COMPLEXOS BIOINSPIRADOS COMO ELETROCATALISADORES NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

Valter Schwartz Boni (DQMC), Davi Reis Oliveira (DQMC), Carla Dalmolin (DQMC).

INTRODUÇÃO

Com o consumo contínuo de combustíveis fósseis não renováveis e a poluição ambiental causada pela sua combustão, pesquisas científicas tem focado em explorar novas fontes de energia sustentáveis e ambientalmente amigáveis. A energia de hidrogênio é a fonte renovável mais promissora devido ao alto valor calorífico vindo de uma combustão livre de poluentes, uma vez que a queima do H_2 gera apenas água. Há várias formas de produção de hidrogênio, que são classificados por um código de cores, em que, dependendo da fonte de energia e emissão de gases do efeito estufa, é classificado como cinza, azul ou verde. O H_2 classificado como verde (H2V), é obtido através da energia elétrica de fontes renováveis para o processo de eletrólise da água, e é o mais consistente com os planos de emissão zero.

O processo de obtenção do H2V envolve a Reação de Evolução de Hidrogênio (REH). Entretanto, a cinética desta reação é lenta e precisa de um catalisador. Tradicionalmente, materiais a base de platina são conhecidos pela excelente performance como catalisadores para a REH, entretanto, seu alto custo e escassez limita suas aplicações. Assim, explorar catalisadores baseados em metais mais abundantes que possam facilitar efetivamente a REH torna-se crucial.

Na natureza, enzimas do tipo hidrogenases são responsáveis pela redução do hidrogênio facilitando o movimento de prótons entre um centro metálico ou bimetálico e seus ligantes, formados por estruturas do tipo amina. Todavia, a utilização de enzimas em sua forma ativa é inviável devido ao alto custo e sensibilidade química. A modelagem biomimética, neste caso, entra como uma alternativa acessível, capaz de promover uma ampla gama de processos catalíticos. A preparação de complexos biomiméticos é realizada através de estudo e caracterização de metaloenzimas da reação de interesse (redução de H^+), tornando possível o desenvolvimento de moléculas de baixa massa molar e com propriedades físico-químicas semelhantes às das enzimas nativas.

Enzimas contendo Cu como centro ativo podem atuar como catalisadores em diferentes reações redox de processos biológicos, e são o modelo a ser utilizado para a produção de complexos metálicos capazes de catalisar a reação de redução do hidrogênio. O uso de ligantes com atividade redox vem sendo estudado como alternativa para a produção destes catalisadores. Os ligantes com atividade redox mais comuns são baseados em polipiridina, porfirina, ftalocianina e grupos de anéis contendo nitrogênio, conhecidos por agirem como reservatórios de elétrons. O uso de catalisadores sintetizados com Cu como centro metálico e diferentes tipos de porfirinas como ligantes mostrou que este mecanismo foi capaz de aumentar a corrente catalítica e o deslocar o sobrepotencial para valores mais positivos, sendo que este efeito aumenta com o aumento da concentração do catalisador. Entretanto, devido a complexidade da síntese dos ligantes utilizados, este trabalho propões o uso de ligantes a base de aminas e piridinas, de fácil obtenção e com propriedades catalisadoras já testadas na mimetização de outras enzimas.

DESENVOLVIMENTO

O complexo formado pelo ligante bis (2,2-bipiridino) complexado ao íon Cu(II) foi testado como catalisador, sendo nomeado como perclorato de bis (2,2-bipiridino) cobre (II) ou Cu(bpy). Este complexo foi sintetizado no Laboratório de Síntese e Catálise (SINCA) do Departamento de Química da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

O comportamento redox do Cu(bpy) foi avaliado por voltametria cíclica e voltametria de varredura linear em solução aquosa com 4,0 µmol/L do complexo em meio ácido, neutro e alcalino, utilizando platina ou carbono vítreo como eletrodo de trabalho, com velocidade de varredura de 2,0 $mV.s^{-1}$, de 0,4 a -1,0 V (*vs*. Ag/AgCl). Foram avaliadas as janelas de potencial eletroquímico e as correntes catódicas para o estudo do processo de redução de hidrogênio.

RESULTADOS

As Figuras 1 e 2 mostram a voltametria de varredura linear obtidas quando o eletrodo de trabalho utilizado foi a platina (Fig 1) ou o carbono vítreo (Fig 2), em meio ácido, neutro e alcalino. Observa-se comportamentos diferentes quando o eletrodo de trabalho utilizado é a platina ou o carbono vítreo. No primeiro caso, a presença do complexo em meio ácido deslocou o sobrepotencial para a REH para valores mais positivos, indicando seu efeito como catalisador do processo, mas o mesmo não ocorreu para o eletrólito em meio alcalino. Por outro lado, quando o eletrodo utilizado é o carbono vítreo, observa-se o efeito oposto, os menores valores (em módulo) de sobrepotencial foram observados em soluções do complexo em meio alcalino. Em meio neutro não é esperado valores eficientes para REH devido à menor quantidade de íons H^+ ou OH^- que participam do processo redox. A Tabela 1 resume os valores numéricos de sobrepotencial obtidos para gerar uma densidade de corrente de 10 $mA.cm^{-2}$, parâmetro referenciado na literatura.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de voltametria de varredura linear indicam que o complexo Cu(bpy) tem potencial para ser utilizados como catalisador da reação de evolução de hidrogênio. Entretanto, mais detalhes da reação de eletrólise da água devem ser avaliados, como a influência do material do eletrodo de trabalho. Como trabalhos futuros, é necessária uma maior compreensão do mecanismo de reação de redução do H^+ na presença do Cu(bpy), que provavelmente tem a participação do material do eletrodo de trabalho, de modo a compreender o efeito do pH da solução em cada caso.

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Síntese e Catálise (SINCA) e ao Prof. Dr. Fernando R. Xavier, pela disponibilização do complexo Cu(bpy) utilizado nesse trabalho.

Palavras-chave: hidrogênio verde; H2V; eletrocatálise; reação de evolução de hidrogênio; complexos bioinspirados

ANEXOS

Figura 1. *Voltamogramas obtidos em meio ácido, neutro e básico utilizando a Pt como eletrodo de trabalho.*

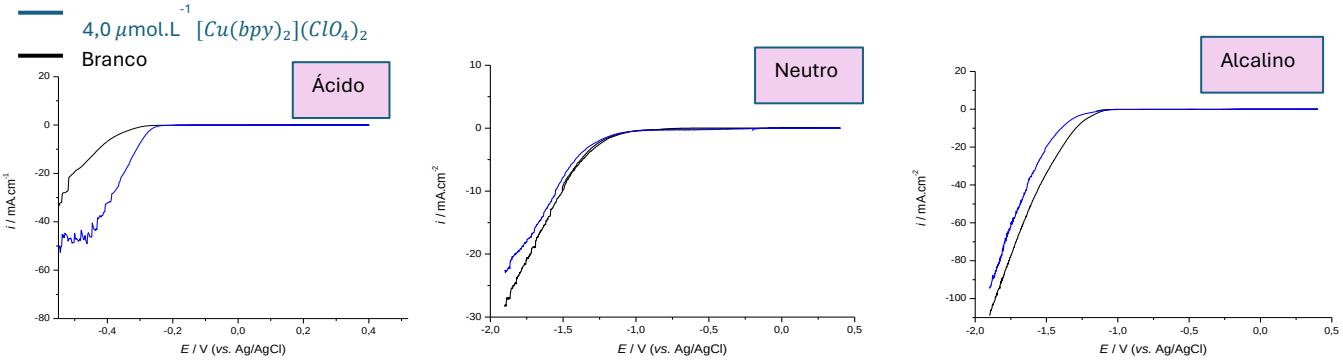


Figura 2. *Voltamogramas obtidos em meio ácido, neutro e básico utilizando Carbono Vítreo como eletrodo de trabalho.*

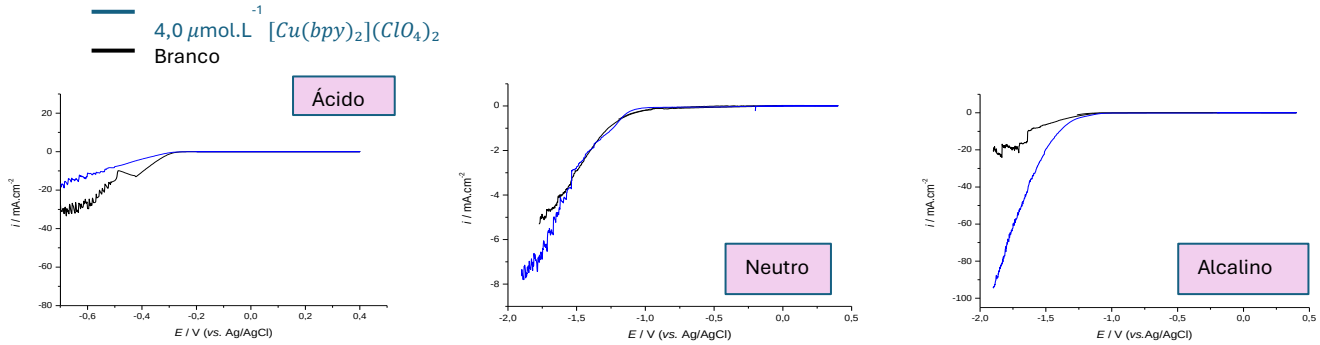


Tabela 1. *Sobrepotencial (em V vs. Ag/AgCl) necessário para obtenção de uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} na REH utilizando Cu(bpy) como catalizador em meios ácido, neutro e alcalino, para diferentes eletrodos de trabalho (Pt ou Carbono Vítreo).*

		Ácido	Neutro	Alcalino
Pt	Branco	-0.42	-1.51	-1.30
	Cu(bpy)	-0.31	-1.56	-1.39
CV	Branco	-0.39	-	-1.60
	Cu(bpy)	-0.53	-	-1.30

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Efficient electro/photocatalytic water reduction using a [NiII(N2Py3)]2+ complex. Pavithra, H. A. Kankanamalage, Shivnath Mazumder, Vishwas Tiwari, Kenneth K. Kpogo, H. Bernhard Schlegel and Claudio N. Verani. *Chem. Commun.,* **2016,** *52***,** 13357**.** DOI:10.1039/c6cc06629a.

2. Synergy between metals for small molecule activation: Enzymes and bio-inspired complexes. Ashta C. Ghosh, Carole Duboc, Marcello Gennari. *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, *428*, 213606. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213606.

3. Electrocatalytic Hydrogen Evolution of Transition Metal (Fe, Co and Cu)Corrole Complexes Bearing an Imidazole Group. Ling-Wei Wu, Yan-Fang Yao, Shi-Yin Xu, Xu-You Cao, Yan-Wei Ren, Li-Ping Si, Hai-Yang Liu. *Catalysts*, **2024**, *14*, 5. DOI: 10.3390/catal14010005

4. Exploring the Multifarious Role of the Ligand in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Pathways. Pankaj Kumar, Vyom Prakash Tyagi, Munmun Ghosh. *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*, e202302195. DOI: 10.1002/chem.202302195