



ANÁLISE ELETROQUÍMICA DA EFICIÊNCIA DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA ÁGUA

Palavras-Chave: Decomposição da água, Catalisadores de rutênio, Oxigênio

Autores(as):

Isabela Antoniaci Duran, IQ – UNICAMP

Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga, IQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte das fontes de energia são provenientes de combustíveis fósseis, e com uma necessidade crescente de energia e uma preocupação com o futuro do planeta, visto os malefícios causados tanto pela obtenção quanto pela utilização de tais fontes, se faz necessário uma alternativa renovável e sustentável^{1,2}.

O interesse do nosso grupo de pesquisa é a obtenção de hidrogênio, uma possível alternativa para combustíveis fósseis, por meio da decomposição da água (*water-splitting*) utilizando métodos eletroquímicos para realizar este processo. Com essas técnicas é possível oxidar ou reduzir a água, liberando os gases hidrogênio e oxigênio como descrito na Eq. 1³. As reações presentes neste processo podem ser divididas em duas reações de meia-cela, conhecidas como reação de evolução de hidrogênio, *HER*, que ocorre no cátodo gerando $H_{2(g)}$ por meio da redução da água, e reação de evolução de oxigênio, *OER*, que ocorre no ânodo gerando $O_{2(g)}$ por meio da oxidação da água². O oxigênio, $O_{2(g)}$, é um subproduto da reação, assim como no processo da fotossíntese realizada pela natureza⁴.



A decomposição da água é um processo pouco eficiente do ponto de vista energético, sendo necessário o uso de um catalisador para torná-lo viável. Sem um catalisador, a reação seria muito lenta ou não ocorreria. Dessa forma, em nosso grupo são investigados catalisadores homogêneos, como, por exemplo, complexos utilizando rutênio. A determinação do oxigênio produzido é utilizada para avaliar a eficiência dos catalisadores. A quantificação é dificultada por se tratar de um gás em solução, sendo então necessária uma metodologia específica desenvolvida para a medição^{2,4}.

METODOLOGIA

O Tampão Britton-Robinson⁵ (1,0 mol L⁻¹) foi utilizado em todas as análises. Neste trabalho, os compostos foram estudados nos pHs 4, 7 e 10. O complexo analisado neste trabalho foi [Ru(Himpy)(bpy)₂]. Além disso, também realizou-se análises com o complexo [Ru(HBimpm)(bpy)₂] em pH 4. A concentração dos complexos em solução foi de 1 mmol L⁻¹.

Calibração

Para quantificar o oxigênio obtido por meio da catálise, inicialmente foram realizadas calibrações de sensores de O₂ com tempo de resposta rápida. Para tanto, uma cela específica foi desenvolvida em nosso grupo e construída utilizando impressão 3D. Usando este dispositivo é possível controlar a concentração de gás oxigênio presente na solução. Uma curva analítica foi então obtida em cada pH, comparando a resposta do sensor de O₂ com um medidor de oxigênio dissolvido (OD) HI98193, HANNA Instruments.

Determinação do produto dos catalisadores

Um dispositivo específico foi utilizado para determinar a concentração de O₂ na superfície do eletrodo. Este dispositivo conta com abertura para 4 eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (WE1, carbono grafite), um sensor de O₂ (WE2, platina), um contra eletrodo (CE, platina) e referência (RE, platina). O dispositivo apresenta mecanismos que permitem o ajuste da distância entre WE1 e WE2. Um microscópio digital foi calibrado e utilizado para ajudar no posicionamento dos eletrodos e para confirmar a distância medida. Foram realizadas medições no intervalo de 0,1 à 0,6 mm em três repetições.

Para realizar a reação de oxidação da água foi realizada uma voltametria de varredura linear no eletrodo WE1. Simultaneamente, para determinação de O₂ produzido, o sensor (WE2) foi mantido próximo de WE1 em potencial adequado e em modo de cronoamperometria. Assim, a corrente gerada ao final da cronoamperometria foi subtraída da corrente relativa ao O₂ já presente em solução, e convertida para concentração por meio das curvas analíticas.

Os valores de TOF (*Turnover Frequency*, número de moléculas reagindo por sítio ativo de catalisador, em unidade de tempo) foram calculados conforme a Eq. 2. Para tanto, foi utilizado a concentração de oxigênio produzido a distância de 0,1 mm, a concentração do catalisador como o número de sítios ativo, e o tempo de aproximadamente 5 segundos, conforme a região da onda catalítica.

$$\frac{[O_2]}{[Catalisador] \times (tempo)} \quad \text{Eq. 2}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das curvas analíticas para a determinação da concentração de O_2 em diferentes pHs são apresentados na Tabela 1. O coeficiente de determinação foi calculado em todas as curvas, obtendo-se valores superiores a 0,98, indicando uma boa relação. A Figura 1 apresenta um exemplo de curva analítica relativa ao pH 4.

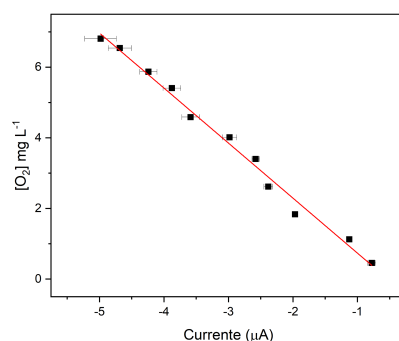


Figura 1. Curva analítica de concentração de oxigênio ($mg L^{-1}$) em função da corrente (μA).

Tabela 1. Parâmetros relativos às curvas de calibração da solução tampão utilizada nos pHs de interesse.

pH	Coefficiente angular ($\mu A mg^{-1} L$)	Coefficiente linear ($mg L^{-1}$)	Número de pontos	R^2
4	-1,469	-0,551	12	0,9838
7	-1,992	-0,752	11	0,9984
10	-1,307	-0,514	15	0,9950

Complexos de rutênio com ligantes bipyridina e 2-*aril*-imidazóis desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa foram analisados. O complexo $[Ru(Himpy)(bpy)_2]$ foi analisado nos pHs 4, 7 e 10, e o complexo $[Ru(HBimpm)(bpy)_2]$ no pH 4. Na Figura 2 é apresentado um esquema das estruturas químicas dos compostos analisados.

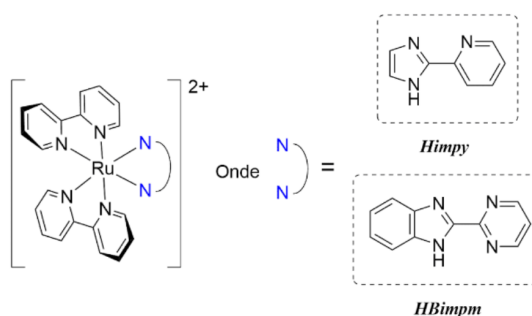


Figura 2. Complexos de $[Ru(Himpy)(bpy)_2]$ e $[Ru(HBimpm)(bpy)_2]$.

Como descrito na metodologia, a concentração de oxigênio foi calculada a partir da corrente obtida pelo sensor WE2. A Figura 3, referente ao complexo $[Ru(Himpy)(bpy)_2]$ em pH 4, apresenta o

comportamento da corrente em função da variação da distância entre WE1 e WE2. Observa-se que a concentração de oxigênio é maior em regiões próximas da superfície do eletrodo.

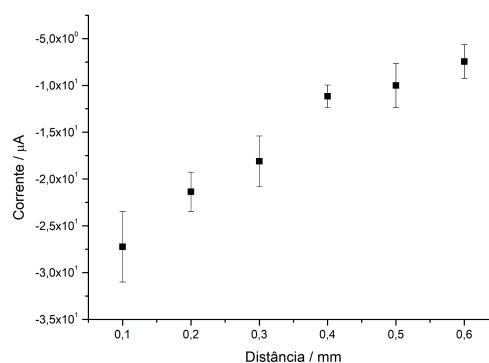


Figura 3. Média de triplicata da corrente pela distância entre WE1 e WE2 para o complexo $[\text{Ru}(\text{Himpy})(\text{bpy})_2]$ em pH 4.

Na Figura 4 são apresentadas a concentração de O_2 determinadas à distância de 0,1 mm para cada amostra analisada. Esta distância foi escolhida por melhor representar as características das curvas obtidas. A partir destes resultados, observou-se que os complexos apresentam atividade catalítica, produzindo maior quantidade de oxigênio quando comparado ao branco em pH ácido. O complexo $[\text{Ru}(\text{Himpy})(\text{bpy})_2]$ apresentou maior eficiência em pH 4 quando comparado ao segundo complexo, sendo que o estudo se seguiu com este complexo neste trabalho. Além da maior eficiência do complexo $[\text{Ru}(\text{Himpy})(\text{bpy})_2]$ em pHs mais ácidos, nos pHs 7 e 10 a presença do complexo na solução tem um comportamento inibidor.

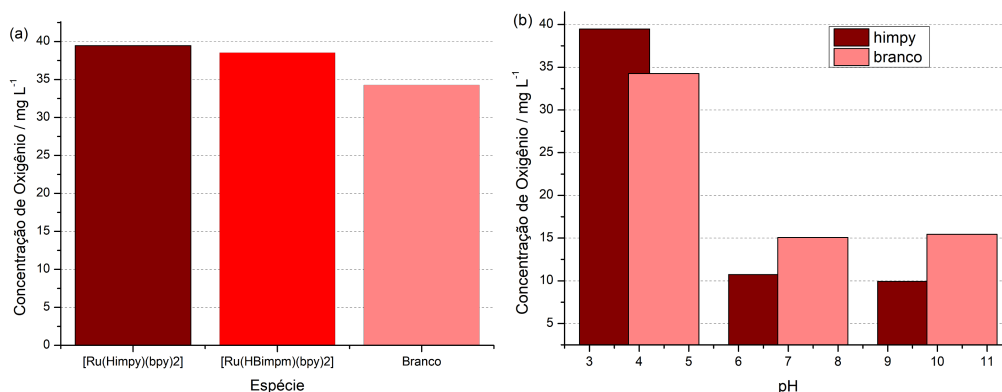


Figura 4. Concentração de oxigênio produzido (mg L^{-1}) para: (a) Ambos os catalisadores e branco de reagentes em pH 4. (b) $[\text{Ru}(\text{Himpy})(\text{bpy})_2]$ e branco de reagentes nos pHs 4, 7 e 10.

Os valores obtidos para concentração de oxigênio e TOF calculados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de concentração de oxigênio e TOF para cada espécie em diferentes pHs.

pH	espécie	[O ₂] (mg L ⁻¹)	TOF (10 ⁻² .s ⁻¹)
4	[Ru(HBimp)(bpy) ₂]	38,53	24,08
	[Ru(Himpy)(bpy) ₂]	39,47	24,67
7	[Ru(Himpy)(bpy) ₂]	10,74	6,71
10	[Ru(Himpy)(bpy) ₂]	9,92	6,20

O complexo [Ru(Himpy)(bpy)₂], apesar de apresentar altos valores de produção de gás, apresentou também uma tendência à decomposição, uma vez que foram necessárias muitas repetições, pois mesmo com polimento constante dos eletrodos houve diminuição considerável da concentração de oxigênio obtida entre análises.

CONCLUSÕES

Os complexos contendo Rutênio apresentam atividade catalítica. A atividade dos catalisadores varia em consequência do pH do meio, onde foi observado que em pHs mais básicos, a atividade catalítica diminui.

Em pH 4, o complexo [Ru(HBimp)(bpy)₂] apresentou menor eficiência catalítica em relação ao complexo [Ru(Himpy)(bpy)₂].

No entanto, apesar da quantidade de gás produzido pelo complexo [Ru(Himpy)(bpy)₂], este composto sofre uma perda da atividade catalítica, possivelmente por adsorção no eletrodo de trabalho.

BIBLIOGRAFIA

1. Acar, C.; Dincer, I. 3.1 Hydrogen Production, Comprehensive Energy Systems, Volume 3, pages 1-40. Elsevier Inc, 2018, doi:10.1016/B978-0-12-809597-3.00304-7.
2. Wang, S.; Lu, A.; Zhong, C.J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. Nano Converg. 2021 doi: 10.1186/s40580-021-00254-x..
3. Smolinka, T. FUELS – HYDROGEN PRODUCTION | Water Electrolysis. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, pages 394-413. Elsevier, 2009, doi: 10.1016/B978-0-444-52745-5.00315-4.
4. Renger, G. Photosynthetic water oxidation to molecular oxygen: apparatus and mechanism - Review. Biochimica et Biophysica Acta (ABBA) - Bioenergetics, Volume 1503, Issues 1-2, pages 210-214. United States Environmental Protection Agency, 2000, doi: 10.1016/S0005-2728(00)00227-9.
5. Britton, H. T. S.; Robinson, R. A. Cxcviii. Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. J. Chem. Soc., Royal Society of Chemistry (RSC), v. 0, n. 0, pages 1456–1462, 1931.