas voltamétricas em solução aquosa em diferentes velocidades de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} , obtidas para um filme preparado com 10 ciclos de eletropolimerização a velocidade de 75 mV s^{-1} .

O estudo da velocidade de varredura apresentou comportamentos semelhantes para baixos e altos valores de velocidade de varredura (Figura 21-A). Tal como seria de esperar os potenciais dos picos anódico e catódico praticamente não variam com a velocidade de varredura. Em caso de filmes espessos, à medida que se aumenta a velocidade de varredura, os picos anódicos deslocam-se para potenciais mais positivos e os picos catódicos para potenciais mais negativos, o que sugere a existência de efeitos resistivos no filme, que não acontece neste caso.

Para a formação do poli[Pd(*Salen*)] em ACN/HFPTBA, uma diminuição dos valores de coeficiente de espécie eletroativa em função da velocidade de eletropolimerização foi observada após 75 mV s^{-1} (Figura 21-B). Esse comportamento confirma que a formação do filme polimérico de [Pd(*Salen*)], na superfície de platina em meio de ACN, ocorre através de um mecanismo cinético de transferência eletrônica lenta, onde a maior concentração de espécie eletroativa foi observada para uma velocidade de varredura de 75 mV s^{-1} . Dessa forma, os demais estudos de eletropolimerização foram avaliados utilizando uma velocidade de eletropolimerização de 75 mV s^{-1} .

Figura 21 –(A) Estudo cinético do poli[Pd(*Salen*)] variando a velocidade de varredura de 10 a 100 mV s⁻¹ em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹. (B) Dependência dos valores de concentração de espécie eletroativa em função da velocidade de varredura de potenciais.



Para valores de velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e 25 mV s⁻¹ (Figura 21-A), ambos processos redox não foram observados. Característica onde para baixas velocidades de varredura a cinética de transferência entre o polímero e a superfície do eletrodo é afetada, não apresentando resposta satisfatória. Para altas velocidades de varredura, onde ambos os processos redox foram observados, uma dependência linear de corrente de pico com a velocidade de varredura foi observada. Esse comportamento sugere uma mobilidade dos contra-íons do eletrólito de suporte necessário para manter a eletroneutralidade da superfície do eletrodo durante os processos redox.

Com diferentes velocidades de varredura foi avaliado o comportamento eletroquímico do eletrodo modificado. Neste estudo, uma linearidade dos valores de corrente de pico em função da velocidade de varredura, foi observada, portanto o mecanismo de eletroneutralidade ocorre através de processos adsorptivos, em que a concentração de espécie eletroativa (Γ) do filme polimérico sobre a superfície do eletrodo, pode ser calculado para os voltamogramas obtidos em solução aquosa em diferentes velocidade de varredura, utilizando a Equação abaixo:⁹⁴

$$\Gamma = \frac{4RTi_p}{nFv} \quad (1)$$

De acordo com o coeficiente angular da reta i_p vs v se obtêm Q então:

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (2)$$

onde Γ representa a concentração de espécie eletroativa formada na superfície do eletrodo (mol.cm^{-2}), Q a carga obtida a partir integral da área dos valores de corrente anódica em função do tempo de varredura com correção de linha base, n o número de elétron decorrente do processo redox por unidade de monômero ($n = 1$), F a constante de Faraday ($96485,3399 \text{ C mol.e}^{-}$), e A área do eletrodo de platina ($0,071 \text{ cm}^2$).

O processo de transferência eletrônica está relacionado com a organização da estrutura do filme polimérico na superfície condutora, onde quanto maior essa organização mais facilitada será a transferência eletrônica. Dessa forma, provavelmente uma estrutura polimérica mais organizada se deve a simetria eletrônica entre o ânion e o solvente.

De acordo com o comportamento eletroquímico em solução aquosa observados para os eletrodos modificados, as melhores condições de eletropolimerização foram definidas para a relação solvente/eletrólito de suporte que apresentaram menor ΔE , indicando uma maior reversibilidade do sistema redox, podendo atribuir a uma maior facilidade no processo de transferência eletrônica entre o filme polimérico e a superfície do eletrodo e em relação aos maiores valores de concentração de espécie eletroativa.

A baixa capacidade de eletropolimerização observada para os solventes DMA e DMF pode ser atribuída a altos valores de viscosidade (DMA = $0,927\text{cP}$ e DMF = $0,802\text{cP}$),⁹⁵ dificultam a difusão do monômero até a superfície condutora, diminuindo a eficiência da eletropolimerização. Durante a preparação da solução em THF foi possível observar uma brusca evolução de gás, o que pode ter provocado uma degradação do monômero e consequentemente a não formação do filme polimérico.

Complexos metálicos a base de *Schiff* do tipo N_2O_2 são anodicamente eletropolimerizado em solventes com baixo caráter doador de elétron (também denominado de Número Doador Gutmann), como por exemplo, a acetonitrila (DN = $14,1$).⁸⁵ O caráter doador influencia a estabilidade do filme de modo que, quanto menor o caráter doador do solvente mais estável será o polímero formado, devido estar relacionado com a manutenção do cátion radical (estado oxidado do monômero) em solução, quanto menor o caráter doador menor será a estabilidade do cátion radical em solução e consequentemente maior será a tendência em ocorrer o ataque radical-radical e/ou radical-monômero, favorecendo a formação do filme polimérico mais estável e organizado na superfície condutora, devido a interação do monômero com o centro oxidado com o anel aromático do monômero adjacente

na formação das colunas moleculares, caso este centro metálico oxidado seja estabilizado pelo solvente doador as colunas não são formadas.

Dentre os solventes analisados, ACN apresenta com menor valor (14,1), obtendo filmes poliméricos de [M(*Salen*)] mais estáveis. Devido à organização e estabilidade dos filmes poliméricos obtidos em ACN, outro parâmetro que pode ser relacionado é a viscosidade, onde o ACN apresenta menor viscosidade e por consequência uma maior difusão dos monômeros para a superfície do eletrodo, aumentando a quantidade de moléculas oxidadas e reduzidas por ciclos de potenciais aplicados.

Para filmes de diferentes graus de cobertura eletroativa foi avaliada a dependência da intensidade da corrente e do potencial dos picos com a velocidade de varredura de potencial, através de representações gráficas: $\log |i_p|$ vs $\log v$ e i_p vs $\log v$, onde i_p é a intensidade de corrente do pico, v a velocidade de varredura e E_p o potencial do pico, as correspondentes elucidações encontram-se na Figura 22 em que podemos encontrar representações gráficas para as varreduras de potencial. As velocidades de varredura utilizadas foram 10 a 100 mV s^{-1} em atmosfera inerte mantida sob fluxo contínuo de N_2 gasoso após retirada de oxigênio dissolvido.

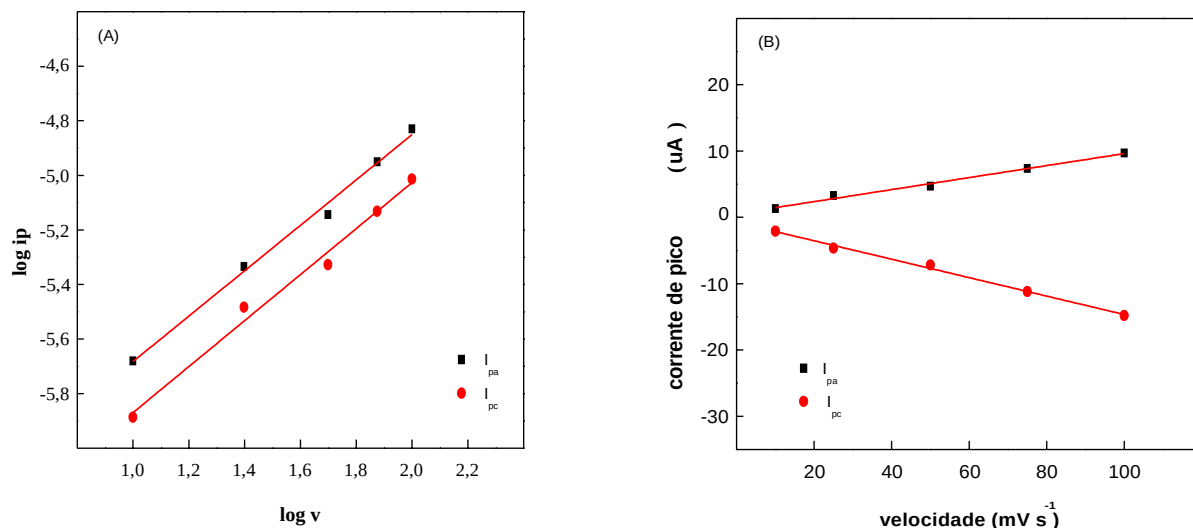
Verificou-se como a transferência eletrônica opera por processo adsorptivo no intervalo de velocidades de varredura em todos os eletrodos modificados com poli[Pd(*Salen*)] em ACN, 0,1 mol L^{-1} do eletrólito de suporte e 2,0 mmol L^{-1} do monômero. A determinação de processo adsorptivo diretamente na superfície do eletrodo correlaciona coeficiente angular θ tendendo a 1 em gráfico $\log I$ vs. $\log v$.

Nesse sentido, processo controlado adsorptivamente, com I_{pa} vs. v pode ser representado de acordo com a Equação:

$$\frac{\partial \log(I_{pa})}{\partial \log(v)} = 1,0 \quad (3)$$

Ie v representam corrente dada em ampére e velocidade de varredura em V.s^{-1} , respectivamente.

Figura 22- Estudo da velocidade de varredura de potenciais sobre as correntes de picos redox do eletrodo modificado com poli[(M(*Salen*)). Logaritmo da magnitude de corrente de pico redox em função do logaritmo da velocidade de varredura de potencial. Processo anódico círculos pretos e processo catódico círculos vermelhos para filmes de poli[Pd(*Salen*)]].



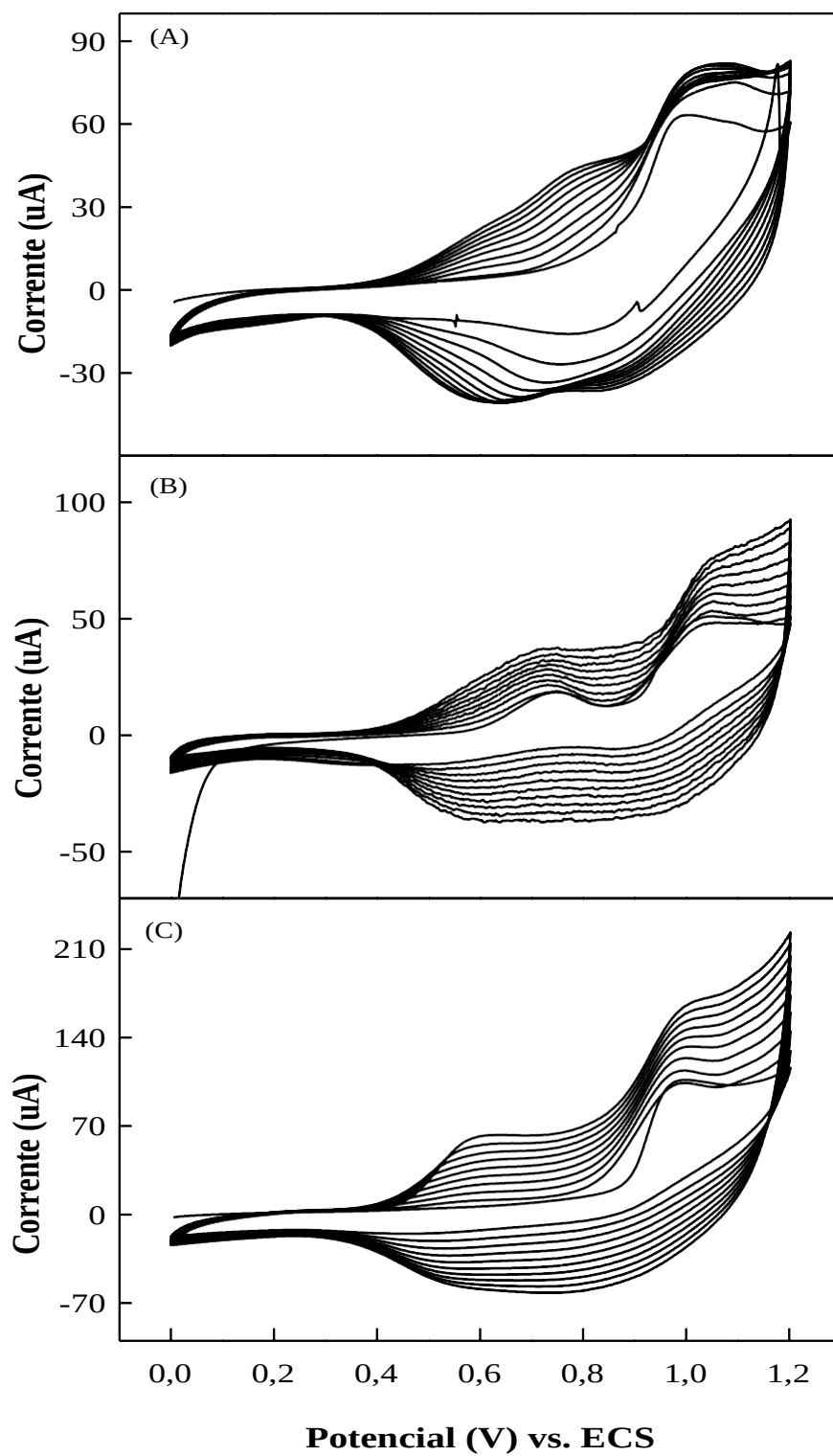
Pela análise destes gráficos, verifica-se que ambos os tipos de filmes avaliados a intensidade de corrente do pico depende da velocidade de varredura de modo praticamente linear, já que o declive de $\log |i_p|$ vs $\log v$ é próximo de 1,0 o que permite concluir que para o intervalo de velocidades de varredura de potencial usada, os filmes apresentam um transporte de carga que obedece a um regime adsorptivo.

4.5.4 Estudo da Concentração do Monômero

O estudo da influência da concentração do monômero [Pd(*Salen*)], em solução orgânica, para a formação do filme polimérico por eletropolimerização foi realizada utilizando as concentrações de 0,5 mmol L⁻¹, 1,0 mmol L⁻¹ e 2,0 mmol L⁻¹.

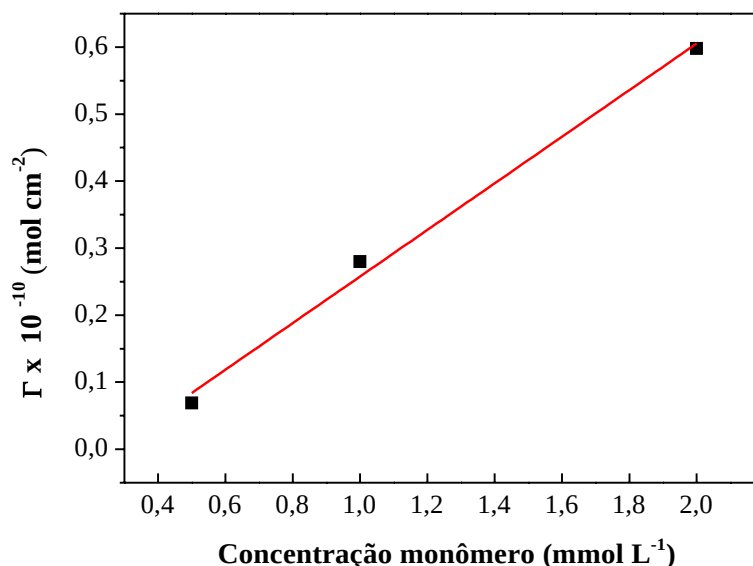
O melhor comportamento eletroquímico em solução aquosa e perfil de eletropolimerização para o eletrodo modificado em ACN/HFPTBA foi observado para o filme polimérico obtido com concentração de 2,0 mmol L⁻¹ do monômero (Figura 23).

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos de eletropolimerização de (A) 0,5 mmol L⁻¹; (B) 1,0 mmol L⁻¹; (C) 2,0 mmol L⁻¹ do monômero [Pd(*Salen*)] dissolvidos em ACN/HFPTBA Aplicando 10 ciclos de potencial a 100 mV s⁻¹.



Um aumento da reversibilidade do par redox (menores ΔE) para o filme polimérico em solução aquosa foi proporcional ao aumento da concentração do monômero utilizado para a eletropolimerização. O aumento da concentração do monômero em ACN pode oferecer maiores concentrações de cátion radicais formados, favorecendo a formação de um filme polimérico com comportamento eletroquímico mais reversível. Para o estudo realizado em ACN/HFPTBA a concentração de espécie eletroativa na superfície do eletrodo de platina aumentou com a concentração do monômero [Pd(*Salen*)] (Figura 24).

Figura 24 - Dependência dos valores de coeficiente de espécie eletroativa do eletrodo modificado com poli[Pd(*Salen*)] em função da concentração do monômero [Pd(*Salen*)] presente na etapa de eletropolimerização.

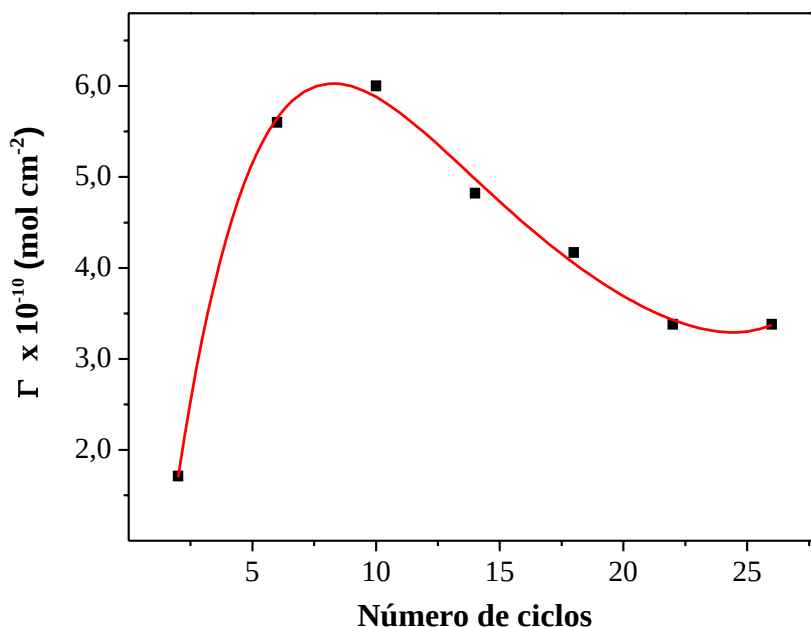


4.5.5 Efeito do Número de Ciclos de Potenciais na Formação do Filme Polimérico de [Pd(*Salen*)]

O parâmetro de controle número de ciclos de potenciais aplicados durante a etapa de eletropolimerização está diretamente relacionado com a quantidade do polímero depositado, devido a cada ciclo determinar através da transferência eletrônica a quantidade de monômero a ser oxidado e depositado. A espessura do filme aumenta progressivamente com a repetição das varreduras de potenciais e um baixo número de ciclos pode ser insuficiente para a formação de filmes com boa atividade eletroquímica, pois os primeiros ciclos de potenciais estão relacionados com a formação de cátions radicais e oligômeros, assim os demais ciclos aplicados estão relacionados com a formação das cadeias poliméricas.

Com o aumento do número de varreduras de potenciais pode-se formar cadeias poliméricas maiores, podendo favorecer a aderência na superfície condutora e por consequência melhorar o desempenho eletroquímico do eletrodo modificado. Entretanto, pode não ser mais observado o incremento de corrente à medida que a eletropolimerização se propaga, tendo assim um limite de números de ciclagens de potenciais aplicados, isto se verifica em razão do aumento das ciclagens aumentarem a espessura do filme, que aumenta gradativamente a resistividade dos filmes poliméricos, afetando a transferência eletrônica que diminui sua atividade eletroquímica.

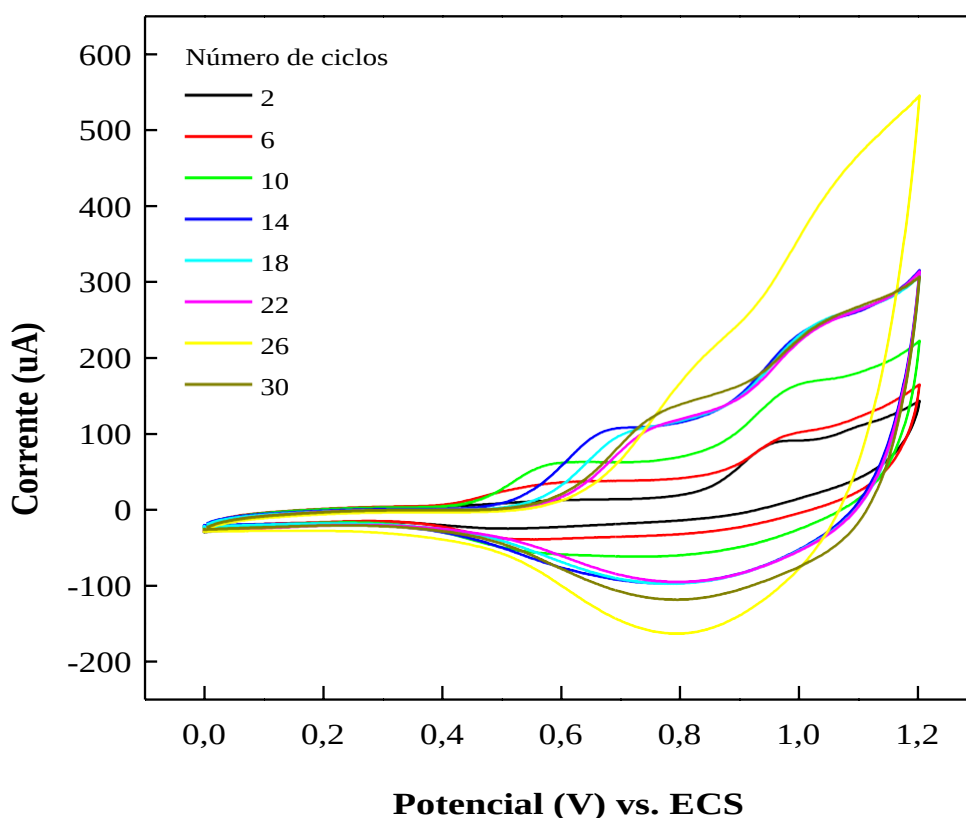
Figura 25 - Grau de cobertura eletroativa, Γ em função do número de ciclos de varredura de potencial para [Pd(Salen)].



A formação do poli[Pd(Salen)] em ACN/HFPTBA apresentou aumento da concentração de espécie eletroativa na superfície do eletrodo de platina com o aumento do número de ciclos de varreduras de potenciais (Tabela 5). A formação do filme polimérico apresentou um valor máximo de coeficiente de espécie eletroativa em $\cong 10$ ciclos de potenciais. Os baixos valores de coeficiente de espécie eletroativa observados para números de ciclos de potenciais superiores a 10 ciclos podem ser atribuídos à formação de filmes poliméricos espessos que dificultam o processo de transferência eletrônica dos sítios redox da molécula polimérica, tornando o filme resistivo.

Os voltamogramas para o processo de eletropolimerização em na concentração 2,0 mmol do monômero apresentaram um incremento da magnitude de corrente de pico e uma diminuição dos valores de corrente foi observada em 1,1 V vs. ECS em função do número de ciclos de potenciais (Figura 26). Conforme já descrito anteriormente, a oxidação do monômero ocorre em potencial de 0.9 V, que se refere à formação do cátion radical, sendo evidente que à medida que se aumenta o número de ciclos de potencial há um aumento nos valores de I_{pa} . Isso ocorre devido ao consumo do monômero próximo a superfície do eletrodo, para a formação e deposição de um possível material resultante da eletropolimerização. Em solução aquosa, o perfil voltamétrico do eletrodo modificado foi semelhante para todos os filmes poliméricos formados, apresentando um único par redox, atribuído ao processo redox Pd (II)/Pd (III).

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos em KCl 0,5 mol L⁻¹ com eletrodo modificado de poli[Pd(*Salen*)] após 2 ciclos; 6 ciclos; 10 ciclos; 14 ciclos; 18 ciclos; 22 ciclos; 26 ciclos e 30 ciclos de polimerização.



Para filmes preparados com um diferente número de ciclos de eletropolimerização foi determinado o grau de cobertura eletroativa, Γ , (Figura 26). Em geral, o grau de cobertura

eletroativa aumenta até o 10º ciclo, evidência da elevada condutividade e estabilidade dos filmes, já que o aumento da espessura dos filmes não leva a uma diminuição da quantidade de filme eletroativo.

Tabela 5 -Valores de concentração de espécie eletroativa do filme polimérico de [Pd(*Salen*)] formado em ACN/HFPTBA, em função do número de ciclos aplicados na etapa de eletropolimerização.

Número de Ciclos	$\Gamma \times 10^{-10}(\text{mol}/\text{cm}^2)^a$
2	1,71
6	5,60
10	6,00
14	4,82
18	4,17
22	3,38
26	3,38

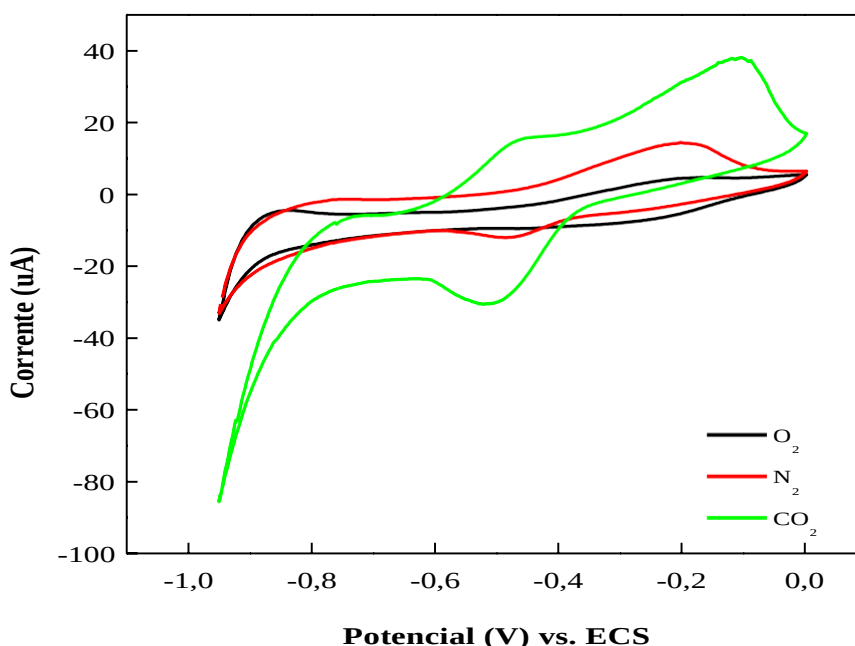
^a valores calculados através da Equação 4

4.6 Atividade catalítica do eletrodo modificado com poli[M(*Salen*)] na redução electrocatalítica de CO₂

4.6.1 Eletrocatalise de N, N-bis (salicilideno) - Etilenodiamina-Níquel (II) na eletrorredução de CO₂

A partir do voltamograma mostrado na Figura 27, evidencia-se que a redução de CO₂ começa em potenciais mais positivos, com incremento de corrente catódica do que a redução de eletrólito quando comparado em soluções que não estejam saturadas com CO₂, isso claramente indica que a redução de dióxido de carbono no eletrodo é o principal processo eletroquímico para estes potenciais. A densidade de corrente mais elevada no ambiente saturado com CO₂ pode significar que este electrocatalisador é capaz de reduzir o CO₂.

Figura 27 - Voltamogramas do eletrodo modificado com poli[Ni(*Salen*)]/TFBTBA em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹ saturado com CO₂, N₂ e O₂ a 25 mV⁻¹ s⁻¹.

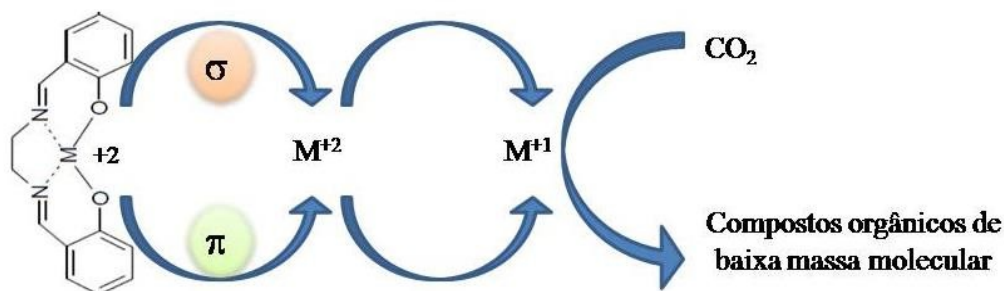


Uma característica chave deste esquema de redução é a atuação do ligante *Salen*, como “doador de elétrons”, que aumenta a densidade de elétrons no metal para proporcionar canais de ligação com dióxido de carbono. Dependendo o metal é a seletividade para o produto, devido à interação com os orbitais de menor energia e simetria semelhante, os complexos metálicos são ativos no sentido de serem submetidos na redução multieletrônicos de CO₂.

Durante o processo de conversão, quando M^{n+} reduz a $M^{(n-1)+}$, a ligação sigma é compensada por retrodoação- π e por fortes doações dos anéis aromáticos que auxiliam a transferência multieletrônica, com isso tem-se a redução inicial do próprio complexo de metal (Mn^+ a $M^{(n-1)+}$) e (simultaneamente), subsequente reação com CO₂.

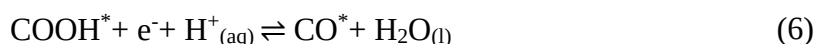
Inicialmente, o metal complexado está no estado 2+ e quando reduzido, associa-se ao CO₂, que recebe o elétron do metal reduzido, em que a estabilidade do sistema foi mantido pelos grupos aromáticos do ligante, simultaneamente, íons H⁺ foram transportados através da membrana do lado do ânodo ao cátodo durante a reação reagindo com o complexo de metal-CO₂, juntamente com alguns rearranjos internos no complexo para formar tanto o CO adsorvido (CO_{ads}) ou CO livre. O CO adsorvido pode ainda participar na reação para formar hidrocarbonetos como mostrado no esquema abaixo. Em última análise, o metal no complexo de volta ao seu estado de oxidação inicial (2+).

Figura 28- Representação do comportamento redox do complexo metálico.



Este comportamento redox do complexo de metal *Salen* é muito peculiar e precisa de uma investigação mais aprofundada. Os passos intermediários não são completamente elucidados e estão sob investigação. Além disso, esses complexos metálicos oferecem imensa oportunidade para estudar e melhorar a formação seletiva de hidrocarbonetos. Mais trabalhos precisam ser feitos para obter mais informações sobre o mecanismo de reação detalhada e para compreender o complexo de metal *Salen*.

O aumento similar na seletividade para a produção de CO em eletrocatalisadores metálicos foi estudado com diversos metais,^{22; 96} sendo análogos aos poli[M(*Salen*)] deste trabalho. Normalmente, o mecanismo de redução eletroquímica de CO₂ em CO numa solução aquosa, depende da estabilização energética de intermediários da redução por superfícies cataliticamente ativas,^{97; 98} as reações sugeridas incluem os seguintes passos:^{99; 100}



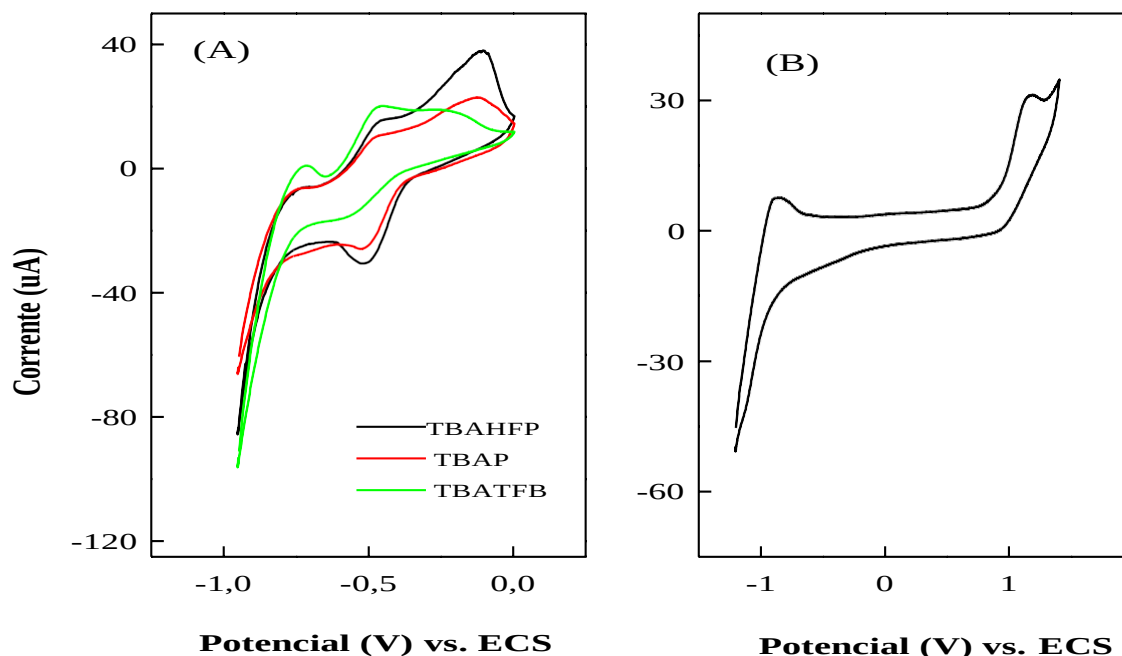
onde o asterisco (*) de acima significa o local catalítico em que uma espécie pode adsorver. Primeiramente, o CO₂ foi adsorvido sobre a superfície do catalisador e em seguida reduzido pela entrada de elétrons, juntamente com os prótons residentes, que conduzem à formação de COOH*. Em seguida, o COOH* reagiu com outro próton e o elétron para produzir CO*. Por fim, CO é dessorvido da superfície do eletrodo, em um processo não-eletroquímico.

De acordo com os trabalhos anteriores,¹⁰⁰ a conversão de CO₂ a COOH* no primeiro passo é inibida pela fraca de adsorção/ligação de CO₂ e a liberação de CO a partir da superfície no último passo fica inibida pela forte ligação de CO, podendo ser considerado como o passo determinante da taxa. Considerando que a conversão de COOH* a CO* é geralmente fácil durante a segunda etapa. A formação de CO não depende apenas da estabilização (passo 5) e de redução (passo 6) de uma COOH*, mas também sobre a

capacidade do catalisador para libertar o produto CO (passo 7). Para elevada seletividade de CO, o catalisador tem de equilibrar passos 5-7.⁹⁹

Comparando a atividade das modificações com diferentes eletrólitos de suporte na etapa de eletropolimerização (Figura 28), verifica-se que as partículas alteram significativamente a natureza das espécies eletroativa e, assim, a energia de adsorvato/ligação. A Figura 28 mostra a influência do tamanho dos ânions na eficiência faradaica da redução de CO₂ e a densidade de corrente catódica para os diferentes eletrólitos de suporte na eletropolimerização (HFPTBA, PTBA, TFBTBA) em solução de KCl 0,5 M borbulhada com CO₂. É evidente que a densidade de corrente aumenta à medida que o aumento do tamanho do ânion da eletropolimerização se aproxima do raio do eletrólito utilizado na solução saturada com CO₂. A densidade de corrente mais elevada observada para a Figura 28-A, o raio do ânion ClO₄⁻ (205 nm)¹⁰¹ é o mais próximo do raio do ânion Cl⁻ (181 nm) do eletrólito KCl quando comparado com o PF₆⁻ (276 nm)¹⁰² e BF₄⁻ (217 nm) a -1,0 V vs ECS, devido a estes eletrólitos estarem correlacionados com o espaçamento/distanciamento das colunas moleculares ilustrado na Figura 2, intervindo na maior interação da molécula de CO₂ no sítio catalítico de tamanho mais adequado, resultando numa maior eficiência catalítica.

Figura 28 - Voltamogramas dos eletrodos modificados com poli[Ni(*Salen*)] e diferentes eletrólitos de suporte em solução aquosa KCl 0,5 mol L⁻¹ no intervalo de potencial (A) -0,95 a 0,00 V vs. ECS (B) 1,10 a 1,4 V vs. ECS, com TFBTBA. Ambos saturada com CO₂.



Após a redução de CO₂, ocorre à inversão da direção de varredura, em que na região de oxidação surge um pico de oxidação em torno de 1,0 V (Figura 28-B), correspondente ao Ni (II)/Ni (III) que permanece inalterado. Picos similares de oxidação em $-0,7 \pm -0,02$ V, relatados para complexos relacionados,^{103; 104; 105; 106} foram atribuídos à oxidação de complexos CO-Ni (II), formado pela redução de CO₂ na presença de Ni (II).^{107;108}

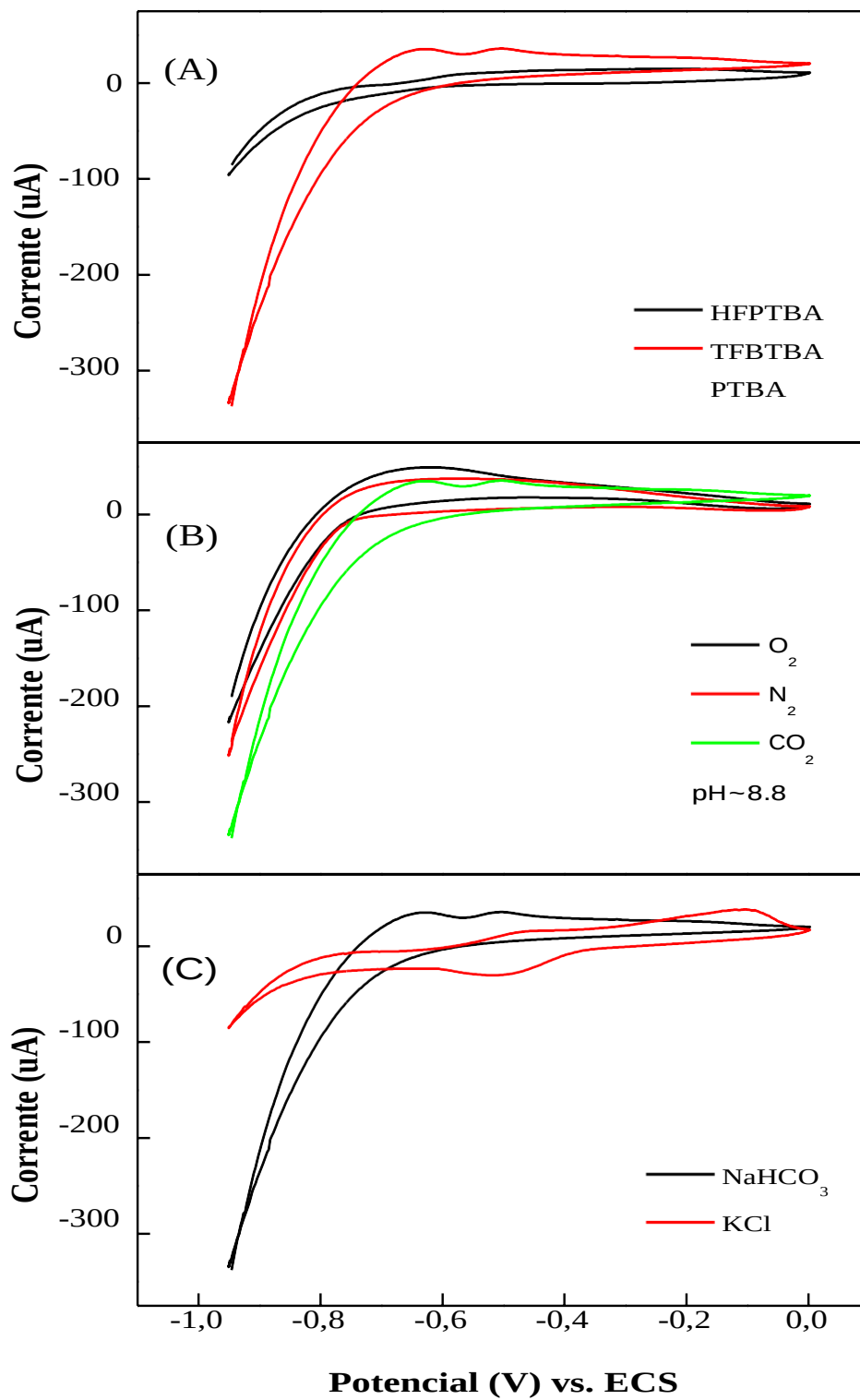
A fim de se confirmar a relação do raio do eletrólito de suporte na eficiência da reação, alterou-se o eletrólito utilizado na solução saturada com CO₂ de KCl para NaHCO₃, em que fica claro na Figura 29, que ao variar o raio do eletrólito o resultado também se altera, tendo para este caso o incremento de corrente catódica para BF₄⁻ em potenciais mais positivos em comparação com PF₆⁻ e ClO₄⁻, por mais se aproximar com o raio do HCO₃⁻ (212,5 nm)¹⁰⁹ comparado ao eletrólito HFPTBA, PTBA e TFBTBA.

A importância do eletrólito suporte aquoso pode ser analisada sob diferentes aspectos, tais como o tipo do cátion e suas características de adsorção. O efeito do tipo de cátion está relacionado principalmente à alteração da seletividade da reação devido ao seu raio, que por sua vez está intrinsecamente vinculada à sua característica de maior ou menor hidrofiliicidade, isto significa que ele terá mais ou menos moléculas de água em torno dele (camada de solvatação), que serão uma importante fonte de prótons para a continuidade da redução.

Demonstrada esta relação na figura 29-C, em que o K^+ , por ter maior raio, terá uma menor camada de solvatação, possuindo menos moléculas de água ao seu redor e conseqüentemente, uma fonte menos exuberante de prótons comparada com Na^+ , esta transferência de prótons pode acelerar e seletividade e a eficiência da reação, o campo a partir de cátions solvatados na camada dupla correspondentes sobre a superfície do metal estabiliza significativamente os intermediários chave $*CO_2$ e $*COOH$.

Diante da possível formação de ânions como produtos, implica-se a interação do CO_2 com o complexo reduzido $[M^0(L)]$, seguido pela transferência de elétrons para produzir $\cdot CO_2^-$. Assim, a hipótese de redução eletroquímica de $[M(L)]$ pode catalisa a redução do CO_2 para produzir HCO_3^- , CO quando não observado como um produto de redução indica que a desprotonação de dois radicais HCO_2^- para formar CO e CO_3^{2-} é menos provável que para proporcionar o percurso da formação de HCO_3^- .

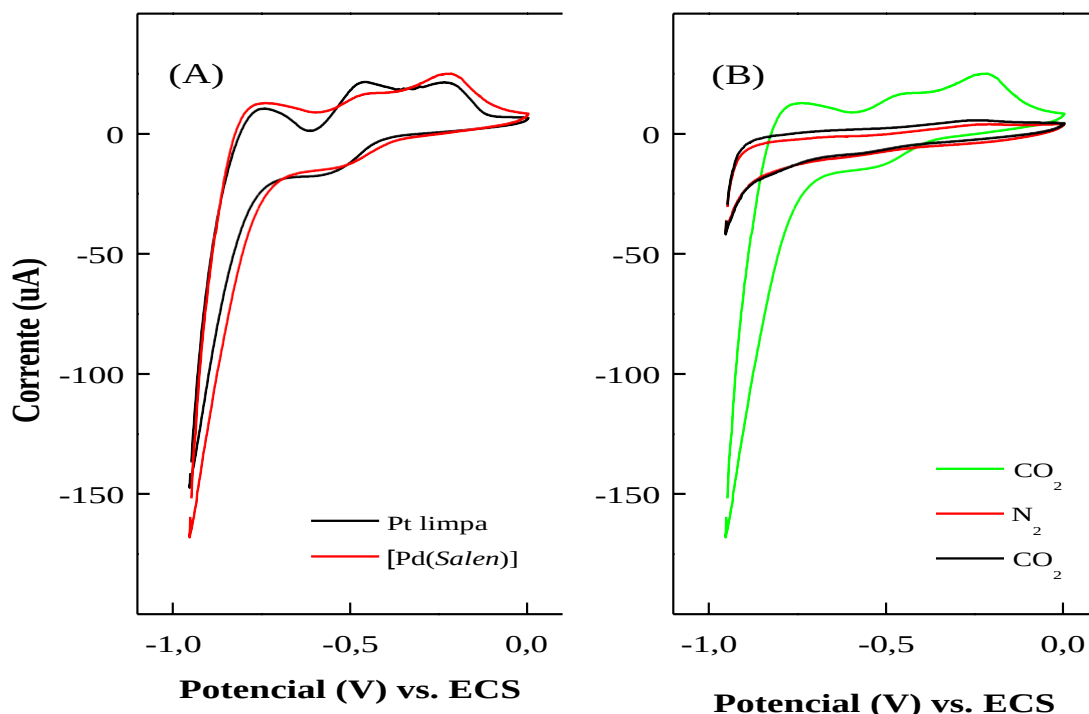
Figura 29 - Voltamogramas do eletrodo modificado com poli[Ni(*Salen*)] em solução aquosa saturada com CO₂ comparando (A) os diferentes eletrólitos de suporte da etapa de eletropolimerização(B) a atividade catalítica em pH 8,8 (C) os eletrólitos da solução em que foi saturado CO₂.



4.6.2 Eletrocatalise de N, N-bis(salicilideno)-Etilenodiamina-Paládio(II) na eletrorredução de CO₂.

A Figura 30 mostra as curvas CV da atividade catalítica do poli[Pd(*Salen*)] em solução de KCl 0,5 M depois de serem borbulhadas com N₂ e CO₂, respectivamente. Em que é observado maior densidade de corrente catódica na presença de CO₂, No entanto, a densidade de corrente no sistema saturado com CO₂ é maior do que a densidade de corrente correspondente no sistema saturado N₂, podendo ser atribuída a da redução de CO₂. Nas varreduras de VC, a tensão começou a partir de 0,00 V e foi reduzida consecutivamente para -0,95 V antes de voltar a 0,00 V. Na figura 30-A, confronta-se a atividade catalítica da superfície do eletrodo não modificado com o eletrodo recoberto com o metalopolímero, em que ambos possuem atividade catalítica frente ao CO₂, porém a superfície modificada apresentou o melhor desempenho, com o incremento da corrente catódica em potenciais menos negativos, ficando clara que a modificação desta superfície otimizou o desempenho do eletrocatalisador, melhorando sua eficiência catalítica e diminuindo o sobrepotencial.

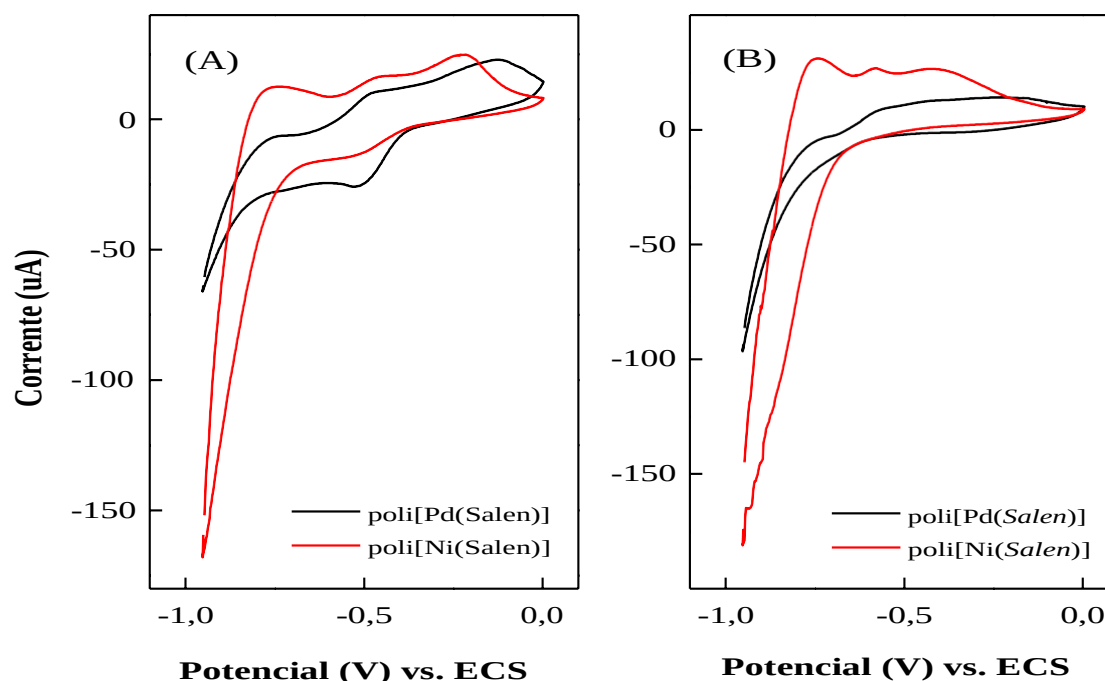
Figura 30 - Voltametria cíclica em solução aquosa KCl 0,5 M do (A) eletrodo modificado poli[Pd(*Salen*)] e platina limpa (B) eletrodo modificado em solução saturada com O₂, N₂ e CO₂.



Conforme discutido anteriormente, a seleção do material catalisador é crucial para a seletividade a partir da eletrorredução de CO₂, no entanto, os mecanismos de redução e a eficiência do processo são altamente influenciados não só pela superfície do eletrodo. De fato, para o mesmo eletrodo, diferentes eletrólitos de suporte e condições de funcionamento têm tido um grande efeito na densidade de corrente, redução de CO₂. Em geral, a redução eletroquímica de CO₂ emprega comumente eletrólitos aquosos constituídos por cátions alcalinos (Na⁺, K⁺) e vários ânions como haleto (por exemplo Cl⁻), bicarbonato (HCO₃⁻) ou hidróxido (OH⁻) em soluções aquosas. Estes sais inorgânicos são frequentemente utilizados devido às suas altas condutividades em água e porque podem proporcionar os prótons necessários envolvidos na via de reação.

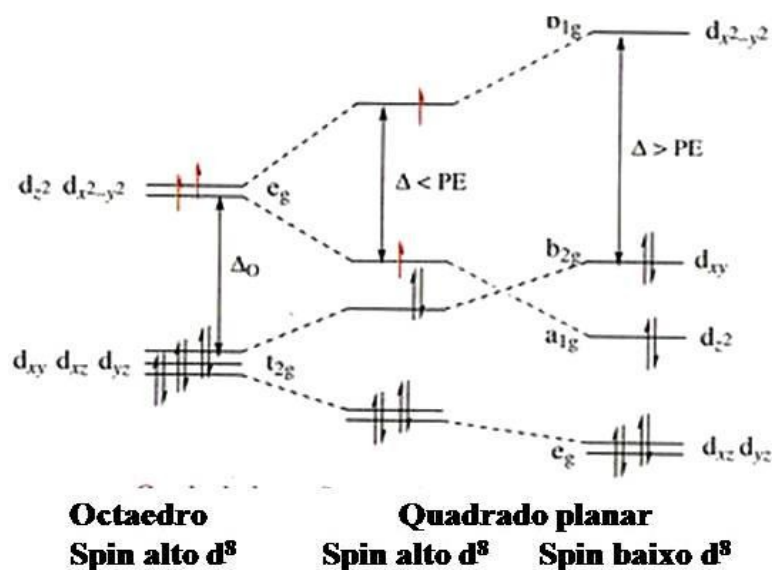
Para estudar o efeito do raio iônico de eletrólito de suporte na atividade de redução de CO₂, a Figura 31 apresenta as curvas CV em solução de KCl e KHCO₂ 0,5 M borbulhada por CO₂ em dois eletrodos Pt modificados, i.e., poli[Ni(*Salen*)] e poli[Pd(*Salen*)], respectivamente. No entanto, poli[Pd(*Salen*)] mostrou uma densidade de corrente maior em comparação com poli[Ni(*Salen*)] a -0,95 V vs ECS.

Figura 31 - Voltametria cíclica dos eletrodos modificados com poli[Ni(*Salen*)] e poli[Pd(*Salen*)] em diferentes eletrólitos (A) KCl 0,5 M e (B) KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹, ambos em solução saturada com CO₂.



Em poli[Ni(*Salen*)] e poli[Pd(*Salen*)] onde ambos metais apresentam configuração eletrônica d^8 , o metal é rodeado por oxigênio e nitrogênio do ligante quelante dispostos num plano equatorial, estando a unidade monomérica seguinte situada acima deste plano. O ligante presente por ser de campo forte estabiliza a geometria quadrado planar que é importante para a formação das colunas moleculares, pois estabiliza a reação através de doação de carga. A Figura 32 ilustra a energia dos orbitais d em diferentes simetrias. No caso quadrado-planar os orbitais d_{xz} , d_{yz} , e d_{z^2} são os mais estáveis, sendo o orbital ocupado mais alto o nível d_{xy} .

Figura 32 - A energia dos orbitais d em diferentes simetrias.



Suportada pela teoria do campo do ligante, segundo qual a energia de campo do ligante aumenta à medida que se desce num período, as bandas d-d do paládio devem aparecer a energias mais elevadas relativamente aos complexos análogos de níquel. Em relação à média do comprimento da ligação, no caso de complexos similares de níquel (II) e paládio (II) já publicados,¹¹⁰ os valores médios do comprimento da ligação M–N e da ligação M–O para os Pd–N e Pd–O são maiores que no complexo de níquel(II), devido ao raio iônico para os íons: 0,69 Å para níquel (II) e 0,86 Å para paládio (II),⁷⁹ este fato envolve as interações $\pi \cdots \pi$ que estruturalmente estabiliza e leva à disposição dos complexos em colunas,

Quando a interação é maior, poderá levar a uma maior sobreposição das orbitais do centro metálico com as orbitais do ligante, aumentando a contribuição do centro metálico. A contribuição do metal está em conformidade com o fato dos processos de oxidação-redução neste tipo de complexos apresentadas na tabela 6.

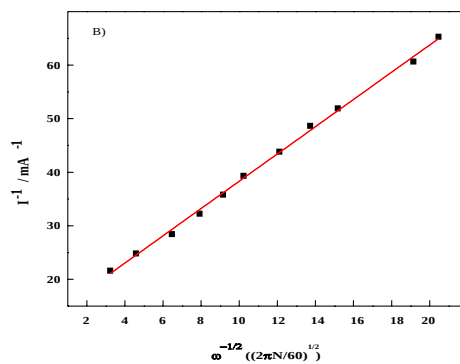
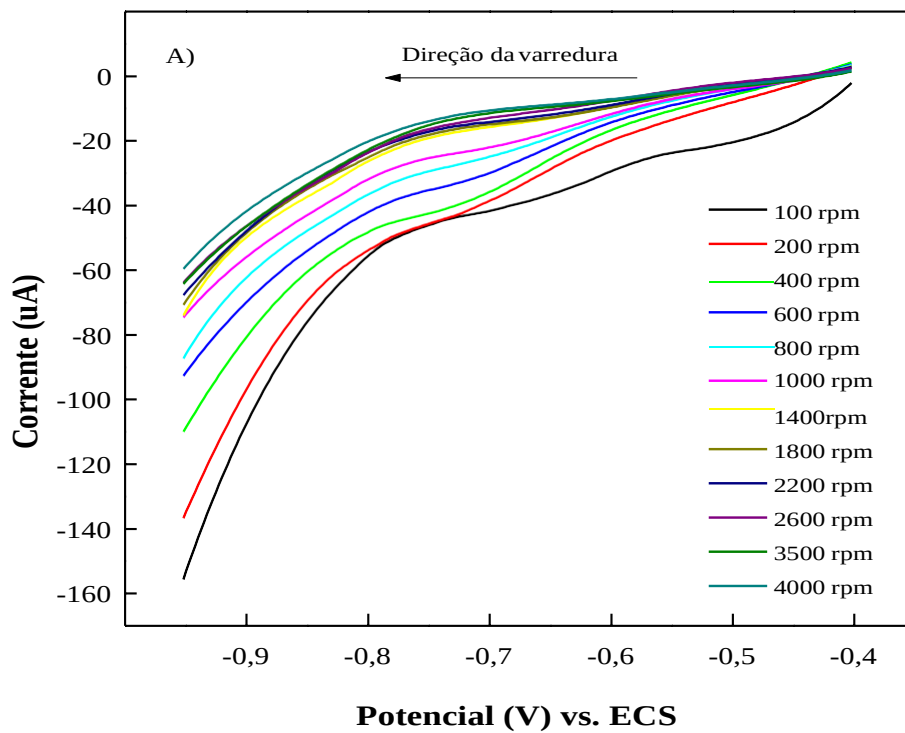
Tabela 6 - Resumo de dados eletroquímicos em solução aquosa com o eletrólito de suporte HFPTBA.

Mudanças no pico de redução [Ni(<i>Salen</i>)]	Potencial (V) vs ECS		Corrente (μ A)	
	KCl	NaHCO ₃	KCl	NaHCO ₃
Sob N ₂	-0,88	-0,74	-34,60	-24,32
Sob CO ₂	-0,79	-0,72	-67,08	-94,92
Mudanças no pico de redução [Pd(<i>Salen</i>)]	Potencial (V) vs ECS		Corrente (μ A)	
	KCl	NaHCO ₃	KCl	NaHCO ₃
Sob N ₂	-0,87	-0,73	-40,78	-107,83
Sob CO ₂	-0,70	-0,67	-166,73	-178,16

Os estudos eletroquímicos visando uma análise cinética das reações foram realizados utilizando um EDR (eletrodo de disco rotatório), a Figura 33-A, mostra os resultados do voltamograma de varredura linear EDR, nas velocidades de rotação que variam de 100 a 4000 rpm, obtidos com poli[Pd(*Salen*)] em solução aquosa de KCl 0,5 M saturada de CO₂, é possível notar que as curvas exibem um patamar bem definido em aproximadamente -0,7 V. Observando-se as curvas da Figura 33 fica clara a limitação do processo de redução pela velocidade de difusão do CO₂ na solução. O aumento da velocidade de rotação, com a consequente atenuação na espessura da camada de difusão, melhora o transporte da espécie eletroativa para a superfície do eletrodo, aumentando à corrente limite.

A Figura 33-B apresenta o gráfico de Levich, a organização dos dados nessa forma (I_L^{-1} vs $\omega^{1/2 -1}$), é uma ferramenta importante para decidir quando um processo é limitado por transporte de massa, no caso dos resultados apresentados na Figura 33 o processo apresenta esta característica. A formação do produto da redução do CO₂ é controlada pela velocidade de difusão do CO₂ dissolvido, de acordo como critério de Levich, a relação linear entre a corrente limite e $\omega^{1/2}$ certifica o controle por transporte de massa.

Figura 33—(A) Curvas de potencial de corrente para um disco rotativo de Pt modificado com poli[Pd(*Salen*)] com diferentes taxas de rotação, em solução aquosa KCl 0,5 M, saturada de CO₂, (B) Esquema de Levich para o potencial -0,75 V.



Um exemplo de aplicação de EDR em eletrocatalise de CO₂ é mostrado na A Figura 33-B, mostra o gráfico de Koutecky-Levich usando os resultados de EDR obtidos na Figura33-A com poli[Pd(*Salen*)] em solução aquosa de KCl 0,5 M saturada de CO₂, a inclinação do diagrama de Koutecky-Levich tem como resultado slope envolvendo 2elétrons, o que significa que o eletrodo pode catalisar uma reação de redução de CO₂ com 2elétrons. Foi estabelecido que o número *n* resulta igual a 2,5 para o filme de poli[Pd(*Salen*)], portanto, é razoável supor que uma transferência de elétrons:



acompanha processos de oxidação/redução do fragmento de polímero.

A partir dos resultados de voltametria linear obtidos experimentalmente pode-se avaliar através da equação:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \cdot \omega^{1/2}} \quad (8)$$

sendo *i* a corrente obtida, *i_k* a corrente cinética e *i_d* a corrente de difusão, *B* é o coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico de *i*⁻¹ vs *ω*^{1/2}, conhecido como gráfico de Koutecký-Levich. A corrente de difusão e a corrente cinética são descritas pelas Equações 9 e 10 respectivamente:

$$i_d = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D_{CO_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_{CO_2} \cdot \omega^{1/2} \quad (9)$$

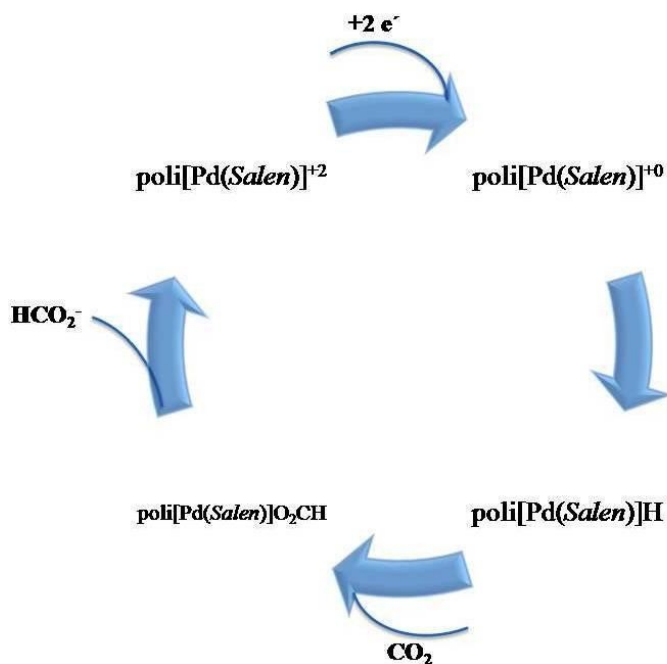
$$i_k = nFAkC_{CO_2} \quad (10)$$

sendo *n* o numero de elétrons (2,5), *F* a constante de Faraday, *A* área do disco, *D* o coeficiente de difusão do CO₂, *ν* a viscosidade cinemática da solução eletrólito suporte (0,5 M KCl = 8,9 × 10⁻⁷ m² s⁻¹),¹¹¹ *C_{CO₂}* a concentração de CO₂ dissolvida na solução eletrólito suporte (4,0 × 10⁻² mol/L)¹¹² e *k* a constante de velocidade da reação. Calculou-se que a constante de difusão do coeficiente é 5,78 cm² s⁻¹ maior do que o relatado na literatura de 1,92 × 10⁻⁵ cm² s⁻¹ e a constante de velocidade 1,8 × 10⁻² s⁻¹,¹¹³ esses valores representam a facilidade em que a partícula se move em um solvente determinado e estão coerentes com outros valores publicados.

Para a redução eletrocatalítica com o complexo quadrado planar $\text{poli}[\text{Pd}(\text{Salen})]^{2+}$, sob condições relativamente de baixos potenciais $\cong -0,9 \text{ V vs ECS}$, a partir de uma série de estudos, vários mecanismos têm sido considerados, incluindo a redução gradual de Pd(II) para Pd(0) concomitante com a ligação de dióxido de carbono para o complexo reduzido, seguido por protonação resultando em formiato.

Este exemplo fornece valiosa informação sobre o processo de redução, que abre a possibilidade de elaborar ciclo eletrocatalítico. O precursor da catálise $\text{poli}[\text{Pd}(\text{Salen})]^{2+}$, retoma dois elétrons como uma primeira reação, o $\text{poli}[\text{Pd}(\text{Salen})]$, espécie de hidrogênio a partir do solvente forma um segundo intermediário de reação $\text{poli}[\text{Pd}(\text{Salen})]\text{H}$, que em seguida, insere dióxido de carbono para formar um terceiro agente intermediário da reação, $\text{poli}[\text{Pd}(\text{Salen})]\text{O}_2\text{CH}$. A dissociação do íon formiato a partir $\text{poli}[\text{Pd}(\text{Salen})]\text{O}_2\text{CH}$ regenera o precursor de catálise e fecha o ciclo tal como mostrado no ciclo eletrocatalítico proposto na Figura 34.

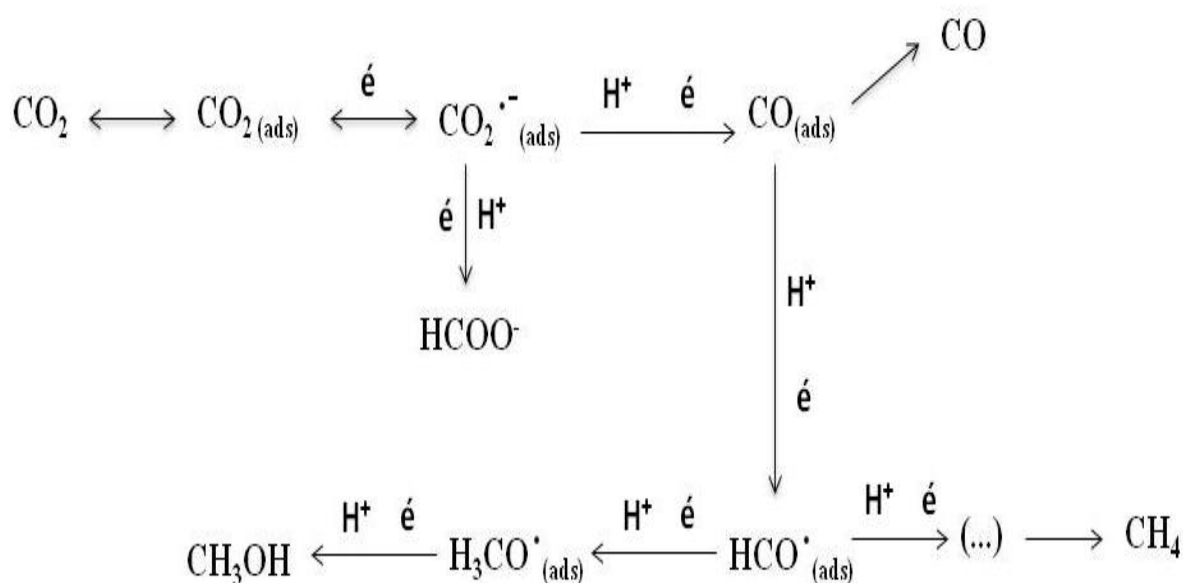
Figura 34 - Proposta para redução eletrocatalítica de dióxido de carbono para formiato por $\text{poli}[\text{Pd}(\text{Salen})]^{2+}$, por um mecanismo de "dois elétrons".



Com base em estudos experimentais, bem como mecanismos de reação relatados anteriormente,¹¹⁴ foi proposto uma via de reação para a redução eletroquímica de CO_2 usando $\text{poli}[\text{M}(\text{Salen})]$ (Figura 35). O primeiro passo na redução eletroquímica de CO_2 é a transferência de um elétron para formar $\text{CO}_2^{\cdot-}_{\text{ads}}$ na superfície do eletrodo modificado, então $\text{CO}_2^{\cdot-}_{\text{ads}}$ reage para formar CO_{ads} ou formiato, sendo este último um ponto final em uma via

de reação, que pode chegar a HCOOH como o produto. O CO_{ads} pode ser liberado para formar CO como outro produto ou CO_{ads} é o ponto de partida. A literatura sugere que a adsorção de CO é acompanhada por adsorção de prótons, o que pode resultar na formação de uma espécie formil ($\text{HCO}^\bullet$).¹¹⁵ Uma vez que o $\text{HCO}^\bullet$ é formado, outras reações de protonação e transferência de elétrons podem levar à formação de CH_4 , ou alternativamente a superfície do eletrodo modificado pode promover a adição de hidrogênio ao átomo de oxigênio, resultando na formação do produto mais desejado CH_3OH .

Figura 35- Possível via de reação para a redução eletroquímica de CO_2 .



Os requisitos termodinâmicos para reações eletroquímicas que conduzem a simples compostos orgânicos envolvendo incorporação hidrogênio na forma de prótons (Figura 36) estão propostas nas equações (10) a (14), onde é evidente o potencial de redução a partir de -0,6V vs ECS.

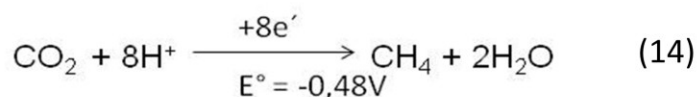
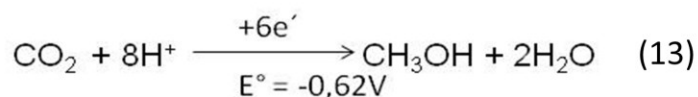
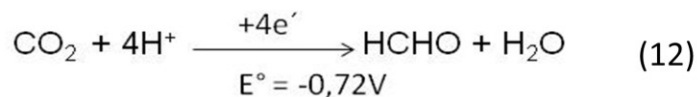
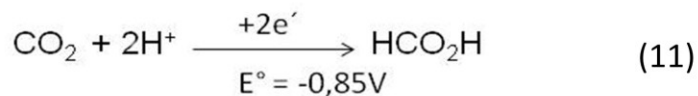
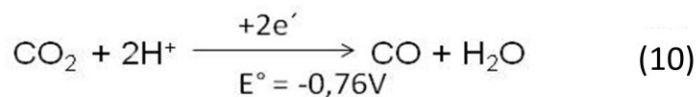
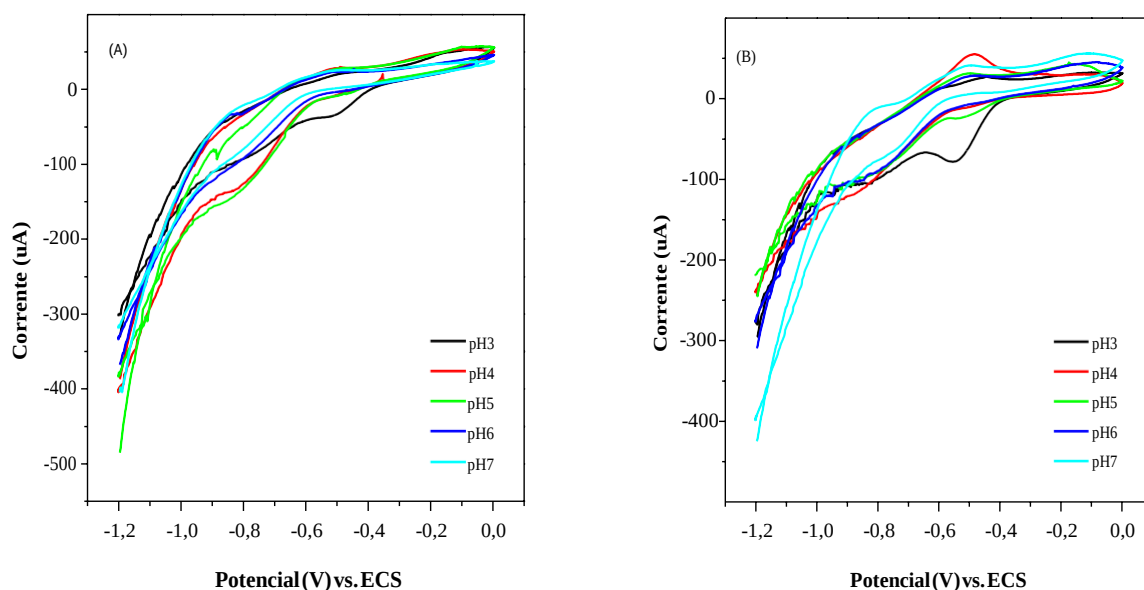


Figura 36 - Voltametria cíclica em tampão fosfato a varredura 25 mV s^{-1} em diferentes pH, com diferentes eletrólito na etapa de eletropolimerização (A) HFPTBA e (B) PTBA.



Os potenciais necessários para as reações nas equações (10) a (14) contrasta com o potencial de um elétron para a produção do ânion radical dióxido de carbono, $-2,21\text{V}$ vs ECS, a qual foi determinada por Saveant e colegas de trabalho (solução acetonitrila a um eletrodo de platina)¹¹⁶ e de acordo com os resultados da Figura 36.

Os potenciais de eletrólise catódica em eletrodo modificado provavelmente refletem a energia necessária para colocar elétrons em orbitais π^* fracamente adsorvido em moléculas de

dióxido de carbono mais a energia necessária para a reorganização de ligações nos produtos anions radicais.

Redução eletroquímica usando eletrodos modificados com poli[M(*Salen*)] pode ser uma abordagem promissora para a conversão de CO₂, por causa da relativamente boa seletividade de produtos de redução de alta sobretensão para a concorrente reação de desprendimento de H₂ durante a redução de CO₂, além disso, eletrodo modificado com [M(*Salen*)] exibe uma vida longa durante as medidas eletroquímicas.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A via de síntese apresentada neste trabalho mostra-se eficaz uma vez que o ligante e os complexos metálicos foram obtidos com sucesso. A base de *Schiff* do tipo *Salen*, escolhida como ligante se mostrou versátil, de fácil preparo e capaz de coordenar os diferentes metais de diferentes tamanhos, como mostrado nos resultados.

Técnicas espectroscópicas FTIR e UV-vis, permitiram que os complexos [Ni(*Salen*)] e [Pd(*Salen*)] fossem caracterizados para concluir a ocorrência da síntese, então seus resultados foram confrontados com a literatura, onde foi possível evidenciar a obtenção do material de interesse para prosseguir com os estudos. Nos espectros de FTIR, através principalmente do aparecimento do modo vibracional de estiramento da ligação C=N, característico de ligantes bases de *Schiff*, já os complexos foram evidenciados através de deslocamentos da energia de ligação do ligante para menores número de ondas, observações que evidenciam a coordenação do metal pela consequência das ligações terem se tornado mais rígidas, no UV-vis a diferença está no surgimento da banda de transição de carga entre o ligante e o metal, 406 nm [Ni(*Salen*)] e 396 nm [Pd(*Salen*)], que no espectro do ligante não é observado.

A partir dos complexos sintetizados foi possível preparar filmes poliméricos eletroativos por voltametria cíclica, com excelente estabilidade e aderência ao eletrodo para serem estudados de modo mais aprofundado. Os estudos da eletropolimerização dos monômeros indicaram a formação de um filme polimérico por interação ligante-metal (doador-aceptor), o mecanismo ocorre através da interação dos orbitais d π dos centros metálicos com os orbitais π provenientes dos anéis aromáticos de monômeros adjacentes, comparando a mudança dos potenciais de oxidação do poli[Pd(*Salen*)] com os observados para complexos semelhantes de Ni(II), sugere uma participação dos centros metálicos nos processos redox dos complexos e respectivos polímero, constatando a teoria de colunas moleculares.

Pela análise do comportamento eletroquímico dos filmes de poli[M(*Salen*)] em soluções de diferentes eletrólitos de suporte (HFPTBA, PTBA e TFBTBA) verificou-se que o ânion é a principal espécie responsável pela manutenção da eletroneutralidade do filme nos ciclos de oxidação/redução, onde a inserção/extração dos ânions provenientes do eletrólito suporte estão envolvidos no processo de transferência eletrônica e sua presença influenciam diretamente na formação, organização e estabilização do filme polimérico.

As respostas voltamétricas em solução aquosa dos metalopolímeros preparados são similares, sendo caracterizadas por picos, anódico e catódico, entre 0,0 e 1,0V vs. ECS onde os pares redox ($\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$) e ($\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{III}}$) foram observados. Foi possível verificar que para poli[Pd(*Salen*)] o processo eletroquímico do transporte de carga é controlado pelo regime adsorptivo, com graus de cobertura eletroativa $6,00 \text{ nmol cm}^{-2}$. Na avaliação destes voltamogramas também foi possível constatar que ocorre aumento da quantidade de material eletroativo depositado para maiores número de ciclos de eletrodeposição até o 10º ciclo indicativo da formação de um material eletroquimicamente estável e condutor. A análise do AFM mostrou depósitos globulares vizinhos nas condições experimentais.

Ambos eletrodos modificados tiveram sua atividade catalítica avaliada frente à redução do analito CO_2 . De modo paralelo e comparativo, os filmes poliméricos de [Ni(*Salen*)] e [Pd(*Salen*)] foram obtidos em acetonitrila, em diferentes soluções contendo os respectivos eletrólitos de suporte, com a variação deste parâmetro controlou-se as vias de reações específicas, a fim de alcançar maior rendimento e seletividade.

Os estudos eletroquímicos revelam que a forma reduzida do complexo com Pd é capaz de catalisar a redução de CO_2 a um potencial que é termodinamicamente mais favorável do que com Ni, exibiu o sobrepotencial de cátodo menos negativo em -0,72 V vs ECS em KCl e -0,68 V vs ECS em KHCO_3 , do que [Ni(*Salen*)] e Pt não modificada. Os resultados acima sugerem que o eletrodo com [Pd(*Salen*)] é mais ativo para a redução de CO_2 do que Pt sem modificação ou modificado com [Ni(*Salen*)], em que a doação de elétrons do ligante facilitou a coordenação de CO_2 e essa transferência a partir do metalopolímero para a molécula de CO_2 é o que resulta em uma elevada atividade, demonstrando a aplicabilidade do eletrodo de platina modificado com poli[M(*Salen*)] como eletrocatalisados.

Em resumo, os estudos do efeito do meio reacional sobre a eletrorredução de CO_2 mostraram que, a seleção do cátion pode afetar a disponibilidade de prótons, o que, por conseguinte, influencia a cinética da reação. A dimensão do ânion pode influenciar a sua adsorção na superfície do eletrodo, o que influencia grandemente a cinética e a energia necessária na reação.

O mecanismo eletrocatalítico CO_2 e seus parâmetros cinéticos, incluindo as inclinações de Levich e densidades de corrente de troca, foram obtidos a partir de técnicas tais como eletrodo de disco rotativo. A redução eletrocatalítica de CO_2 realiza-se em via de transferência de 2 elétrons.

Medidas apontam para o fato de que a atividade catalítica pode ser melhorada através de modificações de interfaces que controlem adequadamente a reatividade dos complexos de metais de transição, isto é particularmente atraente para os filmes, tais como $[\text{M}(\text{Salen})]$ uma vez que podem ser preparados em áreas maiores, e como tal, pode potencialmente representar um meio viável de alcançar a conversão de CO_2 em diferentes escalas.

Até agora, os metais do grupo da platina têm desempenhado um papel eletrocatalítico importante na redução do CO_2 . Este trabalho procurou se concentrar na área de grande promessa: a utilização de metalopolímeros em superfície de eletrodo (eletrodos quimicamente modificados) que contêm incorporado sítios eletrocatalíticos, em particular, partículas metálicas. Abordagem e compreensão clara dos detalhes íntimos mecanicistas da redução eletrocatalítica de CO_2 estão começando a emergir, enquanto que, a possibilidade de produtos é uma realidade. Um dos desafios futuros encontrado no desenvolvimento de EQM é a compreensão dos mecanismos no ambiente envolvido.

6. REFERÊNCIAS

- ¹ KONDRATENKO, E. V. et al. Status and perspectives of CO_2 conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 3112-3135, 2013.
- ² JAY AGARWAL, T. W. S.; HENRY F. SCHAEFER; BOCARSLY, A. B. Design of a Catalytic Active Site for Electrochemical CO_2 Reduction with $\text{Mn}(\text{I})$ -Tricarbonyl Species. **Inorganic Chemistry**, 2015.
- ³ COSTENTIN, C.; ROBERT, M.; SAVEANT, J. M. Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 2423-2436, 2013.
- ⁴ LOWINSHON, D.; BERTOTTI, M. Electrochemical sensors: Fundamentals and applications in microenvironments. **Química Nova**, v. 29, p. 1318-1325, 2006.
- ⁵ MARIE F. RENEHAN et al. Unsymmetrical chiral salen Schiff base ligands: Synthesis and use in metal-based asymmetric epoxidation reactions v. 231, p. 205 - 220, 2005.

- 6 ATWOOD, D. A. Salen complexes of the group 12, 13 and 14 elements. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 165, p. 267 - 296, 1997.
- 7 QIAO, J. L. et al. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 631-675, 2014.
- 8 SINGH, S. et al. Salen ligand complexes as electrocatalysts for direct electrochemical reduction of gaseous carbon dioxide to value added products. **RSC Advances**, v. 5, p. 3581-3589, 2015.
- 9 DUTTA, P. K. et al. Reaction time dependent formation of Pd(II) and Pt(II) complexes of bis(methyl)thiasalen podand. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 476-483, 2013.
- 10 STEPHAN N. STEINMANN et al. Impacts of electrode potentials and solvents on the electroreduction of CO₂. **Chemical Society Reviews**, v. 17, p. 13949-13963, 2015.
- 11 ENEAU-INNOCENT, B. et al. Electroreduction of carbon dioxide at a lead electrode in propylene carbonate: A spectroscopic study. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 98, 2010.
- 12 MIEDANER, A.; NOLL, B. C.; DUBOIS, D. L. Synthesis and characterization of palladium and nickel complexes with positively charged triphosphine ligands and their use as electrochemical CO₂-reduction catalysis. **Organometallics**, v. 16, p. 5779-5791, 1997.
- 13 SMIEJA, J. M.; KUBIAK, C. P. Re(bipy-tBu)(CO)(3)Cl-improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies. **Inorganic Chemistry**, v. 49, p. 9283-9289, 2010.
- 14 YANG, N.; WALDVOGEL, S. R.; JIANG, X. Electrochemistry of Carbon Dioxide on Carbon Electrodes. **Applied Materials & Interfaces**, 2015.
- 15 WHIPPLE, D. T.; KENIS, P. J. A. Prospects of CO₂ Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction. **J. Phys. Chem. Lett**, p. 3451-3458, 2010.
- 16 K. J. P. SCHOUTEN et al. A new mechanism for the selectivity to C₁ and C₂ species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes. **Chem. Sci**, p. 1902-1909, 2011.
- 17 SCHOUTEN, K. J. P. et al. Two Pathways for the Formation of Ethylene in CO Reduction on Single Crystal Copper Electrodes. **American Chemical Society**, p. 9864-9867, 2012.
- 18 DUNFENG GAO et al. Size-Dependent Electrocatalytic Reduction of CO₂ over Pd Nanoparticles. **American Chemical Society**, p. 4288-4291, 2015.

- ¹⁹ JITARU, M. Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes. **JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY**, p. 875-889, 1997.
- ²⁰ HYUNG-KYU LIM et al. Embedding Covalency into Metal Catalysts for Efficient Electrochemical Conversion of CO₂. **J. Am. Chem. Soc.**, p. 11355-11361, 2014.
- ²¹ ROSEN, B. A. et al. Ionic Liquid-Mediated Selective Conversion of CO₂ to CO at Low Overpotentials. **Science**, v. 334, n. 6056, p. 643-644, 2011.
- ²² SHENG ZHANG et al. Polymer-supported CuPd nanoalloy as a synergistic catalyst for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. **Am. Chem. Soc.**, v. 112, p. 15809-15814, 2015.
- ²³ XIAOQUAN MIN; MATTHEW W. KANAN. Pd-Catalyzed Electrohydrogenation of Carbon Dioxide to Formate: High Mass Activity at Low Overpotential and Identification of the Deactivation Pathway. **J. Am. Chem.**, p. 4701-4708, 2015.
- ²⁴ THERRIEN, J. A.; WOLF, M. O.; PATRICK, B. O. Electrocatalytic Reduction of CO₂ with Palladium Bis-N-heterocyclic Carbene Pincer Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 12962-12972, 2014.
- ²⁵ ANKUR GOGOI, A. D.; BORAH, G.; A., U. B. A palladium salen complex: an efficient catalyst for the Sonogashira reaction at room temperature. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 3341-3344, 2015.
- ²⁶ YIN, Z. et al. Highly Selective Palladium-Copper Bimetallic Electrocatalysts for the Electrochemical Reduction Of CO₂ to CO. **Nano Energy**, 2016.
- ²⁷ KUHL, K. P. et al. Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces. **J. Am. Chem. Soc.**, p. 14107-14113, 2014.
- ²⁸ LEE, J. et al. Electrocatalytic Recycling of CO₂ and Small Organic Molecules. **Chemistry and Asian Journal**, v. 4, n. 10, p. 1516-1523, 2009.
- ²⁹ BENSON, E. E. et al. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. **Royal Society of Chemistry**, v. 38, p. 89-99, 2008.
- ³⁰ SPINNER, N. S.; VEGA, J. A.; MUSTAIN, W. E. Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂. **Catal. Sci. Technol**, v. 2, n. 1, p. 19-28, 2012.
- ³¹ FONSECA, J. et al. Structural and electrochemical characterisation of [Pd(Salen)]-type conducting polymer films. **Electrochimica Acta**, p. 7726-7736, 2010.

- 32 FERREIRA, D. C. **Estudo Teórico das Reações de Eletropolimerização dos Ácidos 3-Hidroxifenilacético e 3-Hidroxibenzóico e Caracterização Experimental do poli(Ácido-3-Hidroxibenzóico)**. 2011. Universidade Federal de Uberlândia
- 33 COZZI, P. G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society Reviews**, v. 33, p. 410-421, 2004.
- 34 CHRISTOPHER E. DAHM; PETERS, D. G. Catalytic reduction of Iodoethane and 2-Iodopropane at Carbon Electrodes Coated with Anodically Polymerized Films of Nickel(II) Salen. **Anal. Chem**, v. 66, p. 3117-3123, 1994.
- 35 _____. Catalytic reduction of α -dihaloalkanes with nickel(I) salen as a homogeneous-phase and polymer-bound mediator. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 406, n. 1-2, p. 119-129, 1996.
- 36 T. OKADA et al. Oxygen Reduction Characteristics of Pyrolytic Graphite Electrodes Modified with Electro-polymerized Salen Compounds. **Chemistry Lett.**, v. 27, p. 841-842, 1998.
- 37 W. ZHANG et al. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by (salen)Manganese. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 2801-2803, 1990.
- 38 IRIE, R. et al. Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins. **Tetrahedron Letters**, v. 31, n. 50, p. 7345-7348, 1990.
- 39 VENKATARAMANAN, N. S.; KUPPURAJ, G.; RAJAGOPAL, S. Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds synthetic and mechanistic aspects. **Chemistry reviews**, p. 1249-1268, 2005.
- 40 TEHSHIK P. YOON; JACOBSEN, E. N. Privileged Chiral Catalysts. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1691-1693, 2003.
- 41 KATSUKI, T. Chiral Metallosalen Complexes: Structures and Catalyst Tuning for Asymmetric Epoxidation and Cyclopropanation. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 344, n. 2, p. 131-147, 2002.
- 42 JACOBSEN, E. N. Asymmetric Catalysis of Epoxide Ring-Opening Reactions. **Acc. Chem. Res**, p. 421-431, 2000.
- 43 CANALI, L.; SHERRINGTON, D. C. Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis. **Chem. Soc. Rev**, 1999.
- 44 S. ERNST; E. FUCHS; X. YANG. Enantioselective hydrogenation on zeolite-encapsulated chiral palladium-salen complexes. **Science Direct**, v. 35-36, p. 137-142, 2000.

- 45 T. R. L. DADAMOS; TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 4552-4558, 2009.
- 46 MARTIN, C. S.; DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. Development of an electrochemical sensor for determination of dissolved oxygen by nickel-salen polymeric film modified electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 175, n. 111-117, 2012.
- 47 MARTIN, C. S.; MACHINI, W. B. S.; TEIXEIRA, M. F. S. Electropolymerization using binuclear nickel(II) Schiff base complexes bearing N₄O₄ donors as supramolecular building blocks. **RSC Advances**, v. 5, p. 39908-39915, 2015.
- 48 CAMERON, C. G.; PICKUP, P. G. Metal-metal interactions in a novel hybrid metallopolymer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 11773-11779, 1999.
- 49 HOLLIDAY, B. J.; SWAGER, T. M. Conducting metallopolymer: the roles of molecular architecture and redox matching. **Chemical Communications**, p. 23-36, 2005.
- 50 WOLF, M. O. Transition-metal-polythiophene hybrid materials. **Advanced Materials**, v. 13, p. 545-553, 2001.
- 51 ZHU, X. J.; HOLLIDAY, B. J. Electropolymerization of a Ruthenium(II) Bis(pyrazolyl)pyridine Complex to Form a Novel Ru-Containing Conducting Metallopolymer. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 31, p. 904-909, 2010.
- 52 BIDAN, G.; DERONZIER, A.; MOUTET, J. C. Redox Polymeric Film Electrode by Electropolymerization of a Pyrrole-Containing Complex of Ruthenium(II). **Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry**, v. 8-9, p. 501-503, 1984.
- 53 ALVES, M. R. D. A. et al. OLIGÔMEROS E POLÍMEROS DERIVADOS DO TIOFENO: SÍNTESE E APLICAÇÕES. **Química Nova**, v. 33, p. 2165-2175, 2010.
- 54 MATIAS, T. A. **Ligantes axiais como moduladores das propriedades de α,α' -diiminas de rutênio(II)**. 2011. Departamento de Química Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá
- 55 K.A., G.; BLAHO, J. K.; A., H. L. Oxidation of nickel(II) bis(salicylaldehyde) complexes: solvent control of ultimate redox site. **Polyhedron**, 1989.
- 56 A., G. K. Symmetric and Unsymmetric Nickel(II) Schiff Base Complexes: Metal-Localized Versus Ligand Localized Oxidation. **J. Coord. Chem.**, v. 19, p. 83-90, 1988.
- 57 A., H. L.; K.A., G. Surface Modified Electrodes Based on Nickel(II) and Copper(II) Bis(salicylaldehyde) Complexes. **Chemical Materials**, 1989.

- 58 AUDEBERT, P.; CAPDEVIELLE, P.; MAUMY, M. Synthesis and characteristics of new redox polymers based on copper containing units: evidence for the participation of copper in the electron transfer mechanism. **New J. Chem.**, 1991.
- 59 J. TARABEK et al. In Situ Spectroelectrochemistry of Poly(N,N'-ethylenebis(salicylideneiminato)Cu(II)). **Anal. Chem.**, 2004.
- 60 AUDEBERT, P.; CAPDEVIELLE, P.; MAUMY, M. Synthesis and Characteristics of New Redox Polymers Based on Copper Containing Units-Evidence for the Participation of Copper in the Electron-Transfer Mechanism. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 15, p. 235-237, 1991.
- 61 _____. Description of New Redox and Conducting Polymers Based on Copper Containing Units-Emphasis on the Role of Copper in the Electron-Transfer Mechanism. **Synthetic Metals**, v. 43, p. 3049-3052, 1991.
- 62 _____. Redox and Conducting Polymers Based on Salen-Type Metal Units. **New Journal of Chemistry**, v. 16, p. 679-703, 1992.
- 63 AUDEBERT, P. et al. Electrochemical polymerization of several salen-type complexes. Kinetic studies in the microsecond time range. **J. Electroanal. Chem**, v. 338, p. 269-278, 1992.
- 64 C. E. DAHM; D. G. PETERS; SIMONET, J. Electrochemical and spectroscopic characterization of anodically formed nickel salen polymer films on glassy carbon, platinum, and optically transparent oxide electrodes in acetonitrile containing tetramethylammonium tetrafluoroborate. **J. Electroanal. Chem**, v. 410, 1996.
- 65 M. VILAS-BOAS et al. New Insights into the Structure and Properties of Electroactive Polymer Films Derived From [Ni(Salen)]. **Inorgan. Chem**, v. 36, 1997.
- 66 VILAS-BOAS, M. et al. Electrochemical characterization of a novel salen-type modified electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 43, p. 8533-8540, Oct 22 1998. ISSN 1089-5647. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000076639800026 >.
- 67 G. A. SHAGISULTANOVA; KUZNETSOVA, N. N. Conducting and photoactive polymers on the basis of transition metal complexes: electrochemical synthesis. **Russian J. Coord. Chem.**, 2003.
- 68 GOLYAKOV, A. M. et al. Electrochemical polymerization of N,N'-bis(3-methoxysalicylidene)-1,3-propylenediamine. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 81, p. 1867-1872, 2011.
- 69 RODYAGINA, T. Y. et al. Structuring Redox Polymers Poly[M(Schiff)] (M = Ni, Pd; Schiff = Schiff Bases) on a Molecular Level: Methods and Results of an Investigation. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 41, p. 1239-1248, 2005.

- 70 A. VOGT et al. Synthesis and characterization of nickel(II), copper(II), manganese(III) and iron(III) complexes with new chiral salen-type ligand (*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,3-diamine-1,2,2-trimethylcyclopentane). **Polyhedron**, 1998.
- 71 D. S. BOHLE et al. Synthesis and Characterization of Nickel(II) Bis(alkylthio)salen Complexes. **Inorg. Chem**, 2000.
- 72 LAYER, R. W. The Chemistry of Imines. **Chem. Rev.**, p. 489-510, 1963.
- 73 M., S. R.; C., B. G.; C., M. T. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 1979.
- 74 DYER, J. R. **Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos**. 1^a ed. 1996.
- 75 NAEIMI, H.; MORADIAN, M. Synthesis and characterization of nitro-Schiff bases derived from 5-nitro-salicylaldehyde and various diamines and their complexes of Co(II). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 156-162, 2010.
- 76 ARANHA, P. E. et al. Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes. **Polyhedron**, v. 26, n. 7, p. 1373-1382, 2007.
- 77 BOSNICH, B. An interpretation of the circular dichroism and electronic spectra of salicylaldehyde complexes of square-coplanar diamagnetic nickel(II). **J. Am. Chem. Soc.**, p. 627-632, 1968.
- 78 GLASER, T. et al. **Trinuclear Nickel Complexes with Triplesalen Ligands: Simultaneous Occurrence of Mixed Valence and Valence Tautomerism in the Oxidized Species**. 2005. 5476-5482
- 79 F., S. D.; W., A. P. **Química Inorgânica**. Porto Alegre. 2003.
- 80 PAVIA, D. L. **Introduction to spectroscopy**. Belmont, CA, Brooks/Cole, 2009.
- 81 PEIRIS, M. C. R.; UDUGALA-GANEHENE, M. Y. Electrocatalytic Activity of (Bis(salicylaldehyde)ethylenediamino)Ni(II)Complex for CO₂ Reduction. **International Journal of Environmental Science and Delelopment**, v. 7, p. 91-94, 2016.
- 82 GUPTA, K. C.; SUTAR, A. K. Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in oxidation of phenol. **Journal of Molecular Catalysis a Chemical** v. 272, p. 64-74, 2007.

- 83 _____ . Catalytic activity of polymer anchored N,N'-bis(4-hydroxyacetophenone) ethylene diamine Schiff base complexes of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) ions in oxidation of phenol. **Reactive & Functional Polymers**, v. 68, p. 12-26, 2008.
- 84 A., C. I. et al. Electropolymerization of palladium and nickel complexes with Schiff bases: The effect of structure of the source compounds. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 39, p. 314-317, 2003.
- 85 L., L. J. et al. Electropolymerization of Nickel Complexes with Schiff Bases: Effect of Sweep Rate on Anodic Polymerization. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 2010, p. 2647-2652, 2010.
- 86 Q., T. H.; A., K.; M, S. Effects of anions on electrochemical formation and overoxidation of polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1561-1567, 1996.
- 87 R., C. et al. Effect of Anions on the Nucleation and Growth-Mechanism of Polyaniline. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 377, p. 75-83, 1994.
- 88 R., B. et al. Application of a nitrospiropyran-FAD-reconstituted glucose oxidase and charged electron mediators as optobioelectronic assemblies for the amperometric transduction of recorded optical signals: Control of the "on"- "off" direction of the photoswitch. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 11747-11757, 1997.
- 89 I., S.; M., T.; J., S. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water -FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 2008, p. 2147-2157, 2008.
- 90 R., P. C. et al. Investigação da formação do polissalophen de níquel(II) sobre superfície de ITO. 2011.
- 91 TCHEPURNAYA, I. A. et al. Electrochemical Synthesis and Characterization of Redox Polymer Nanostructures. **Langmuir**, v. 19, 2003.
- 92 L., G. J. et al. A novel electrosynthesized polymer applied to molecular imprinting technology. **Talanta**, v. 61, p. 447-453, 2003.
- 93 T., L. Y. et al. Electrochemical sensor based on a poly(para-aminobenzoic acid) film modified glassy carbon electrode for the determination of melamine in milk. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 4595-4602, 2011.
- 94 J., B. A.; R., F. L. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2001.
- 95 O, I. K. **Electrochemistry in nonaqueous solutions**. 2009.

- 96 RASUL, D. S. et al. A Highly Selective Copper-Indium Bimetallic Electrocatalyst for the Electrochemical Reduction of Aqueous CO₂ to CO. **Angewandte Chemie**, v. 127, n. 7, p. 2174-2178, 2014.
- 97 ANDREW A. PETERSON et al. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. **Energy Environ. Sci.**, p. 1311-1315, 2010.
- 98 PETERSON, A. A.; NORSKOV, J. K. Activity Descriptors for CO₂ Electroreduction to Methane on Transition-Metal Catalysts. **J. Phys. Chem.**, p. 251-258, 2012.
- 99 ZHU, W. et al. Monodisperse Au Nanoparticles for Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO. **A. Am. Chem. Soc.**, p. 16833-16836, 2013.
- 100 HANSEN, H. A. et al. Understanding Trends in the Electrocatalytic Activity of Metals and Enzymes for CO₂ Reduction to CO. **J. Phys. Chem.**, p. 388-392, 2013.
- 101 GLOE, K.; STEPHAN, H.; GROTHJAHN, M. Where is the Anion Extraction Going? **Chem. Eng. Technol.**, p. 1107 - 1117, 2003.
- 102 SOLUTSKIN, E. et al. Surface Layering in Ionic Liquids: An X-ray Reflectivity Study. **J. AM. CHEM. SOC.**, p. 7796-7804, 2005.
- 103 UDUGALA-GANEHENEKE, M. Y. et al. Electrochemistry of nickel(II) and copper(II) N,N'-ethylenebis(acetylacetoniminato) complexes and their electrocatalytic activity for reduction of carbon dioxide and carbo. **Transition Metal Chemistry**, v. 39, n. 7, p. 819-830, 2014.
- 104 BALAZS, G. B.; ANSON, F. C. The adsorption of Ni(cyclam)⁺ at mercury electrodes and its relation to the electrocatalytic reduction of CO₂. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 322, p. 325-345, 1992.
- 105 _____. Effects of CO on the electrocatalytic activity of Ni(cyclam)²⁺ toward the reduction of CO₂. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 361, p. 149-157, 1993.
- 106 ALWIS, C. D. et al. Cyclic voltammetry study of the electrocatalysis of carbon dioxide reduction by bis(polyazamacrocyclic) nickel complexes. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2061-2074, 2000.
- 107 UDUGALA-GANEHENEKE, M. Y. et al. Synthesis, characterization, crystal structure, electrochemical properties and electrocatalytic activity of an unexpected nickel(II) Schiff base complex derived from bis(acetylacetonato)nickel(II), acetone and ethylenediamine. **Transition Metal Chemistry**, v. 39, n. 8, p. 883-891, 2014.
- 108 GROCHALA, W. Remarks on catalytic reduction of CO₂, H⁺ and H₂ by monovalent Ni. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 2006, p. 1340-1345, 2006.

- 109 MARCUS, Y. Ionic Radii in Aqueous Solutions. **Chem. Rev.**, p. 1475-1498, 1988.
- 110 W. SAWODNY et al. N, N' bis (salicylidene)ethylenediaminato-N, N' , O, O'] platinum(II). **Metal Organic Compounds**, 1999.
- 111 ERNST, H.; KNOLL, M. Electrochemical chracterisation of uric acid and ascorbic acid at a platinum electrode. **Anaytica Chimica Acta**, p. 129-134, 2001.
- 112 ZHANG, J.; PIETRO, W. J.; LEVER, A. B. P. Rotating ring-disk electrode analysis of CO₂ reduction electrocatalyzed by a cobalt tetramethylpyridoporphyrzine on the disk and detected as CO on a platinum ring. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, p. 93-100, 1996.
- 113 JAHNE, B.; HEINZ, G.; DIETRICH, W. Measurement of the Diffusion Coefficients of Sparingly Soluble Gases in Water. **Journal of Geophysical Research**, v. 92, p. 767-776, 1987.
- 114 HORI, Y. et al. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1833-1839, 1994.
- 115 LE, M. et al. Electrochemical Reduction of CO₂ to CH₃OH at Copper Oxide Surfaces. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 5, p. 45-49, 2011.
- 116 AMATORE, C.; SAVEANT, J. M. Mechanism and kinectic characteristics of the electrochemical reduction of carbon dioxide in media of low proton availability. **Journal of the American Chemical Society**, p. 5021-5023, 1981.