



# 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):

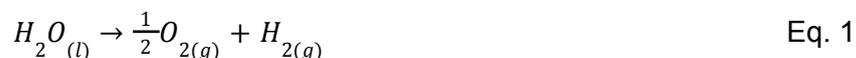
Isabela Antoniaci Duran, IQ – UNICAMP

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<sup>1,2</sup>.

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. 1<sup>3</sup>. 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 água<sup>2</sup>. O oxigênio,  $O_{2(g)}$ , é um subproduto da reação, assim como no processo da fotossíntese realizada pela natureza<sup>4</sup>.



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<sup>2,4</sup>.

## METODOLOGIA

O Tampão Britton-Robinson<sup>5</sup> (1,0 mol L<sup>-1</sup>) 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)<sub>2</sub>]. Além disso, também realizou-se análises com o complexo [Ru(HBimpm)(bpy)<sub>2</sub>] em pH 4. A concentração dos complexos em solução foi de 1 mmol L<sup>-1</sup>.

### Calibração

Para quantificar o oxigênio obtido por meio da catálise, inicialmente foram realizadas calibrações de sensores de O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> na superfície do eletrodo. Este dispositivo conta com abertura para 4 eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (WE1, carbono grafite), um sensor de O<sub>2</sub> (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 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 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.

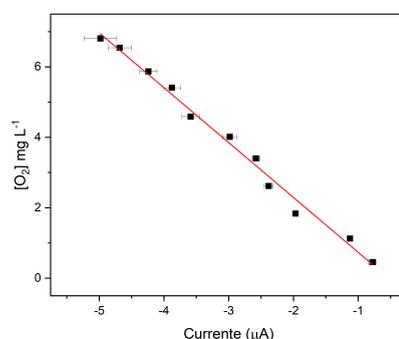


Figura 1. Curva analítica de concentração de oxigênio ( $mg L^{-1}$ ) em função da corrente ( $\mu A$ ).

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.

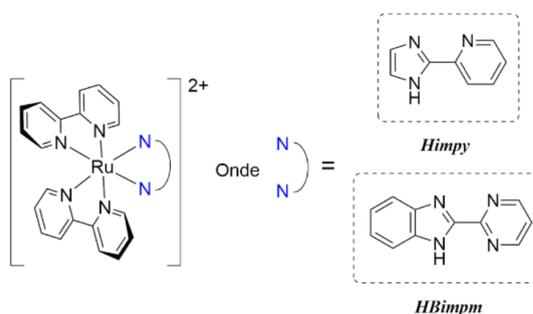


Figura 2. Complexos de  $[Ru(Himpy)(bpy)_2]$  e  $[Ru(HBimpm)(bpy)_2]$ .

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.

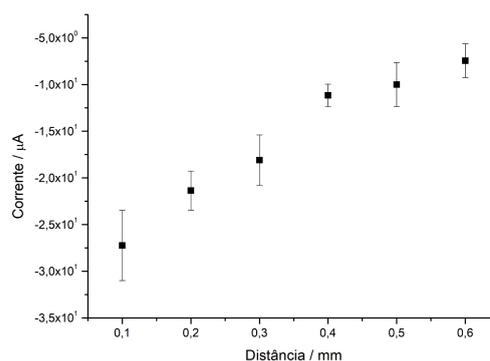


Figura 3. Média de triplicata da corrente pela distância entre WE1 e WE2 para o complexo  $[\text{Ru}(\text{Himpy})(\text{bpy})_2]$  em pH 4.

Na Figura 4 são apresentadas a concentração de  $\text{O}_2$  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.

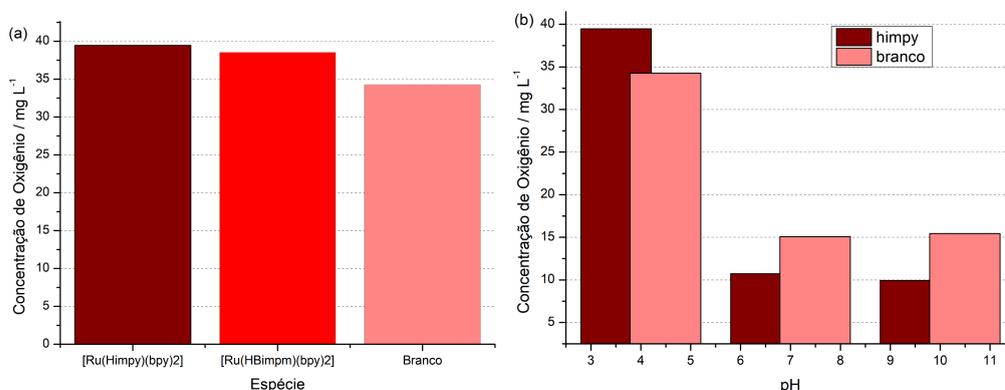


Figura 4. Concentração de oxigênio produzido ( $\text{mg L}^{-1}$ ) para: (a) Ambos os catalisadores e branco de reagentes em pH 4. (b)  $[\text{Ru}(\text{Himpy})(\text{bpy})_2]$  e branco de reagentes nos pHs 4, 7 e 10.

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 <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	TOF (10 <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
4	[Ru(HBimp)(bpy) <sub>2</sub> ]	38,53	24,08
	[Ru(Himpy)(bpy) <sub>2</sub> ]	39,47	24,67
7	[Ru(Himpy)(bpy) <sub>2</sub> ]	10,74	6,71
10	[Ru(Himpy)(bpy) <sub>2</sub> ]	9,92	6,20

O complexo [Ru(Himpy)(bpy)<sub>2</sub>], 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)<sub>2</sub>] apresentou menor eficiência catalítica em relação ao complexo [Ru(Himpy)(bpy)<sub>2</sub>].

No entanto, apesar da quantidade de gás produzido pelo complexo [Ru(Himpy)(bpy)<sub>2</sub>], 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/B978-044452745-5.00315-4.
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.