



DETECÇÃO DE GASES PRODUZIDOS EM REAÇÕES DE ELETROCATÁLISE USANDO UM SENSOR DE PRESSÃO ADAPTADO A CELA IMPRESSA EM 3D

Palavras-Chave: Eletroquímica, Detecção de Oxigênio, Complexos de Rutênio

Autores(as):

Giovana Vitiello Teixeira, IQ– UNICAMP

Marcus Lima Sousa, IQ - UNICAMP

Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga (orientador), IQ- UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O grave problema ambiental que vivemos com o aquecimento global nos faz repensar muitas de nossas ações e estilo de vida, principalmente quando se trata da larga emissão de dióxido de carbono na atmosfera. Estudos mostram que a principal fonte desse gás é a geração de energia, tornando cada vez mais atraente o estudo de suas fontes alternativas ^[1,2]. Apesar de já existirem algumas formas de geração de energia limpas de emissão de CO₂, como a energia solar ou eólica, muitas vezes surgem problemas com seu uso, pois, a produção por esses meios é intermitente ^[2]. Uma solução promissora é a realização de fotossíntese artificial, ou seja, buscar uma série de reações químicas que podem ser replicadas em laboratório, sem o uso de seres clorofilados, que entreguem um resultado igual ou superior na conversão de luz solar e água em produtos de valor agregado, como o hidrogênio.

A oxidação da água na natureza acontece dentro dos cloroplastos durante a fase clara da fotossíntese, onde a energia solar é transferida para o centro de reação e um cluster de Mn₄CaO₅ é responsável pela a oxidação através de uma séria de reações envolvendo 4 elétrons e 4 prótons, liberando oxigênio molecular ^[3]. Replicar esses mecanismos de forma artificial é energeticamente desfavorável, fazendo-se necessária a adaptação dos passos e a busca por catalisadores que sejam eficientes na reação ^[4].

Dentre diversos catalisadores estudados, complexos metálicos de Rutênio são frequentemente foco de estudos ^[5]. Em nosso grupo de pesquisa alguns complexos foram sintetizados de forma a aumentar a eficiência do ciclo catalítico e, conseqüentemente, minimizar a energia de formação de O₂ na decomposição da água, já que essa é a reação mais energética, quando comparada com a formação de H₂. Dentre eles, os compostos de estudo desse trabalho são o Ru(HBimPm), Ru(Himpm) e Ru(HBimpy-OH) (Fig. 1), além do uso do tampão Britton-Robinson como branco dos reagentes. Partindo desses complexos, surge a necessidade de estudá-los e encontrar a eficiência de cada um deles através

de métodos eletroquímicos que são capazes de detectar a formação de gás durante a oxidação da solução.

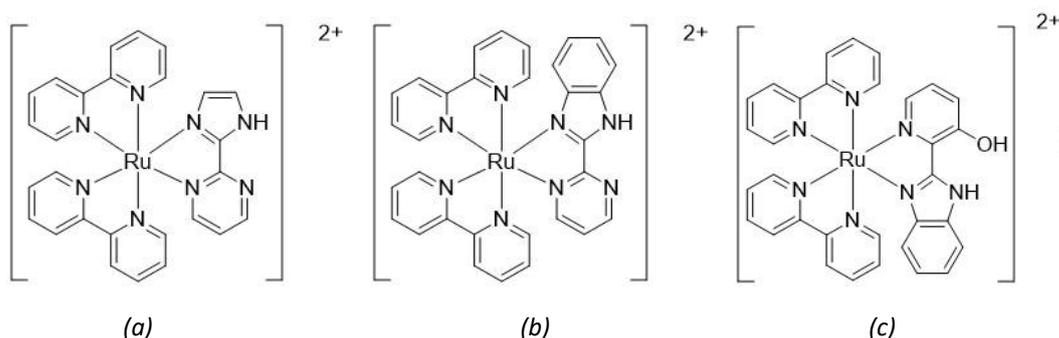


Figura 1. Complexos de estudo, sendo (a)Ru(Himp), (b)Ru(HBimPm) e (c)Ru(HBimpy-OH).

METODOLOGIA:

Calibração do sensor de Oxigênio

Foram construídas curvas analíticas que relacionam a corrente detectada pelo sensor com a concentração de O_2 presente na solução, de acordo com o pH de interesse. Para a construção da curva, adicionamos alíquotas de solução saturada de O_2 em uma solução insaturada de O_2 de forma controlada. Entre cada adição a solução foi analisada com nosso sensor e comparada com um sensor tipo Clark.

Análise dos Complexos

Para monitorar a evolução do oxigênio, um sistema com quatro eletrodos foi utilizado: eletrodo de trabalho 1 (WE1), eletrodo de trabalho 2 (WE2), eletrodo de referência (RE) e contra eletrodo (CE). Os eletrodos foram posicionados em um dispositivo desenhado especialmente para esse tipo de análise

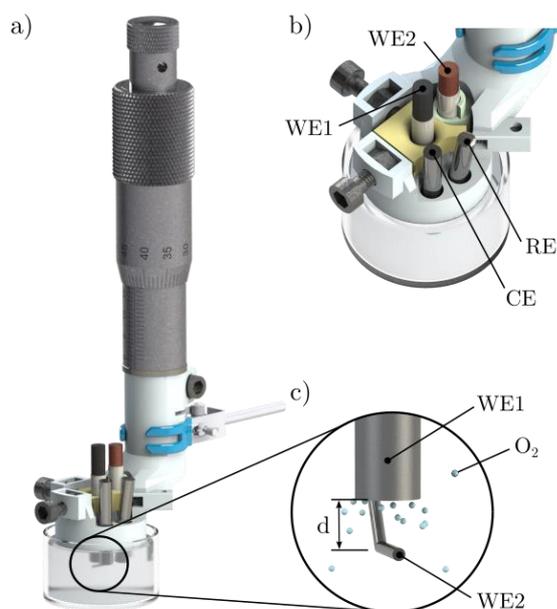


Figura 2. (a) Ilustração do dispositivo fabricado; (b) Posicionamento dos eletrodos no dispositivo; (c) Ilustração da disposição dos eletrodos WE1 e WE2 em solução

e fabricado pelo nosso grupo usando tecnologia de impressão 3D. Esse dispositivo (Figura 2) utiliza um micrometro posicionado na vertical, através do qual é possível controlar a distância entre esses eletrodos no intervalo de 0 a 13mm com precisão de 0,01mm. Além disso, também foi usado um microscópio digital previamente calibrado e posicionado na lateral do dispositivo para confirmar a distância entre os eletrodos de trabalho.

Os eletrodos usados também foram fabricados no nosso grupo, sendo o WE1 construídos de carbono (grafite) com 2,85 mm de diâmetro envolto em um tubo plástico. Os demais eletrodos WE2, CE e RE foram feitos a partir de fios de Platina.

No WE1 foram conduzidas voltametrias lineares na janela de 0,5 a 2,5 V (vs NHE), $100mV s^{-1}$ responsável pela

oxidação. Simultaneamente, no WE2, um potencial previamente otimizado é aplicado, com a finalidade de detectar a alteração da corrente nesse potencial causada pela redução do oxigênio em solução. As análises foram conduzidas em pH 4, 7 e 10 em tampão Britton-Robinson, em diferentes distâncias entre os eletrodos (0,1 mm a 0,6 mm com intervalo de 0,1 mm) para mensurar o gradiente de concentração de oxigênio formado.

A partir dessas medidas, foi possível gerar curvas da corrente em função da distância dos eletrodos e analisar o efeito dessa aproximação. Todas as análises foram realizadas em três repetições.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os parâmetros encontrados para curvas analíticas nos pH em que as análises foram conduzidas são apresentados na Tabela 1. Através desses parâmetros, é possível notar que o quanto menor for a corrente detectada, maior é a concentração de O₂, uma vez que os coeficientes angulares são negativos.

Tabela 1. Parâmetros extraídos das curvas analíticas em diferentes pH

pH	Coefficiente angular ($\mu A mg^{-1} L$)	Coefficiente Linear ($mg L^{-1}$)	Nº de pontos	R ² (COD)
4	-1,469	-0,551	12	0,9838
7	-1,992	-0,752	11	0,9984
10	-1,307	-0,514	15	0,9950

A partir da análise dos complexos, foi possível traçar o comportamento da variação da corrente de acordo com a distância entre os eletrodos WE1 e WE2. Na Figura 3 estão ilustrados os gráficos de comparação entre os complexos e o branco de reagentes para os respectivos pH de análise.

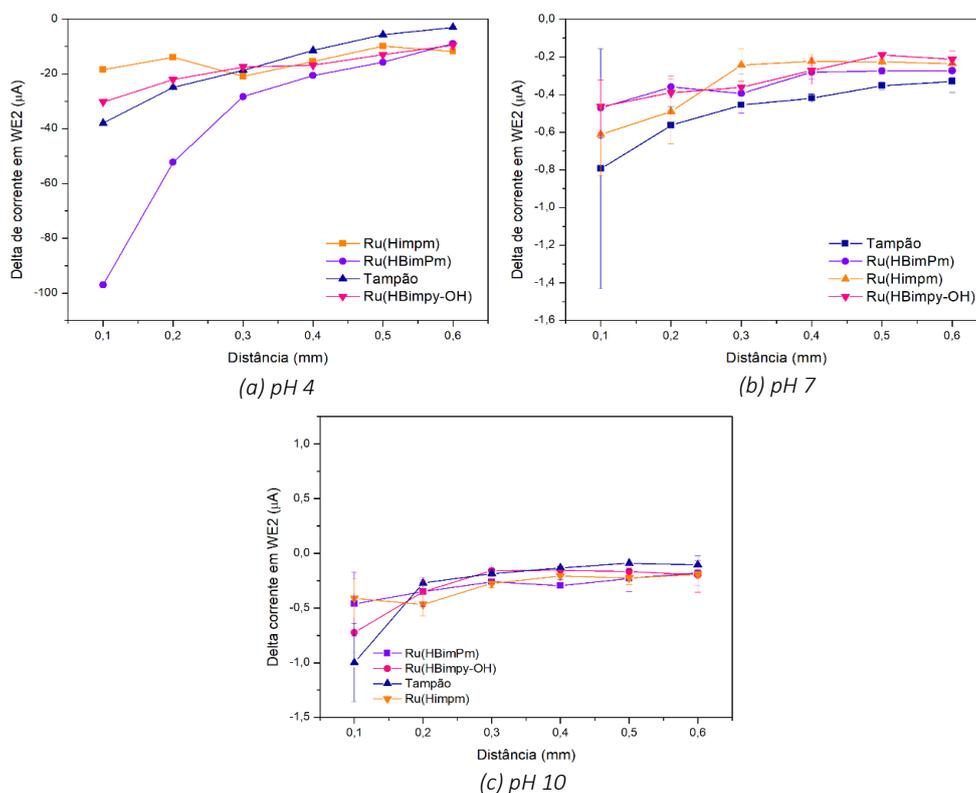


Figura 3. Variação de corrente para determinados pH

De acordo com os resultados, conforme os eletrodos WE1 e WE2 se aproximam, a variação de corrente detectada aumenta, evidenciando uma maior concentração de oxigênio próximo à superfície do eletrodo. A partir da corrente reportada na distância de 0,1mm (Figura 3), foi realizada uma comparação entre a concentração de O₂ na superfície do WE1 (Figura 4).

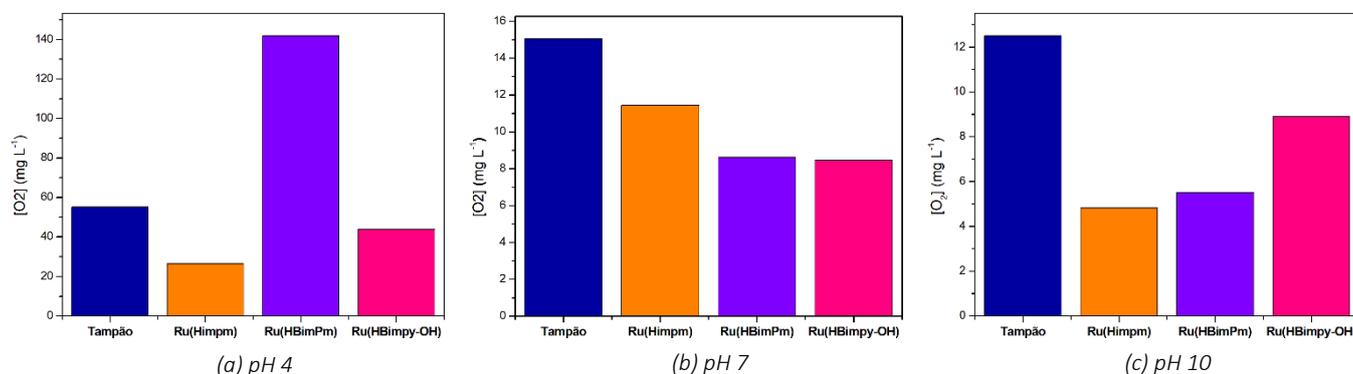


Figura 4. Histogramas de concentração de oxigênio para determinados pH

De acordo com os histogramas, é notável que entre as condições investigadas a melhor eficiência está ligada ao meio mais ácido. Além disso, nos pH 7 e 10, o branco de reagentes (tampão Britton-Robinson) apresentou maior produção de O₂.

O parâmetro de TOF (*turnover frequency*) é usado para comparar a eficiência entre cada catalisador em função do pH. O TOF é determinado pela frequência com que um centro catalítico converte o substrato em produto, através da equação $\frac{[O_2]}{[cat]*t}$, onde $[O_2]$ é o total produzido de oxigênio, $[cat]$ é a concentração de catalisador presente na solução e t é o tempo. Os dados de TOF para cada pH são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. TOF (*turnover frequency*) dos complexos analisados

Complexo	TOF ($10^{-1} s^{-1}$) pH4	TOF ($10^{-1} s^{-1}$) pH7	TOF ($10^{-1} s^{-1}$) pH10
Ru(HimpM)	1,658	0,716	0,302
Ru(HBimPm)	8,873	0,540	0,344
Ru(Himpy-OH)	2,743	0,531	0,558

Os dados apresentados na Tabela 2 indicam que quantitativamente, o pH de maior eficiência para os complexos analisados é o mais ácido, e dentre os complexos, o que apresentou melhor eficiência foi o Ru(HBimPm) em pH4.

CONCLUSÕES:

Ao longo da realização do projeto foi possível concluir que as diversas análises feitas foram capazes de mapear os catalisadores mais eficientes e ainda comparar como essa eficiência se altera em função do pH do meio. Além disso foi possível também evidenciar experimentalmente efeitos como a formação de gradiente de concentração do produto de reações redox, no caso, a decomposição pela oxidação da água.

De forma geral, os complexos analisados são eficientes para decomposição da água em meios ácidos, como foi evidenciado nas análises em pH 4, mas outros complexos podem apresentar outro comportamento. Nos demais pH a melhor produção de O₂ alcançou próximo de 15 mg/L, em pH10, e esse número não supera a menor concentração encontrada no meio mais ácido, que foi pouco mais de 25 mg/L.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Yoro, K. O.; Daramola, M. O. em *Advances in Carbon Capture*, Rahimpour, M. R., Farsi, M., Makarem, M. A., eds.; Woodhead Publishing: 2020, pp. 3–28.
- [2] Concepcion J. J, House R. L, Papanikolas J. M, Meyer T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 109 (39). (2012).
- [3] El-Khouly M. E, El-Mohsnawy E, Fukuzumi S. Solar energy conversion: From natural to artificial photosynthesis. *Journal of photochemistry and photobiology. C: Photochemistry Reviews*. 36-83 (31). (2017).
- [4] Rüttinger, W.; Dismukes, G. C. *Chemical Reviews* 1997, 97, PMID: 11848863, 1–24.
- [5] Matheu, R.; Ertem, M. Z.; Gimbert-Suriñach, C.; Sala, X.; Llobet, A. *Chemical Reviews* 2019, 119, 3453–3471