



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
LABORATÓRIO DE COMPOSTOS INORGÂNICOS

Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã, Ituiutaba – MG - CEP 38304-402

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ÁCIDO
FÓRMICO CATALISADA POR COMPLEXOS
ORGANOMETÁLICOS DE RUTÊNIO CONTENDO
IMINOPIRIDINAS**

Aline da Silva Xavier da Cruz

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

Ituiutaba-MG

2024

ALINE DA SILVA XAVIER DA CRUZ

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ÁCIDO FÓRMICO CATALISADA POR
COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE RUTÊNIO CONTENDO IMINOPIRIDINAS**

Monografia de Conclusão de Curso
apresentada à Comissão Avaliadora
como parte das exigências do Curso de
Graduação em Química: Licenciatura do
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do
Pontal da Universidade Federal de
Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

Ituiutaba,

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. André Luiz Bogado (orientador)

Prof. Dr. Luis Rogério Dinelli

ICENP/UFU

Prof. Dr. Lísias Pereira Novo

ICENP/UFU

DEDICATÓRIA

À minha mãe, que sempre foi minha melhor amiga e me mostrou que o caminho poderia ser muito mais fácil quando ela segurava a minha mão. Fonte de inspiração de como ser uma profissional, mãe, amiga, e de nunca desistir dos seus sonhos.

Ao meu pai, que sempre foi meu herói e inspiração de cuidado e força. Que me mostrou que tudo seria possível e que sempre seria meu apoio.

À minha irmã, que sempre foi meu orgulho e que carrega toda a minha admiração. Ela, junto ao meu cunhado Luan, me proporcionou a sensação de conhecer e experimentar um amor puro com a minha sobrinha Jady, que me deu mais força e ânimo para enchê-los de orgulho.

Aos meus amigos e amigas, por cada chamada de vídeo, que foram meu apoio e minha calma em momentos em que tudo parecia dar errado.

Ao Emanuel, amigo que me acompanha há vinte anos, e que, pela primeira vez, nos vimos separados para crescer. Você foi essencial em cada decisão e nunca soltou minha mão. Nunca vou conseguir expressar em palavras toda a minha admiração.

À minha amiga Maria Vitória, e sua família, que foram um suporte de carinho em toda a minha jornada. Ela, que me enche de orgulho e me faz lembrar como é fácil amar.

Às minhas amigas Thaís, Vitória e Daiane, com quem compartilhávamos o sonho de viver sempre juntas. O destino nos levou a cada canto do país, mas nunca deixamos de nos apoiar, independentemente da distância. A admiração por cada uma de vocês sempre será gigantesca. Nunca conseguirei explicar como é fácil amá-las. Sinto que as crianças que queriam dividir a mesma casa ainda se veem felizes, agora dividindo a vida.

Ao meu professor e orientador André Luiz Bogado, que sempre me apoiou, independentemente das dificuldades, ajudando-me a crescer e mostrando que estou no caminho certo. Obrigada pela oportunidade, pela paciência em todos os momentos e por ser uma inspiração para continuar.

Aos meus amigos que fiz graças a pesquisa no LCI, Cássio e Lucas, que sempre me ajudaram e me deram segurança para caminhar de maneira mais confiante. Nunca esquecerei de cada risada e apoio quando achei que não tinha mais saída. Minha admiração e gratidão serão eternas, caminhar tendo vocês do lado foi mais fácil e me deixou muito mais segura do caminho que queria.

Aos meus companheiros de graduação e pesquisa, Vinicius, Felipe e Henrique, que, de perto, me faziam sentir raiva, mas, de longe, deixaram saudades. Sentirei falta dos nossos cafés, risadas e choros compartilhados.

Ao meu namorado Túlio, que sempre foi um amigo e me ajudou a manter a calma e a desacelerar. Ele mostrou que o caminho, quando compartilhado, se torna mais prazeroso e leve.

À República FuraZói, meu primeiro elo em Ituiutaba, que, ao me acolher, se tornou uma extensão da minha família, do início ao fim. Desde a primeira semana da graduação,

quando tive dengue, até as últimas semanas escrevendo este TCC no chão da sala. Minha gratidão será eterna, principalmente para Diogo e Barão. Dez anos passaram voando.

Aos meus amigos e amigas que fiz na graduação: Maria Fernanda, Carem, Brenda, Túlio, Renato, Alisson, Marcos, Gabriela, Stephanie e Laura. Cada sorriso, cada lágrima e cada vitória compartilhada com vocês nunca serão esquecidos. Cada um de vocês carrega minha admiração e gratidão por tornar o meu caminho mais leve e prazeroso.

Aos meus professores da Licenciatura e Bacharelado, em especial ao Paulo Vitor, que sempre foi fonte de inspiração e admiração. Espero conseguir cativar os alunos como fui cativada em cada aula ministrada por você.

Ao Professor Joel Baptista, que acompanha meu sonho desde o ensino médio e sempre acreditou em mim, ajudando-me no meu caminho. Ele se tornou um amigo e uma fonte de profunda admiração.

EPÍGRAFE

“É preciso não sentir medo.”

Jean Paul-Sartre

RESUMO

O presente estudo investigou a produção de hidrogênio molecular (H_2) por meio da decomposição catalítica do ácido fórmico (AF), utilizando compostos organometálicos de rutênio (II) como pré-catalisadores. O objetivo geral foi desenvolver um processo eficiente para a geração de H_2 , analisando a influência de diferentes ligantes N-N nos complexos catalíticos, quantificando o hidrogênio produzido e determinando parâmetros cinéticos e termodinâmicos de ativação das reações.

Os resultados indicaram que o complexo Amp apresentou a maior eficiência catalítica, destacando-se por elevados valores de frequência de turnover (TOF) e velocidades de conversão, especialmente em temperaturas mais altas. Em contrapartida, substituintes volumosos, como no complexo Tbump, reduziram a atividade catalítica devido à inibição da aproximação do substrato.

Os estudos cinéticos e termodinâmicos, realizados com base nos modelos de Arrhenius e Eyring, mostraram que o Amp possui maior energia de ativação ($72,68 \text{ kJ mol}^{-1}$), mas também maior eficiência catalítica em temperaturas elevadas, enquanto o Diimp apresentou desempenho intermediário. A presença de água no meio reacional foi testada apenas para o complexo Amp, resultando em menor eficiência catalítica. Já o complexo Diemp, avaliado exclusivamente a 90°C , apresentou desempenho promissor com valores elevados de TOF, sugerindo sua relevância em condições reacionais específicas.

Concluiu-se que a decomposição do ácido fórmico com catalisadores de rutênio é uma estratégia viável para a produção de hidrogênio, com destaque para o complexo Amp. Este trabalho oferece subsídios para futuras investigações, especialmente sobre o uso do complexo Diemp em diferentes condições.

Palavras-chave: Rutênio (II), Catálise homogênea, Hidrogênio Molecular.

ABSTRACT

This study explored the production of molecular hydrogen (H_2) through the catalytic decomposition of formic acid (AF) using ruthenium (II) organometallic compounds as precatalysts. The main goal was to develop an efficient process for hydrogen generation, analyzing the influence of various N-N ligands, quantifying hydrogen production, and determining the kinetic and thermodynamic activation parameters of the reactions.

Results revealed that the Amp complex exhibited the highest catalytic efficiency, characterized by elevated turnover frequencies (TOF) and conversion rates, particularly at higher temperatures. In contrast, bulky substituents, as in the Tbump complex, reduced catalytic activity due to substrate approach inhibition.

Kinetic and thermodynamic studies based on Arrhenius and Eyring models indicated that the Amp complex had a higher activation energy ($72.68 \text{ kJ mol}^{-1}$) but superior catalytic efficiency at elevated temperatures, while Diipmp displayed intermediate performance. The influence of water in the reaction medium was tested only for the Amp complex, resulting in lower catalytic efficiency. The Diemp complex, evaluated exclusively at 90°C , showed promising performance with high TOF values, highlighting its potential under specific conditions.

In conclusion, formic acid decomposition with ruthenium catalysts is a feasible approach for hydrogen production, with the Amp complex standing out. This study provides a foundation for future research, particularly on the use of the Diemp complex under varying conditions.

Keywords: Ruthenium(II), Homogeneous Catalysis, Molecular Hydrogen.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Complexo $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})_2]$

Figura 2. Gráfico de energia entre uma reação na presença e na ausência de catalisador.

Figura 3. O ácido fórmico (AF) como um portador de H_2 para o setor de transporte.

Figura 4. Estrutura do ligante Amp.

Figura 5. Estrutura do ligante Diipmp.

Figura 6. Estrutura proposta para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Amp})]\text{PF}_6$.

Figura 7. Estrutura proposta para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$.

Figura 8. Primeiro esquema de catálise para visualização do gás produzido.

Figura 9. Sistema de catálise que possibilita quantificação e qualificação do gás.

Figura 10. (A) Espectro vibracional na região do infravermelho, em ATR, para o ligante livre Amp e seu respectivo complexo, (B) Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Amp, obtido em acetonitrila, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 11. (A) Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em ATR, para o ligante livre Diipmp e seu respectivo complexo, (B) Espectro UV-Vis para o $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$ obtido em acetonitrila, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 12. Cristal do Complexo Amp.

Figura 14. Curva de Calibração referente ao Hidrogênio (H_2).

Figura 15. Curva de Calibração referente ao Dióxido de Carbono (CO_2).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Velocidade de conversão de cada complexo com os valores de TOF e k_{obs} , para a temperatura de 60°C.

Tabela 2. Dados sobre o aumento de eficiência catalítica com o aumento da temperatura, com o Amp apresentando valores de k_{obs} . superiores.

Tabela 3. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Diipmp, 60°C.

Tabela 4. Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG, Diipmp, 60°C.

Tabela 5. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Diipmp, 70°C.

Tabela 6. Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG. Diipmp, 70°C.

Tabela 7. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Diipmp, 80°C.

Tabela 8. Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG. Diipmp, 80°C.

Tabela 9. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Diipmp, 90°C.

Tabela 10 Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG. Diipmp, 90°C.

Tabela 11. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Amp, 70°C.

Tabela 12. Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG. Amp, 70°C,

Tabela 13. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Amp, 75°C.

Tabela 14. Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG. Amp, 75°C.

Tabela 15. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Amp, 80°C.

Tabela 16. Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG. Amp, 80°C.

Tabela 17. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Amp, 85°C.

Tabela 18. Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG. Amp, 85°C.

Tabela 19. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Amp, 90°C.

Tabela 20. Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG. Amp, 90°C.

Tabela 21. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Amp com H₂O, 90°C.

Tabela 22. Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG, Amp com H₂O, 90°C.

Tabela 23. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG, Diemp, 90°C.

Tabela 24. Produção de Dióxido de Carbono, mL, de acordo com as injeções no CG. Diemp, 90°C.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Gráfico de Arrhenius para os complexos Amp e Diipmp, destaca-se sua energia de ativação.

Gráfico 2. Gráfico de Eyring para a determinação dos parâmetros termodinâmicos da reação no estado de transição.

Gráfico 3. Gráfico de Produção de hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) a 90 °C.

Gráfico 4. Gráfico de produção total de hidrogênio e dióxido de carbono, comparando Diipmp e Diemp a 90°C.

Gráfico 5. Gráfico de produção total de hidrogênio e dióxido de carbono, comparando Amp e Amp com água, a 90°C.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese dos ligantes N-N.

Esquema 2. Síntese do Complexo.

Esquema 3. Síntese dos complexos de Ru (II).

ABREVIATURAS E SIGLAS

IV	Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho.
UV/Vis	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível.
CG-TCD	Cromatografia Gasosa com Detector de Condutividade Térmica.
C	Condutimetria.
T	Temperatura.
t	Tempo.
AF	Ácido Fórmico.
TOF	Frequência de turn-over.
v/v	Razão volume por volume.
Amp	(piridina-2-metileno).
Diipmp	2,6-diisopropil-N-(piridina-2- metileno).
Clmp	4-cloro-N-(piridina-2-metileno).
Tbump	4-terc-butil-N-(piridina-2-metileno).
Diemp	2,6-dietil-N-(piridina-2-metileno).

LISTA SÍMBOLOS

J, kJ	Joule, quilojoule.
K	Kelvin.
$K^\ddagger$	Constante termodinâmica de equilíbrio.
kcal mol ⁻¹	Quilocaloria por mol.
L, mL, μ L	Litro, mililitro, microlitro.
mmol	milimol.
mol L ⁻¹	Concentração Molar.
°C	Grau Celsius.
R	Constante dos Gases Ideais.
n	Número de Mols.
P	Pressão atmosférica.
V	Volume.
R ²	Coefficiente de Determinação.
$\Delta G^\ddagger$	Energia Livre de Gibbs.
$\Delta H^\ddagger$	Variação de Entalpia.
$\Delta S^\ddagger$	Variação de Entropia.
E_a	Energia de Ativação.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Química Verde	17
1.2	Rutênio	18
1.3	Catálise	20
1.4	Hidrogênio	21
1.5	Ácido Fórmico	23
2.	OBJETIVO GERAL.....	26
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1	Considerações Gerais	27
3.1.1	Obtenção da Atmosfera inerte	27
3.1.2	Solventes.....	27
3.1.3	Reagentes.....	27
3.1.4	Cromatografia Gasosa com detector de condutividade térmica	27
3.1.5	Espectro Vibracionais na Região do Infravermelho (FT-IR).....	29
3.1.6	Espectros de absorção eletrônica na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) 29	
3.2	Síntese e Reações.....	29
3.2.1	Síntese dos ligantes.....	29
3.2.2	N-(piridina-2-metileno) (Amp).....	30
3.2.4	2,6-diisopropil-N-(piridina-2-metileno), (Diipmp)	30
3.3	Sínteses dos complexos	31
3.3.1	Complexo precursor $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ (1).....	31
3.3.2	Síntese dos complexos organometálicos de Rutênio (II) contendo os ligantes N-N doadores	32
3.3.3	$[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Amp})]\text{PF}_6$ (2)	32
3.3.4	$[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$ (3).....	33
3.4	Catálise	33
4	RESULTADOS	36
4.1	Estudo Inicial de Catálise – Sistema Coluna Invertida.....	36
4.2	Sistema de Catalise Otimizado – Com Estudo Termodinâmico e Cinético	38
4.2.1	Qualificação e Quantificação do Gás através do CG-TCD.	44
5	CONCLUSÃO.....	47
6	REFERÊNCIAS	48

7	APÊNDICE A – INSTRUMENTAÇÃO	50
8	APÊNDICE B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO CROMATOGRÁFICO GASOSO COM DETECTOR DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA.	51
9	APÊNDICE C – TABELAS REFERENTES A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E DIÓXIDO DE CARBONO ACOMPANHADAS PELO CG - TCD.	52
10	APÊNDICE D – GRÁFICOS DE PRODUÇÃO TOTAL DE HIDROGÊNIO	66

1. INTRODUÇÃO

1.1 QUÍMICA VERDE

A química verde, é a área da ciência que visa o desenvolvimento de processos e produtos químicos sustentáveis, minimizando o uso e a geração de substâncias prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Formalmente criada no início do ano de 1990, impulsionada pelas crescentes preocupações com os impactos ambientais causados pela indústria química^[1]. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) desempenhou um papel crucial nesse processo, especialmente através da liderança de Paul Anastas, então diretor de pesquisa em química. Ele é amplamente considerado um dos principais fundadores dessa área, juntamente com o cofundador John Warner, também um renomado cientista norte-americano.

O livro *Green Chemistry: Theory and Practice*, escrito por Anastas e Warner, estabelece os fundamentos da química verde através de doze princípios essenciais: Prevenção; Economia de Átomos; Produtos Menos Perigosos; Design de Substâncias Mais Seguras; Uso de Solventes e Auxiliares Mais Seguros; Eficiência Energética; Utilização de Matérias-Primas Renováveis; Redução de Derivados; Catálise; Design para Degradação; Monitoramento em Tempo Real para Prevenção da Poluição; e Substâncias Inherentemente Seguras para Prevenção de Acidentes^[2]. Esses princípios formam uma base teórica e prática que visa a transição para uma indústria química mais sustentável, promovendo a preservação ambiental e incentivando a inovação para tecnologias limpas.

O avanço em pesquisas voltadas à sustentabilidade tem sido impulsionado por políticas nacionais, como a Lei nº 12.305/2010, a Lei nº 12.187/2009 e o Decreto nº 7.404/2010^[3]. Essas legislações se alinham às diretrizes estabelecidas pelos princípios de desenvolvimento sustentável na química verde, contribuindo para áreas de pesquisa como a catálise, a criação de solventes menos nocivos ao meio ambiente e o emprego de processos que utilizam matérias-primas renováveis^[4]. Clark^[5], afirma que a busca por tecnologias mais sustentáveis traz novos desafios. No entanto, esses desafios também criam oportunidades para avanços em química.

Ademais, a química verde não apenas oferece soluções para mitigar os impactos ambientais, como aponta novos caminhos para a indústria química, destacando-se como uma disciplina central na busca por um futuro mais sustentável.

1.2 RUTÊNIO

Ruthenia, do latim Rússia, é nome dado ao novo elemento em 1844, descoberto pelo químico russo Karl Karlovitch Klaus. Rutênio, é um metal raro encontrado na natureza em associação com outros metais do grupo: Platina (Pt), Paládio (Pd), Irídio (Ir), Ósmio (Os) e Ródio (Rh)^[6]. O rutênio está localizado no bloco d, grupo 8, do quinto período da tabela periódica, com a configuração eletrônica [Kr] 4d⁷ 5s¹. Trata-se de um metal relativamente caro, caracterizado por sua dureza, fragilidade, brilho metálico e alta resistência à corrosão, têm uma densidade de 12,45 g/cm³ e um elevado ponto de fusão, 2334 °C. Os estados de oxidação mais comuns são +2, +3 e +4, embora seja possível encontrar compostos desse metal com números de oxidação variando de -2 a +8^[7].

A principal fonte de rutênio no mundo provém de jazidas localizadas na África do Sul, América do Norte, América do Sul e nos Montes Urais, na Rússia. No Brasil, no entanto, a presença desse metal no subsolo é bastante limitada. O rutênio apresenta uma ampla gama de aplicações, que vão desde a fabricação de ornamentos até seu uso em tecnologias avançadas, como chips e discos rígidos para computadores, telas de plasma e na produção de polímeros. Além disso, ele é amplamente utilizado em processos catalíticos, como oxidações e hidrogenações, e na microeletrônica, especialmente na forma de filmes finos^[6].

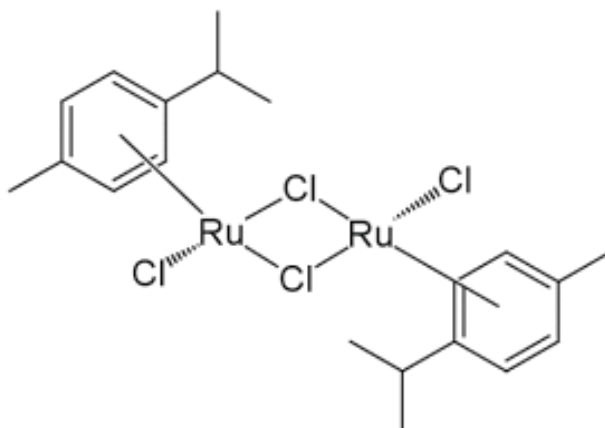
A química dos complexos de rutênio tem despertado grande interesse devido à ampla diversidade de estruturas e reatividades exibidas pelos compostos desse metal. Nas últimas décadas, diversos estudos têm sido conduzidos com o objetivo de avaliar a relevância dos efeitos estéricos e eletrônicos desses complexos, que interagem com uma vasta gama de ligantes^[8, 9].

Os compostos de rutênio se destacam especialmente por suas aplicações em catálise homogênea. Embora os sistemas heterogêneos ainda predominem na maioria das aplicações industriais, há um progresso significativo na utilização desses compostos em processos homogêneos em escala industrial. Esse avanço deve-se a algumas vantagens específicas, como alta atividade catalítica, utilização de condições reacionais mais suaves, elevada seletividade, estereoespecificidade, reprodutibilidade, além da possibilidade de modelagem dos ligantes para modificar propriedades e estudar os mecanismos que ocorrem durante a catálise.^[10]

Os compostos organometálicos de rutênio que contêm o grupo η^6 -areno, caracterizado por um anel aromático coordenado a um metal de transição por meio de

todos os seis carbonos do anel utilizando seus elétrons π , têm sido amplamente investigados, principalmente devido às suas propriedades distintivas e às diversas aplicações em áreas como catálise e terapias medicinais^[11]. Esses complexos são frequentemente encontrados na forma de dímeros, como exemplificado pelo complexo $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$, representado na Figura 1.

Figura 1. Complexo $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$.



Fonte: Literatura^[12].

Nesse tipo de estrutura, o átomo de rutênio coordena-se a um ligante *p*-cym, que é um areno, e a cloretos que atuam como ligante ponte ($\mu\text{-Cl}$) entre os dois centros metálicos, resultando em uma organização dimérica^[11, 13]. Além disso, tais complexos são conhecidos por sua estabilidade térmica e versatilidade na formação de novos compostos com potencial reatividade química^[10, 11].

Os compostos de rutênio contendo arenos utilizam três sítios de coordenação no metal, deixando os demais disponíveis para a interação com outros ligantes^[6, 14]. Devido à sua estabilidade e baixa reatividade em reações de substituição, os arenos são considerados ligantes espectadores, pois, apesar de estarem ligados ao metal, não alteram significativamente a reatividade do metal nas reações de substituição ou coordenação. Isso ocorre porque os arenos, como o benzeno, possuem uma estrutura estável e baixa reatividade, mantendo a estabilidade do complexo metálico sem interagir fortemente com outras espécies. Muitas vezes, os arenos estão associados a ligantes bidentados, como as α -diiminas, que possuem nitrogênio em sua estrutura, ou bidentados contendo oxigênio, fósforo e enxofre, que, ao se ligarem ao metal, estabilizam o complexo e podem facilitar a reatividade ou a troca de ligantes.

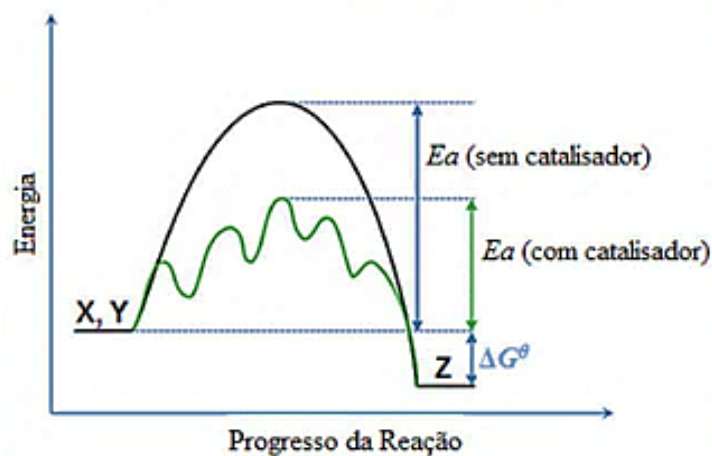
[14, 15]. Vista disso, destacam-se por aplicações em áreas diversas que vão da biológica até a catalítica^[13].

1.3 CATÁLISE

Em novembro de 1794, a química Elizabeth Fulhame, publica seu livro “*An Essay On Combustion*”. Esse norteou avanços importantes para a catálise, sendo a pioneira em definições com base em seus experimentos de oxidação e redução^[16, 17]. Em 1836, Jöns Jacob Berzelius empregou o termo "catalisador" para descrever fenômenos de decomposição e transformação química. Berzelius observou que os catalisadores exerciam uma influência única, afetando a interação entre diferentes substâncias químicas^[18].

A catálise é caracterizada como um processo no qual a velocidade de uma reação química é significativamente aumentada pela presença de uma substância chamada catalisador^[19]. Logo, o papel do catalisador é direcionar a reação por uma rota reacional diferente, diminuindo a energia de ativação (Figura 2)^[19, 20]

Figura 2. Gráfico de energia entre uma reação na presença e na ausência de catalisador.



Fonte: Literatura^[21].

Há duas modalidades de catálise: a heterogênea, caracterizada pela presença de um catalisador com ampla área de contato, situado em uma fase distinta do meio reacional; e a homogênea, na qual tanto o catalisador quanto os reagentes encontram-se na mesma fase^[20-22]. No contexto da catálise homogênea, os catalisadores ativos, sejam eles organometálicos ou não, possuem sítios catalíticos acessíveis, o que muitas vezes permite o controle da quimiosseletividade, regioseletividade e enantioseletividade.^[23]

Uma elevada atividade catalítica provoca reações extremamente rápidas, mesmo com a presença de pequenas quantidades de catalisador, o que implica em uma mudança na velocidade da reação^[24]. Uma maneira de medir essa eficiência é determinar quantos ciclos um catalisador consegue suportar^[24].

Para determinar a eficiência de um catalisador, utiliza-se o número de turnover (TON) e a frequência de turnover (TOF). O TON indica a produtividade ao expressar a quantidade de produto gerado em mol por mol de catalisador, enquanto o TOF, que pode ser uma das maneiras de representar a atividade catalítica, é calculado dividindo-se o TON pelo tempo, normalmente em horas^[25]. Um catalisador eficaz deve exibir tanto um alto TON quanto um elevado TOF, o que demonstra uma produção eficiente e uma alta taxa de reação. Esses índices são essenciais para comparar catalisadores em reações químicas e são particularmente úteis na avaliação de seu potencial em escalas industriais^[15, 25]. A catálise homogênea oferece vantagens como alta seletividade, eficiência e condições de reação mais brandas, tornando-a amplamente aplicada em diversos processos químicos. Embora apresente essas vantagens, a catálise homogênea enfrenta um desafio relacionado à separação do produto final em relação ao catalisador utilizado^[20].

Os metais de transição desempenham um papel fundamental na catálise, sendo cruciais para muitos processos químicos, o que tem impulsionado avanços significativos nos estudos da área^[26, 27]. E dentre eles, o rutênio é amplamente utilizado, tanto no contexto industrial como acadêmico.
[26].

1.4 HIDROGÊNIO

O hidrogênio (H_2) é formado por duas palavras de origem grega: "hidro", que significa água, e "genes", que se refere à formação. Esse termo foi atribuído por Antoine Lavoisier em 1783^[28].

O hidrogênio (H_2) é uma substância amplamente presente na natureza, embora raramente encontrado em sua forma pura na Terra, sendo mais comum em combinações com outros elementos. Em sua forma molecular, é composto por dois átomos de hidrogênio unidos por uma ligação covalente, caracterizada pelo compartilhamento de elétrons. Além disso, sua estrutura simples e estável contribui para propriedades químicas e físicas singulares, permitindo sua participação em diversas combinações naturais, como

na água (H₂O) e nos hidrocarbonetos^[35]. Trata-se de um gás incolor, inodoro e insípido, com uma notável capacidade de armazenamento de energia, o que o torna um elemento-chave em várias aplicações científicas e tecnológicas.

O hidrogênio apresenta a maior densidade de energia por unidade de massa em comparação com qualquer outro combustível conhecido, com aproximadamente 52.000 BTUs (Unidades Térmicas Britânicas) por unidade de massa (120,7 quilojoules por grama), o que equivale a cerca de três vezes mais calor por libra do que o petróleo em estado líquido^[29]. Isso se deve, em grande parte, ao seu tamanho e características moleculares simples, que permitem uma liberação de energia altamente eficiente durante a combustão. A elevada energia contida no hidrogênio também implica que sua energia de explosão seja aproximadamente 2,5 vezes superior à dos hidrocarbonetos convencionais. Assim, para a mesma massa, as explosões do gás hidrogênio apresentam um potencial destrutivo maior e ocorrem de forma mais rápida^[30], o que representa uma desvantagem, já que o hidrogênio pode explodir facilmente sob certas condições. Essa característica, embora torne o hidrogênio uma opção cada vez mais explorada como fonte renovável de energia elétrica e térmica, também exige cuidados especiais em seu armazenamento e manuseio, apesar de sua combustão liberar apenas H₂O e energia, sem subprodutos poluentes.^[31, 32]

Dentre os principais países envolvidos no setor de hidrogênio, a Alemanha se destaca como um grande importador, enquanto a Austrália e o Chile figuram entre os maiores exportadores^[33]. A China, por sua vez, é a maior produtora mundial de hidrogênio, com uma produção anual estimada em 33 milhões de toneladas, predominantemente de origem fóssil. No entanto, o país tem como meta produzir entre 100 mil e 200 mil toneladas de hidrogênio verde até 2025^[33].

Dado o potencial do hidrogênio como uma solução energética sustentável, é fundamental entender as diferentes formas pelas quais ele pode ser produzido. Para essa classificação, o hidrogênio é dividido em várias categorias com base nas fontes de energia e nos processos utilizados em sua produção, o que impacta diretamente sua sustentabilidade e seu papel na transição energética global^[34]. Entre os diferentes tipos de hidrogênio, destacam-se: o Hidrogênio Cinza, produzido a partir de combustíveis fósseis, liberando CO₂ no processo; o Hidrogênio Azul, cuja produção é comparável à do cinza, mas com captura e armazenamento de carbono, reduzindo suas emissões de CO₂; o Hidrogênio Verde, obtido por eletrólise da água utilizando energia renovável, sem emissões de carbono; o Hidrogênio Turquesa, gerado pela pirólise do metano, com menor

impacto ambiental em comparação com outras formas; o Hidrogênio Amarelo, produzido por eletrólise com eletricidade proveniente de fontes nucleares; o Hidrogênio Marrom e Preto, originados do carvão, com alta emissão de CO₂; o Hidrogênio Rosa, obtido por eletrólise utilizando energia nuclear, com uma abordagem similar ao hidrogênio amarelo, mas com ênfase em processos controlados de eletrólise; e o Hidrogênio Branco, extraído de forma natural ou geológica, sendo mais comum em depósitos subterrâneos^[35].

Além disso, o hidrogênio desempenha um papel fundamental na descarbonização de setores industriais e na transição para uma matriz energética mais limpa^[36]. Seu uso em células de combustível, por exemplo, tem se mostrado promissor para o transporte sustentável, oferecendo uma alternativa viável aos combustíveis fósseis. As pesquisas e o desenvolvimento contínuo nesta área são essenciais para otimizar processos de produção e ampliar a adoção do hidrogênio como uma solução energética eficaz e ambientalmente responsável^[35, 37].

As células de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química do hidrogênio diretamente em eletricidade, sem a necessidade de processos de combustão. Essas células funcionam por meio de uma reação entre o hidrogênio e o oxigênio, onde o hidrogênio é dissociado em prótons e elétrons^[36]. Os elétrons geram uma corrente elétrica enquanto os prótons passam através de um eletrólito, e, no final do processo, os prótons e elétrons se combinam com o oxigênio para formar água, sendo este o único subproduto. As células de combustível são consideradas uma tecnologia promissora para aplicações em veículos elétricos, sistemas de geração de energia e dispositivos portáteis, devido à sua alta eficiência e emissão zero de poluentes, tornando-as uma alternativa sustentável às fontes de energia tradicionais^[36].

1.5 ÁCIDO FÓRMICO

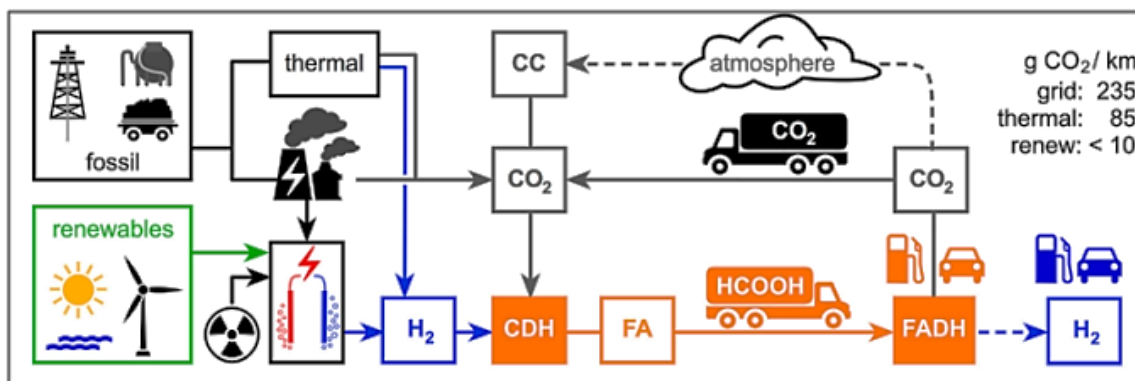
O ácido fórmico foi isolado e identificado pela primeira vez em 1671 pelo cientista inglês John Ray^[38]. Ele extraiu o composto ao destilar grandes quantidades de formigas esmagadas, originando o termo "fórmico", que vem do latim *formica*, significando "formiga". Conhecido pela IUPAC: ácido metanóico, é o ácido carboxílico mais simples, apresentando-se como um líquido incolor, corrosivo e altamente solúvel em água^[39].

Embora seja biodegradável tanto no solo quanto na água, seu odor pungente e propriedades tóxicas representam riscos à saúde humana e ao meio ambiente^[38, 40].

Vale ressaltar que o ácido fórmico tem um teor elevado de hidrogênio (4,4% em massa), é considerado uma promissora fonte de hidrogênio molecular (H_2)^[41]. Devido a essa propriedade, a reação de desidrogenação do ácido fórmico, que gera H_2 e CO_2 , tem sido amplamente investigada por meio de diferentes sistemas catalíticos heterogêneos e homogêneos, com o objetivo de encontrar catalisadores que ofereçam o melhor desempenho^[42, 43]. Essa capacidade torna o ácido fórmico apto para ser utilizado diretamente em células a combustível de ácido fórmico ou indiretamente, em células a combustível de hidrogênio^[44].

O ácido fórmico se torna um atrativo em relação à química verde pelo seu uso como Transportador de Hidrogênio Orgânico Líquido (LOHC), oferece vantagens em segurança e maneira de recarga^[45, 46]. Na Figura 3, o FA é utilizado como um portador de H_2 para o setor de transporte.

Figura 3. O ácido fórmico (FA) como um portador de H_2 para o setor de transporte.



Legenda: Thermal (Reações de Calor); CDH (Catálise Desidrogenação para Hidrogenação) FA (Ácido Fórmico); HCOOH (Peróxido de Ácido Fórmico); FADH (Desidrogenação do Ácido Fórmico) e CC (Ciclo de Carbono).

Fonte: Literatura^[46].

A Figura 3, ilustra o ciclo de captura, conversão e utilização do ácido fórmico como vetor de armazenamento de hidrogênio, destacando os fluxos de carbono e energia associados. Nesse sistema, duas fontes energéticas principais são identificadas: as fósseis, como petróleo e carvão, que geram energia térmica e emissões significativas de CO_2 , e as renováveis, como solar, eólica, hídrica e nuclear, que produzem eletricidade limpa. A eletricidade gerada por fontes renováveis é fundamental para processos de eletrólise, responsáveis pela produção de hidrogênio (H_2) sem emissões de carbono, contribuindo para a sustentabilidade energética. O dióxido de carbono (CO_2) resultante das atividades

fósseis ou capturado diretamente da atmosfera é reutilizado na síntese de ácido fórmico por meio de processos catalíticos, configurando uma abordagem circular que evita a liberação do CO₂ no ambiente.

O ácido fórmico, assim produzido, atua como um meio eficiente e seguro de armazenamento e transporte de hidrogênio, devido à sua estabilidade e alta densidade energética. Ele pode ser facilmente transportado para diferentes locais e reconvertido em hidrogênio e CO₂ por meio de reações catalíticas. O hidrogênio obtido é utilizado como combustível em células a combustível, possibilitando sua aplicação em veículos e outros dispositivos de alta eficiência energética. Essa abordagem combina a mitigação das emissões de carbono com a integração de tecnologias limpas, promovendo a transição para uma economia de baixo carbono, enquanto reduz os impactos ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis.

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral produzir hidrogênio molecular (H_2) a partir da decomposição catalítica do ácido fórmico (AF), utilizando compostos organometálicos de rutênio (II) como pré-catalisadores.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Aplicar os complexos na decomposição do AF, buscando investigar a influência dos diferentes ligantes N-N.
- Quantificar a quantidade de hidrogênio produzido a partir da reação de decomposição do AF em um cromatograma a gás com detector térmico;
- Determinar parâmetros cinéticos e termodinâmicos de ativação das reações catalíticas, entre os quais: leis de velocidade, $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ e energia de ativação (E_a).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Considerações Gerais

3.1.1 Obtenção da Atmosfera inerte

Todas as sínteses dos complexos e catálises foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio. Na etapa experimental, o processo de purificação do gás foi conduzido mediante a passagem de fluxo de argônio por um sistema de colunas de vidro. Esse sistema continha ácido sulfúrico, sílica gel azul (tamanho de partícula entre 4 e 8 mm), cloreto de cálcio e um catalisador do tipo BTS, adquirido da Sigma Aldrich. A coluna com catalisador é mantida a 60 °C para que esse permaneça ativo. Este procedimento é adotado para secar o gás comercial 99,999 % de procedência da Indústria Brasileira de Gases IBG ou White Martins.

3.1.2 Solventes

Todos os solventes utilizados nas sínteses dos ligantes e seus respectivos complexos passaram por processos de purificação segundo os métodos usuais da literatura. Os principais solventes utilizados neste trabalho foram: acetona, diclorometano, éter dietílico, e metanol.

3.1.3 Reagentes

Utilizaram-se os seguintes reagentes químicos: Tricloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 2-piridinacetaldeído, anilina, 2,6-diisopropil (Diipmp), N-(piridina-2-metileno) (Amp), Ácido Fórmico (CH_2O_2) e Trietilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$).

3.1.4 Cromatografia Gasosa com detector de condutividade térmica

As análises de cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (TCD) foram realizadas utilizando um cromatógrafo de gás pertencente ao Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI), vinculado ao Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). O equipamento foi configurado com temperatura do forno ajustada para 100,0 °C, fluxo total de 5,0 mL/min e fluxo de purga (purge flow) de 3,0 mL/min, utilizando o método de integração Whole Bandwidth Integration (WBI) para processamento dos dados.

A coluna utilizada foi do tipo Shincarbon, com comprimento de 2,0 m, diâmetro interno de 1,00 mm (ID) e espessura de filme de 1,00 μm , suportando temperaturas de até 300,0 °C. Durante as análises, a coluna foi mantida a 40,0 °C, com um tempo de equilíbrio de 3,0 minutos.

O detector de condutividade térmica (TCD) foi operado a uma temperatura de 200,0 °C, com taxa de amostragem ajustada para 40 milissegundos e tempo total de análise de 5,0 minutos. A corrente do detector foi zerada durante os processos de inicialização e desligamento do equipamento, sendo configurada para 20 mA durante o funcionamento. Como gás de arraste (makeup gas), foi utilizado Argônio, com um fluxo de 8,0 mL/min.

A calibração do equipamento foi realizada no próprio laboratório de pesquisa, o LCI, curva de calibração para o dióxido de carbono (CO_2), a qual incluiu mais de 40 injeções em volumes variados (250, 500, 750, 1000, 1500, 1750, 2000, 2250 e 2500 μL), resultando em um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9911, encontra-se no Apêndice A -Figura 15. A curva de calibração para o hidrogênio (H_2), seguindo o mesmo padrão de injeções em diferentes volumes, alcançando um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9980, encontra-se no Apêndice A -Figura 14.

Após a calibração de ambas as curvas, o procedimento seguiu o padrão estabelecido pelo equipamento. Após sua inicialização, foi necessário acessar o método de calibração no software correspondente e utilizar a configuração em batch. Nesse processo, foram criadas pastas específicas para cada temperatura, injeção e complexos analisados, todas baseadas nas curvas de calibração previamente desenvolvidas. Esse método permite que o equipamento calcule as áreas correspondentes dos picos obtidos no cromatograma de cada injeção, possibilitando a quantificação dos volumes de H_2 e CO_2 produzidos.

As curvas de calibração foram utilizadas de maneira distinta, dependendo do objetivo relacionado às áreas de interesse. Para cada injeção realizada neste trabalho, as análises foram inicialmente baseadas na curva de calibração de H_2 , e posteriormente os cálculos referentes às áreas de CO_2 foram obtidos pelo sistema do software. Esse sistema processa os dados conforme configurado, garantindo precisão nos resultados.

Durante as análises, observou-se que os valores de H_2 eram detectados no tempo de retenção de 1,5 minutos, enquanto o pico correspondente ao CO_2 era registrado em 3,0 minutos. Essa distinção nos tempos de retenção foi essencial para a separação e identificação dos gases no experimento.

3.1.5 Espectro Vibracionais na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais na Região do Infravermelho, para os ligantes e complexos, foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro, FTIR Cary 630 da Agilent, com acessórios de ATR com cristal de diamante e tecnologia DialPath. Cada espectro foi obtido com resolução de 4 cm^{-1} e 140 varreduras, na região compreendida entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} . O equipamento pertence à Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e fica situado no Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

3.1.6 Espectros de absorção eletrônica na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Todos os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800, com controlador de temperatura SHIMADZU modelo TCC-100 (a $25,0 \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico, na faixa de 200 a 800 nm. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.2 Síntese e Reações

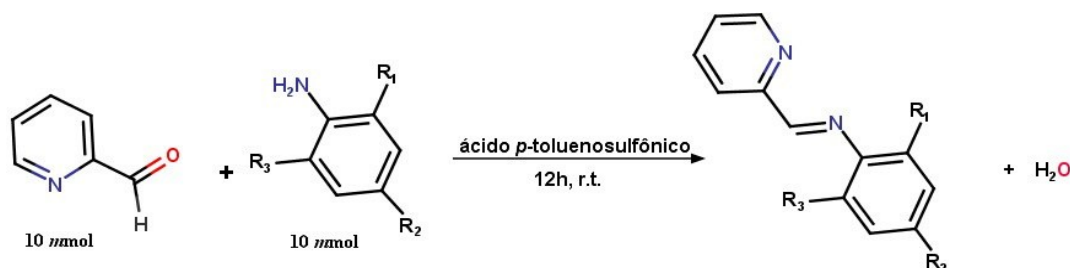
3.2.1 Síntese dos ligantes

Os ligantes utilizados neste trabalho foram obtidos a partir de uma rota sintética já publicada^[13] por outro integrante do grupo, que também os caracterizou durante o seu mestrado.

A rota geral para a síntese dos ligantes doadores N–N é descrita da seguinte maneira: anilinas substituídas nas posições *orto* ou *para* (10 mmol) foram dissolvidas em 15 mL de éter dietílico e, em seguida, foi adicionada uma solução contendo 10 mmol de 2-piridinocarboxialdeído, também dissolvida em 15 mL de éter dietílico, juntamente com 10% em mol de ácido *p*-toluenossulfônico. Essa mistura foi previamente agitada por 10 minutos. Posteriormente, a solução resultante foi mantida sob agitação por 12 horas à temperatura ambiente ($29\text{ }^{\circ}\text{C}$). Após esse período, observou-se uma mudança de coloração de bege para amarelo, com a formação de cristais amarelos em alguns casos. Quando esses cristais se formaram, foram filtrados e lavados com éter dietílico gelado.

No caso dos produtos obtidos como líquidos, estes foram filtrados por cânula e o solvente foi evaporado a vácuo, resultando em um óleo de coloração marrom escuro.

Esquema 1. Síntese dos ligantes N-N.

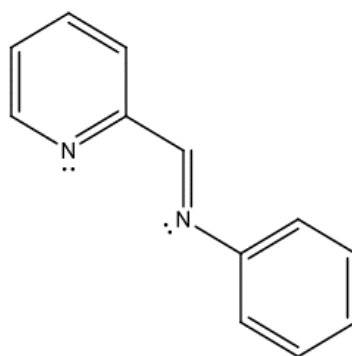


Fonte: Literatura^[13].

3.2.2 N-(piridina-2-metileno) (Amp)

Obtido na forma de um óleo avermelhado. Rendimento 85%.

Figura 4. Estrutura do ligante Amp.

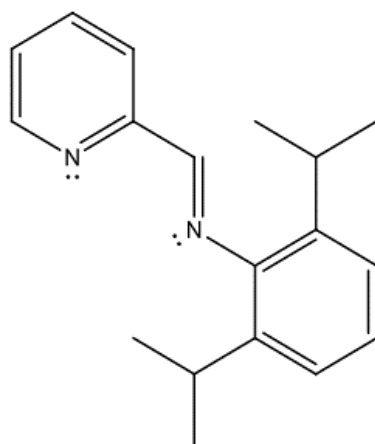


Fonte: Literatura^[13].

3.2.4 2,6-diisopropil-N-(piridina-2-metileno), (Diipmp)

Obtido nas formas de cristais e pó amarelo. Rendimento 95%.

Figura 5. Estrutura do ligante Diipmp.



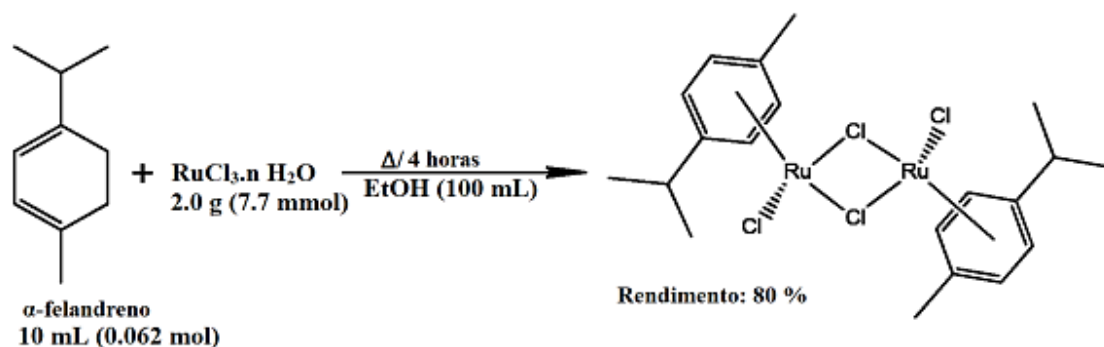
Fonte: Literatura^[13].

3.3 Sínteses dos complexos

3.3.1 Complexo precursor $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ (1)

O complexo foi sintetizado segundo o método descrito por WINKHAUS e SINGER. O complexo precursor foi obtido a partir da adição de 2,0 g (7,7 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a 100 mL de etanol contidos em um tubo Schlenk. Posteriormente foram adicionados 10 mL (62,0 mmol) de α -felandreno e em seguida a solução foi aquecida até entrar em refluxo (80°C), mantendo-a em agitação magnética sob atmosfera de argônio por 4 horas. Logo após, resfriou-se a solução, e o produto cristalino marrom-avermelhado foi filtrado com rendimento de cerca de 80%.

Esquema 2. Síntese do Complexo precursor.



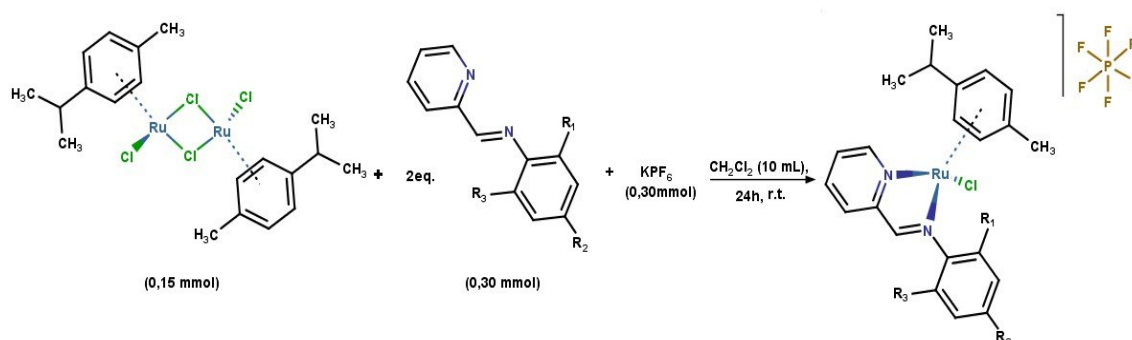
Fonte: Literatura^[13].

3.3.2 Síntese dos complexos organometálicos de Rutênio (II) contendo os ligantes N-N doadores

Uma rota sintética para a síntese dos complexos com fórmula geral $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{N-N})](\text{PF}_6)$ é descrita como se segue^[13]: Em um tubo Schlenk de 100 mL, (0,1 g; 0,16 mmol) do $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ foram dissolvidos em metanol (20 mL), obtendo uma solução de cor vermelha. A esta solução foram adicionados 2,2 equivalentes molar do ligante N-N (0,35 mmol) e do sal KPF_6 (0,066 g; 0,35 mmol).

A mistura reacional foi mantida sob agitação à temperatura ambiente, 27 °C, durante 18 h até se obter uma solução de cor amarela. Em seguida, o solvente metanol foi totalmente removido através de um sistema de evaporação a vácuo, o resíduo foi redissolvido em CH_2Cl_2 e filtrado em uma coluna de celite de aproximadamente 3 cm com o objetivo de remover o sal KCl gerado da reação. O filtrado por sua vez, teve o solvente evaporado sob vácuo e o resíduo formado foi lavado várias vezes com éter, obtendo como produto um pó amarelo-alaranjado. O Esquema 3 exemplifica esta síntese^[13].

Esquema 3. Síntese dos complexos de Ru(II).

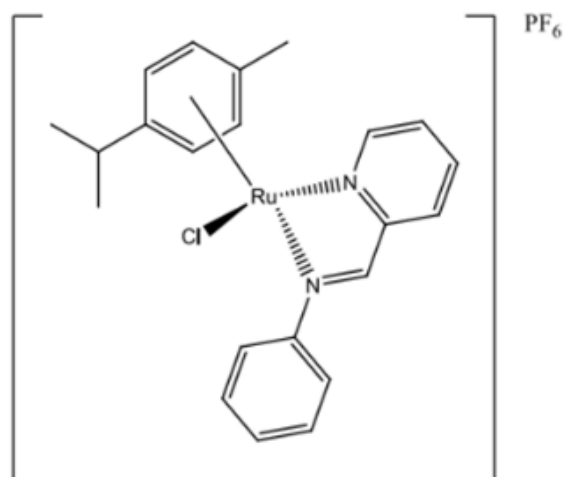


Fonte: Literatura^[13].

3.3.3 $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Amp})]\text{PF}_6$ (2)

Obtido na forma de um pó marrom. Rendimento 92 %.

Figura 6. Estrutura proposta para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Amp})]\text{PF}_6$.

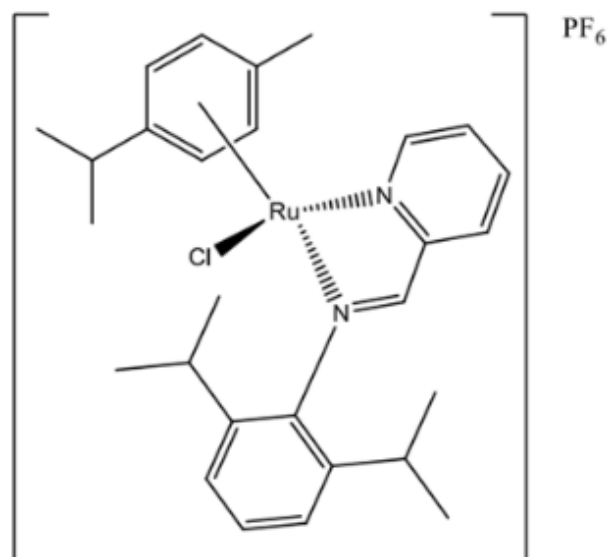


Fonte: Literatura^[13].

3.3.4 [RuCl(*p*-cym)(Diimp)]PF₆ (3)

Obtido na forma de um pó alaranjado. Rendimento 93%.

Figura 7. Estrutura proposta para o complexo [RuCl(*p*-cym)(Diimp)]PF₆.



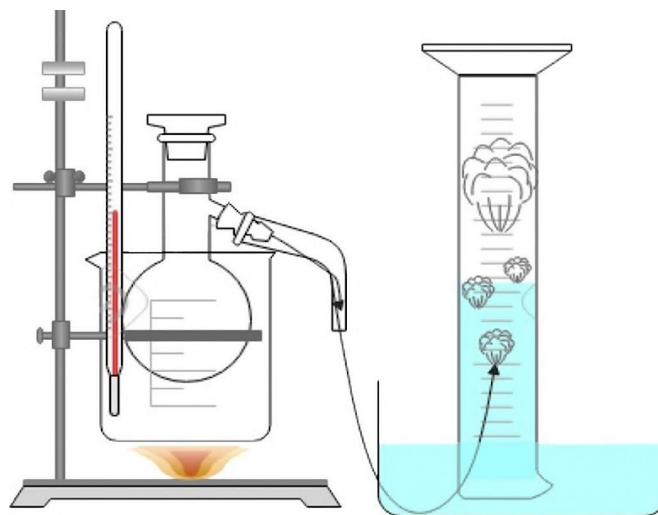
Fonte: Literatura^[13]

3.4 Catálise

O estudo catalítico deste trabalho foi realizado em duas etapas: Na primeira etapa seguiu-se o método descrito na literatura^[47, 48]: em um balão de fundo redondo de 50 mL,

uma solução contendo trietilamina e o catalisador foi desaerada em atmosfera de argônio por 15 minutos. O sistema foi aquecido até a temperatura de 60°C. Após a estabilização da temperatura, foi adicionado ao sistema ácido fórmico (0,75 mL, 0,02 mol). O gás gerado foi coletado por meio do método de deslocamento de coluna de água, utilizado para aferir a quantidade de gás produzido. Na Figura 8, é possível observar a montagem do experimento, que incluía uma haste com garras para segurar o balão e outra para o termômetro, além do uso de uma cânula que atravessava um septo. Essa cânula era inserida em uma coluna de água de 1 litro, preenchida com água destilada, onde era possível observar o deslocamento da água devido à produção de gás durante a reação.

Figura 8. Primeiro esquema de catálise para visualização do volume de gás produzido.



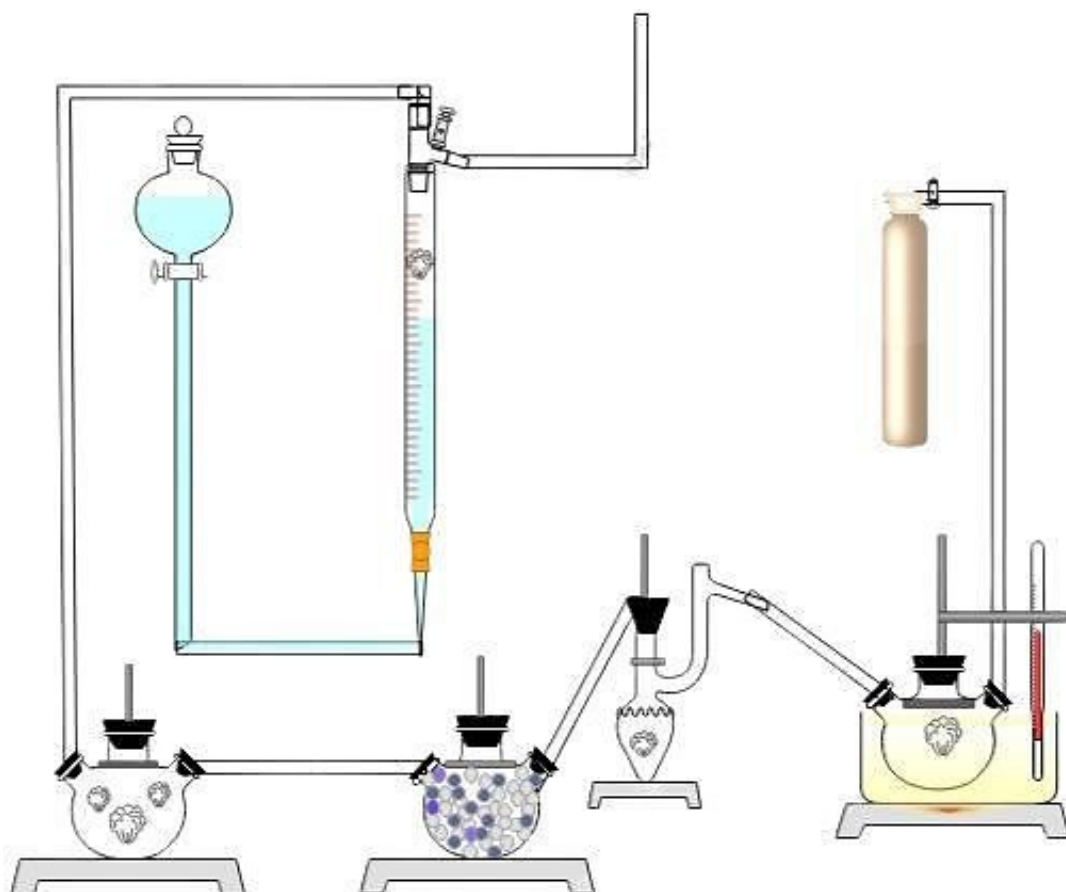
Fonte: Autora.

Após este estudo, constatou-se a necessidade de aprimorar o esquema de quantificação e identificação do gás produzido. Dessa forma, tornou-se essencial desenvolver um novo sistema, o qual manteve as medidas do sistema anterior (Figura 8), mas com a capacidade de identificar e quantificar o gás utilizando um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica (CG-TCD).

O novo sistema conta com um balão personalizado de 50 mL, equipado com duas saídas, conectadas por mangueiras de silicone. Uma dessas saídas é conectada à uma *trap*, contendo uma solução de hidróxido de sódio (8 M), mantida sob agitação constante, para realizar a lavagem do gás e diminuir a quantidade de CO₂ em fluxo para coluna. Após passar pela *trap*, o gás segue para outro balão contendo sílica gel azul (com tamanho de partícula entre 4 e 8 mm), essencial para remover traços de água. Este sistema, por sua

vez, é conectado ao balão destinado à análise no CG-TCD. Em seguida, o gás passa para a coluna de água de 500 mL, onde é possível observar o deslocamento causado pelo fluxo gasoso. Todo o sistema é previamente desareado e mantido sob atmosfera de argônio, com pressão de 1 atm e controle de temperatura, ajustável a 60°C, 70°C, 80°C e 90°C.

Figura 9. Sistema de catálise que possibilita a quantificação e qualificação do gás.



Fonte: Autora.

4 RESULTADOS

4.1 Estudo Inicial de Catálise – Sistema Coluna Invertida.

A decomposição do ácido fórmico, utilizando o método descrito^[47, 48], apresentou resultados significativos na produção de hidrogênio. Esse processo foi dividido em duas etapas principais. Na primeira etapa, buscou-se observar o volume de gás produzido para avaliar a eficiência dos catalisadores. Nessa fase, foram selecionados os complexos considerados mais adequados, previamente mencionados, como o Amp e o Diimpmp. Além desses, também foram investigados três outros complexos, cujas sínteses não foram necessárias, uma vez que já estavam disponíveis no laboratório^[13], os complexos estudados foram: $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Clmp})]\text{PF}_6$, $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Tbump})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diemp})]\text{PF}_6$.

Os complexos Amp, Tbump, Diimpmp, Clmp e Diemp (16,61 μmol) foram adicionados a um balão de 50 mL contendo 2 mL de trietilamina (0,014 mol) e 0,75 mL de ácido fórmico (0,02 mol). A reação foi realizada a 60°C, em triplicata por 180 minutos sob agitação magnética constante. A proporção volumétrica entre trietilamina e ácido fórmico foi de 5:2 (v/v), e a relação molar entre o complexo de rutênio, o ácido fórmico e a trietilamina foi de 1:1204:842. Nesse experimento são produzidas pela decomposição do ácido fórmico (H_2 e CO_2), portanto levou-se em consideração o volume máximo de gás gerado de 0,978 L, com base a partir de cálculos de Van der Waals. Os cálculos foram realizados seguindo a pressão de 1 atm e temperatura da água a 25 °C:

$$pV = nRT$$

onde p é a pressão, V o volume, n o número de mols, R a constantes dos gases e T a temperatura.

$$1 \text{ atm} \times V = 0,02 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298,15 \text{ K}$$

$$V = 0,489 \text{ L (valor referente apenas a uma molécula gerada)}$$

$$V = 0,489 \times 2 \text{ (referente a } \text{H}_2 \text{ e } \text{CO}_2) = 0,978 \text{ L.}$$

A análise dos resultados indicou que os complexos Clmp, Diemp, Diimpmp e Tbump apresentaram taxas de conversão menores, como será ilustrado na Tabela 1. Esses resultados sugerem que a aproximação do substrato pelo anel imínico foi limitada. Substituintes volumosos, como a *terc-butila* na posição *para* e a isopropílica nas posições

orto, inibiram a atividade catalítica. Em contrapartida, o anel imínico sem substituintes, representado pelo ligante Amp, proporcionou a maior conversão e a maior constante de velocidade observável. É importante ressaltar que os ângulos de torção dos anéis imínico e piridínico para os complexos Amp e Diipmp foram determinados como 82,5° e 94,3°, respectivamente, o que dificulta a aproximação do substrato pelo lado piridínico.

Adicionalmente, foram calculados a frequência de turnover (TOF) e a constante de velocidade observada (K_{obs}) para reações de pseudo-primeira ordem. Esses valores estão apresentados na Tabela 1. As fórmulas utilizadas foram:

Para o cálculo do TOF:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Número de mols do Produto Formado}}{\text{Número de mols de catalisador} \times \text{Tempo}}$$

Para o cálculo de k_{obs} :

$$k_{obs} = \frac{\ln [A]_0 / \ln [A]_t}{t}$$

k_{obs} : Constante de velocidade observada, geralmente em unidades de s^{-1}

$[A]_0$: Concentração inicial do reagente A no tempo $t=0$.

$[A]_t$: Concentração do reagente A no tempo t .

t : Tempo transcorrido.

Tabela 1: Velocidade de conversão de cada complexo com os valores de TOF e k_{obs} , para a temperatura de 60°C, obtidos em triplicata*.

Complexos	Volume de gás (mL) *Média e desvio padrão	Taxa de Conversão para H ₂ (%) *Média e desvio padrão	TOF (h ⁻¹) *Média e desvio padrão	$k_{obs} \times 10^{-3}$ (min. ⁻³) *Média e desvio padrão
Amp	773 ± 155	89 ± 20	537 ± 72	7,4 ± 2
Clmp	230 ± 62	23 ± 16	147 ± 17	2,0 ± 1
Diemp	308 ± 85	31 ± 27	221 ± 22	3,1 ± 1
Diipmp	280 ± 26	27 ± 20	167 ± 12	2,3 ± 1
Tbump	207 ± 73	24 ± 19	153 ± 21	2,1 ± 1

Fonte: Autora.

Os resultados deste experimento indicaram que o TOF, por ser uma medida da eficiência catalítica, reflete diretamente o número de moléculas de substrato convertidas em produto por unidade de tempo, por molécula de catalisador. Nesse contexto, o complexo Amp apresentou o maior TOF, com valores variáveis que confirmam sua superior eficiência na conversão do substrato em produto. Por outro lado, os complexos

Clmp e Tbump exibiram menores valores de TOF, sugerindo uma eficiência reduzida. Já os complexos Diemp e Diipmp apresentaram valores intermediários, indicando um desempenho moderado.

A velocidade de conversão, que expressa a rapidez com que o substrato é transformado em produto, também variou significativamente entre os complexos, reforçando as diferenças de eficiência catalítica. O complexo Amp destacou-se novamente por sua elevada rapidez de conversão, enquanto os outros complexos demonstraram desempenhos que variaram entre moderados e baixos.

4.2 Sistema de Catalise Otimizado – Com Estudo Termodinâmico e Cinético

Ao analisar os resultados, verificou-se a necessidade de aprimoramento do procedimento experimental, conforme ilustrado na Figura 9. Especificamente, melhorias na qualificação e quantificação do gás produzido foram consideradas essenciais. Este estudo concentrou-se na avaliação de dois complexos, Amp e Diipmp, para a investigação de parâmetros termodinâmicos e cinéticos em diferentes temperaturas (60°C, 70°C, 80°C e 90°C). O complexo Amp foi escolhido por seu melhor rendimento nos experimentos anteriores, enquanto o Diipmp, classificado como intermediário em desempenho, foi selecionado para comparação com os demais complexos, conforme apresentado na Tabela 2.

Além disso, foram realizadas variações experimentais, incluindo o uso do complexo Amp em presença de água (H₂O) e o complexo Diemp, previamente sintetizado^[13], ambos avaliados a 90°C. O objetivo dessas variações foi analisar os efeitos da água no meio reacional e determinar se o Diemp poderia atuar como catalisador no novo sistema reacional, conforme detalhado na Tabela 2.

Tabela 2: Dados sobre o aumento de eficiência catalítica com o aumento da temperatura, com o Amp apresentando valores de k_{obs} . superiores.

Complexos	Volume observado (mL)				Taxa de Conversão para H ₂ (%)				TOF (h ⁻¹)				$k_{obs} 10^{-3} (\text{min.}^{-3})$			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
Amp	100	110	270	350	20	22	55	72	82	135	359	680	1,1	1,7	4,1	9,4
Diipmp	90	120	200	310	18	25	40	63	74	98	227	599	1,0	1,4	3,1	7,3
Amp (H ₂ O)				270				55				352				4,9
Diemp				300				62				715				9,9

Fonte: Autora.

Os resultados confirmaram que o Amp se destacou como um catalisador, exibindo maiores velocidades de conversão, especialmente em temperaturas mais elevadas. O estudo adicional evidenciou o impacto da presença de água na eficiência catalítica. Observou-se que o complexo Amp é capaz de gerar hidrogênio na presença de água; contudo, sua eficiência máxima foi alcançada na ausência de água. Por outro lado, o complexo Diemp apresentou valor significativo na temperatura de 90°C, onde seu TOF superou o do Amp, anteriormente considerado o catalisador mais eficiente entre os investigados.

Esses achados ressaltam a relevância do complexo Diemp para estudos futuros, especialmente no contexto de sua eficiência em condições reacionais específicas. Dada sua performance promissora, torna-se essencial aprofundar as investigações sobre o potencial do Diemp na produção de hidrogênio, considerando sua capacidade de competir e, em algumas condições, superar o desempenho do Amp.

Após a realização das análises de TOF, velocidade de conversão e K_{obs} de pseudo-primeira ordem, foram iniciados os cálculos dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Nesta etapa, esses parâmetros foram determinados por meio de comparações entre diferentes temperaturas. Para isso, foram aplicados os modelos de Arrhenius e Eyring, utilizando as respectivas fórmulas:

Equação de Arrhenius:

$$k = A \times e^{-E_a/RT}$$

k : Constante de velocidade (geralmente em s^{-1} , dependendo da ordem da reação).

A : Fator pré-exponencial ou fator de frequência, que representa a frequência de colisões eficazes entre moléculas reagentes.

E_a : Energia de ativação, a barreira energética necessária para que a reação ocorra (J/mol).

R : Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Temperatura absoluta em Kelvin (K).

Equação de Eyring:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \times \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)}$$

k : Constante de velocidade (geralmente em s^{-1} , dependendo da ordem da reação).

k_B : Constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K).

h : Constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s).

T : Temperatura absoluta em Kelvin (K).

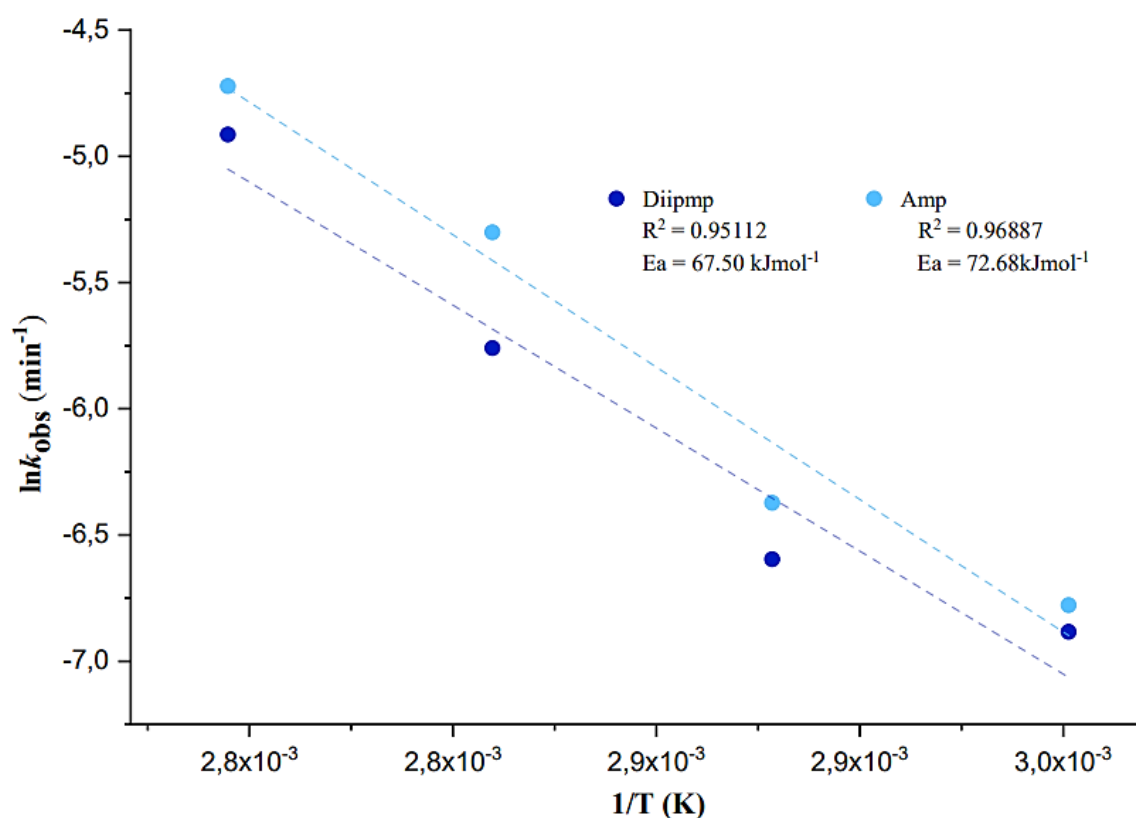
$\Delta S^\ddagger$: Variação de entropia do estado de transição ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

$\Delta H^\ddagger$: Variação de entalpia do estado de transição (J/mol ou kJ/mol).

R : Constante universal dos gases.

O estudo abrangeu temperaturas de 60, 65, 70, 75, 80, 85 e 90°C, sendo considerado um intervalo de 10°C como base para a análise dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Essa abordagem permitiu uma avaliação detalhada das variáveis envolvidas e suas influências sobre a eficiência catalítica em diferentes condições.

Gráfico 1: Gráfico de Arrhenius para os complexos Amp e Diipmp, destaca-se sua energia de ativação.



Fonte: Autora

O complexo Amp apresenta um coeficiente de determinação $R^2=0,96887$, enquanto o complexo Diipmp apresenta $R^2=0,95112$. Esses valores evidenciam que as

constantes de velocidade observadas possuem uma forte correlação com a temperatura, demonstrando que a reação segue o modelo de Arrhenius no intervalo de temperatura estudado.

No que diz respeito à energia de ativação (E_a), o complexo Amp exibe um valor de $72,68 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto o complexo Diipmp apresenta uma energia de ativação menor, igual a $67,50 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esses valores foram obtidos a partir dos dados do Gráfico 1 e da equação abaixo:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

k : Constante de velocidade (unidade depende da ordem da reação, como s^{-1})

A : Fator pré-exponencial ou frequência de colisões efetivas.

E_a : Energia de ativação (J/mol ou kJ/mol)

R : Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Temperatura em Kelvin (K).

onde o valor do coeficiente angular do gráfico, representa ($-E_a/R$). Então, calculou-se a energia de ativação utilizando a seguinte relação:

$$\text{Coef. Angular} = - \frac{E_a}{R}$$

$$E_a = - \text{Coef. Angular} \times R$$

Esses resultados indicam que o complexo Amp requer mais energia para que a reação ocorra, mas, ainda assim, apresenta maior eficiência catalítica em temperaturas elevadas, indicando que a velocidade da reação, com o Amp, é mais sensível à temperatura, conforme observado nos experimentos anteriores. Por outro lado, o complexo Diipmp, com uma energia de ativação ligeiramente inferior, sugere uma menor barreira energética para a reação, embora sua eficiência geral seja inferior à do Amp.

Além disso, a diferença nos valores de E_a pode ser atribuída à estrutura molecular dos complexos. O Amp, com características estruturais que favorecem uma maior estabilidade na interação com o substrato, resulta em uma maior energia de ativação. Já o Diipmp, com uma estrutura que permite maior flexibilidade na aproximação do substrato, apresenta menor E_a , mas um desempenho catalítico menos expressivo em comparação ao Amp.

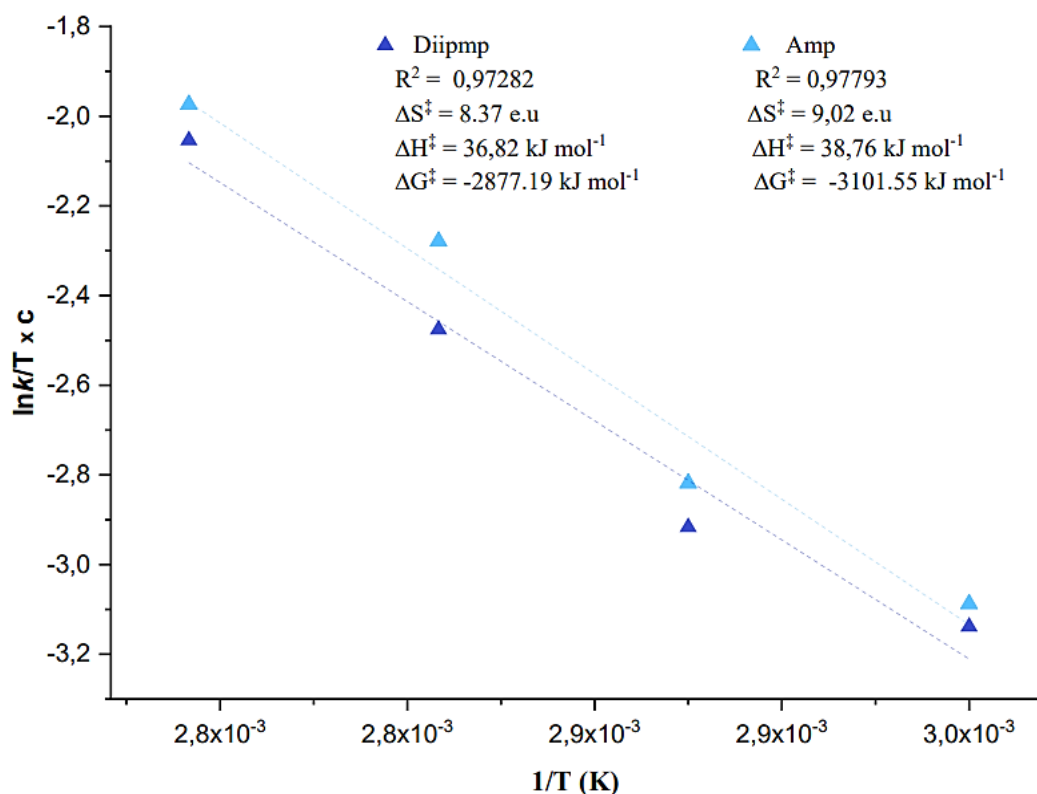
Dessa forma, realizou-se o estudo de Eyring, que é de grande importância para a determinação dos parâmetros de energia livre de Gibbs de ativação ($\Delta G^\ddagger$), entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$). Esses parâmetros são fundamentais para entender a natureza da reação e a viabilidade do processo em diferentes condições experimentais.

A entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) reflete a quantidade de energia necessária para a formação do complexo ativado, que é o estado de transição entre os reagentes e os produtos. É um indicativo da força das interações intermoleculares durante o processo de ativação. Uma alta $\Delta H^\ddagger$ sugere que a reação exige mais energia para superar as barreiras de ligação e dissociação.

A energia livre de Gibbs de ativação ($\Delta G^\ddagger$) combina tanto a entalpia quanto a entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$), através da equação $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$. $\Delta S^\ddagger$ é um parâmetro crucial para compreender a mudança na ordem do sistema durante a reação. Uma $\Delta S^\ddagger$ negativa implica em uma diminuição na desordem do sistema ao passar do estado inicial para o estado de transição, o que está relacionado à formação de complexos mais organizados. Por outro lado, uma $\Delta S^\ddagger$ positiva indicaria um aumento na desordem, sugerindo que a reação favorece a formação de produtos mais dissociados ou menos organizados.

Esses parâmetros, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$, fornecem uma visão detalhada sobre o mecanismo da reação e a influência das condições experimentais na velocidade e na eficiência do processo catalítico. O estudo da entalpia e da entropia ajuda a compreender como estrutura dos catalisadores e a interação com os reagentes impactam na dissociação e na formação do produto, Gráfico 2.

Gráfico 2. Gráfico de Eyring para a determinação dos parâmetros termodinâmicos da reação no estado de transição.



Fonte: Autora.

O complexo Diipmp apresentou uma entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) de $36,82 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto o Amp mostrou um valor ligeiramente superior, de $38,76 \text{ kJ mol}^{-1}$. Essa diferença sugere que a reação catalisada pelo Amp demanda um pouco mais de energia para alcançar o estado de transição em comparação com o Diipmp, ou seja, é mais difícil romper a ligação Ru-Cl do complexo Amp do que no complexo Diipmp. Isso está de acordo com a ausência de agrupamentos volumosos nas posições *orto* do anel imínico, como é o caso do complexo Diipmp, uma vez que o efeito estérico em ligantes ancilares na posição *cis*, ou ângulos $\leq 90^\circ$, pode favorecer a etapa dissociativa e desfavorecer a etapa associativa. Esse resultado corrobora com a ideia da labilização do grupo Cl- para que ocorra a coordenação do íon formato (OCHO^-). Por um lado, o complexo Amp apresenta um gasto energético maior e uma cinética mais rápida, por não ter grupos impedindo a coordenação do íon OCHO^- . Por outro lado, o complexo Diipmp apresenta um gasto energético menor, favorecido pelos grupos isopropilas na posição *orto*, e uma cinética mais lenta, devido à dificuldade de aproximação do íon OCHO^- pelos mesmos grupos isopropilas.

Apesar dessa diferença, ambos os valores indicam que as reações têm uma carga energética moderada para a formação do estado ativado.

Em relação à entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$), o Diipmp apresentou um valor de 8,37 e.u., enquanto o Amp teve um valor de 9,02 e.u. Esses resultados positivos são indicativos de um aumento na desordem do sistema durante a formação do estado de transição, sugerindo que as reações passam por um mecanismo de troca ativado dissociativamente. A entropia de ativação positiva em ambos os casos reflete a separação de produtos no estado de transição, o que é um comportamento típico de reações onde a formação de produtos resulta em um aumento na liberdade de movimento e, conseqüentemente, na desordem.

A energia livre de ativação ($\Delta G^\ddagger$) também foi calculada para os dois complexos: -2877,19 kJ mol⁻¹ para o Diipmp e -3101,55 kJ mol⁻¹ para o Amp. Esses valores negativos confirmam a espontaneidade das reações sob as condições experimentais aplicadas. Apesar de ambos os complexos mostrarem uma reação espontânea, o Amp apresentou uma energia livre de Gibbs de ativação um pouco mais baixa, o que pode indicar uma vantagem em termos de eficiência para a produção de hidrogênio em comparação com o Diipmp.

4.2.1 Qualificação e Quantificação do Gás através do CG-TCD.

Os dados do CG-TCD serviram para calcular a quantidade de hidrogênio produzido. O cálculo foi baseado na fórmula do fator de resposta relativo (DRFx), empregando o coeficiente angular das retas de calibração para o hidrogênio (coef. H₂) e para o dióxido de carbono (coef. CO₂), bem como as áreas correspondentes de cada componente nos cromatogramas.

A equação utilizada para determinar o volume de hidrogênio produzido em cada ponto de injeção foi:

$$H_2\% = \frac{A. inj. H_2 \times Coef. H_2}{(A. inj. H_2 \times Coef. H_2) + (A. inj. CO_2 \times Coef. CO_2)}$$

A. inj. H₂: área do pico correspondente ao hidrogênio.

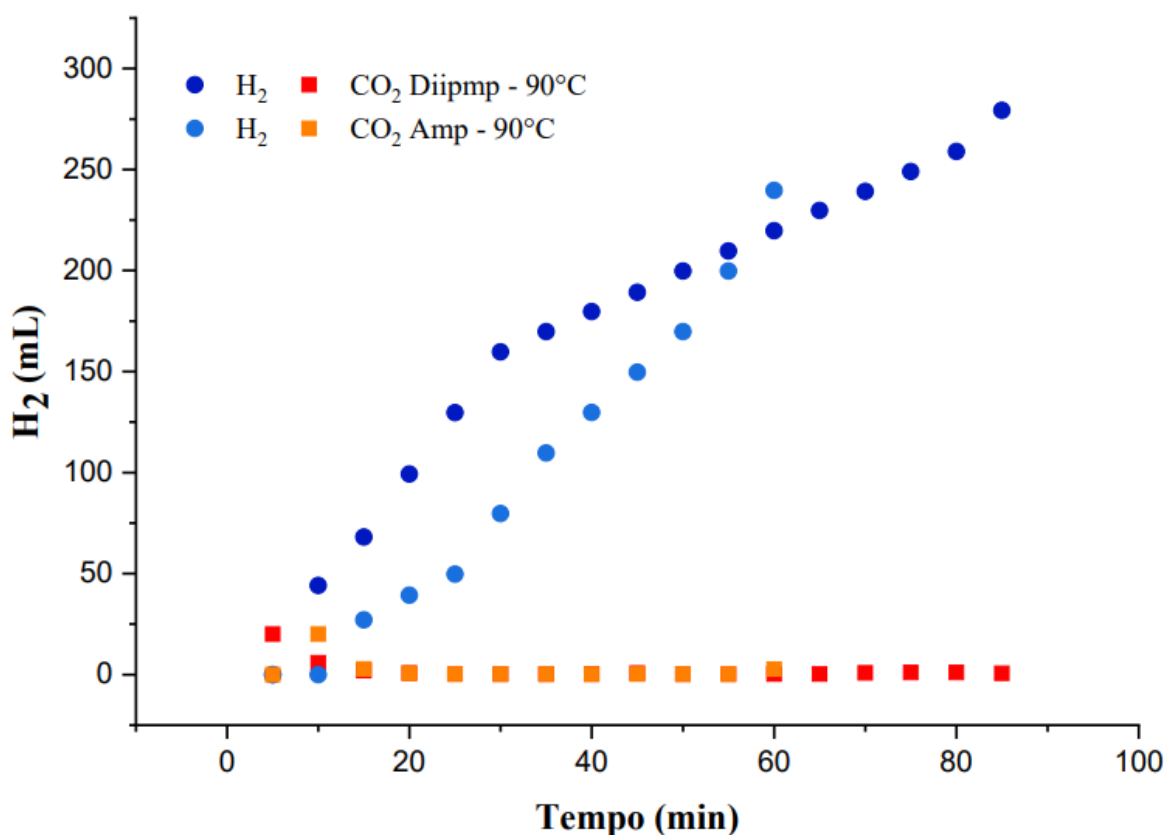
Coef. H₂: coeficiente angular da curva de calibração para o hidrogênio.

A.inj. CO₂: área do pico correspondente ao dióxido de carbono.

Coef. CO₂: coeficiente angular da curva de calibração para o dióxido de carbono.

Esse cálculo foi repetido para cada ponto de injeção no CG, realizando para os intervalos regulares de cinco minutos, o tempo total da corrida cromatográfica. Dessa forma, foi possível determinar o volume de hidrogênio produzido ao longo do experimento. No próximo Gráfico 3, apresenta-se a produção de hidrogênio para ambos os complexos na temperatura de 90°C. Os cálculos foram realizados para as demais temperaturas, assim como as tabelas com os valores obtidos a partir do CG-TCD, encontram-se anexados para consulta.

Gráfico 3. Gráfico de Produção de hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) a 90 °C.



Fonte: Autora.

O gráfico analisado está em concordância com os cálculos de Arrhenius e Eyring, demonstrando que o complexo Amp requer um período mais prolongado para realizar a labilização do íon cloro (Cl), diferentemente do complexo Diipmp, que apresenta uma produção contínua em virtude de sua maior facilidade em romper a ligação Ru-Cl, resultado de sua menor energia de ativação. Entretanto, ao considerar toda a extensão do gráfico, verifica-se que, após o Amp completar a quebra da ligação Ru-Cl, a aproximação do substrato ocorre de forma mais eficiente, dado que o Amp não apresenta impedimentos

estéricos relevantes. Tal característica favorece uma produção mais rápida em comparação ao Diipmp.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho atingiu com sucesso os objetivos estabelecidos, tanto gerais quanto específicos, ao investigar a produção de hidrogênio a partir da decomposição catalítica do ácido fórmico (AF) utilizando compostos organometálicos de rutênio(II) como pré-catalisadores. A partir dos resultados experimentais, foi possível verificar a produção efetiva de hidrogênio molecular, nas condições propostas, comprovando a viabilidade do processo.

Ao longo do estudo, foi possível observar que o aumento da temperatura contribuiu de maneira significativa para a produção de H_2 , como evidenciado pelos cromatogramas obtidos. Essa produção foi quantificada e monitorada de maneira eficaz, atendendo ao objetivo de determinar a quantidade exata de hidrogênio gerado durante a decomposição do AF.

Além disso, os estudos termodinâmicos e cinéticos, realizados por meio de gráficos de Arrhenius e Eyring, forneceram informações valiosas sobre os parâmetros de ativação das reações catalíticas. Os valores de energia de ativação, entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$), entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) e energia livre de Gibbs de ativação ($\Delta G^\ddagger$) foram determinantes para compreender a natureza e a eficiência dos complexos catalíticos utilizados. Uma eficiência catalítica superior do Amp em relação ao Diipmp pode ser atribuída devido à sua menor $\Delta G^\ddagger$. Os valores positivos de $\Delta S^\ddagger$ para esses dois complexos sugerem que a reação passa por um mecanismo de troca ativado dissociativamente, com uma entalpia de ativação ligeiramente maior para o complexo Amp.

Portanto, os resultados obtidos neste estudo servem como base sólida para novas investigações, como a variação dos ligantes N-N e areno nos complexos, incluindo reações sem a presença de base, aumento das concentrações de ácido e complexos, além da futura exploração do complexo Diemp, que, a $90^\circ C$, demonstrou eficiência ligeiramente superior ao Diipmp na produção de hidrogênio. O prosseguimento dessas investigações permitirá aprofundar a compreensão sobre os fatores que influenciam a produção de hidrogênio e possibilitará o aprimoramento da eficiência dos processos catalíticos.

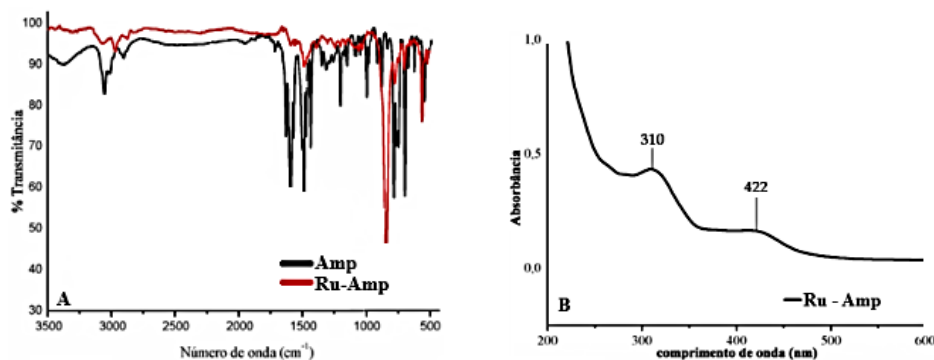
6 REFERÊNCIAS

1. Sousa-Aguiar, E.F., et al., *Química verde: a evolução de um conceito*. Química Nova, 2014. **37**.
2. Anastas, P.T. and J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. 2000, Oxford University Press.
3. SUSTENTÁVEIS, G.N.D.C., in *DECOR/CCG/AGU*. AGOSTO/2021.
4. Farias, L.A. and D.I.T. Fávaro, *Vinte anos de química verde: conquistas e desafios*. Química Nova, 2011. **34**.
5. H. Clark, J., *Green chemistry: challenges and opportunities*. Green Chemistry, 1999. **1**(1): p. 1-8.
6. Silva, P.P. and W.J.Q.N.n.E. Guerra, *Rutenio*. 2012. **34**: p. 99-100.
7. Lee, J.D., *Química inorgânica não tão concisa*. 1999: Editora Blucher.
8. de Araujo, M.P., et al., *mer-[RuCl₃ (P-P) H₂O](P-P= dppb or diop) as a starting material for the synthesis of binuclear complexes. Crystallographic structures of [(dppb) ClRu-μ (Cl) 3-RuCl (dppb)] and [(η⁶-C₆H₆) Ru-μ (Cl) 3-RuCl (dppb)]: Imine hydrogenation using mono-and binuclear ruthenium complexes*. 2004. **23**(18): p. 3163-3172.
9. Bogado, A.L., et al., *On the ROMP of 2-norbornene with an in situ ruthenium carbene complex: ESI-MS, NMR and DFT analyses*. 2010. **695**(12-13): p. 1708-1714.
10. Cavarzan, D.A., *Síntese, caracterização e atividade catalítica de Complexos de Rutênio (II) com Carbonilos, Fosfinas, Aminas, Iminas e Hidretos*. 2010.
11. Clarke, M.J.J.C.C.R., *Ruthenium metallopharmaceuticals*. 2003. **236**(1-2): p. 209-233.
12. Sanni, S.E., et al., *Catalytic dehydrogenation of formic acid-triethanolamine mixture using copper nanoparticles*. 2020. **45**(7): p. 4606-4624.
13. Ramos, T.d.S., *Síntese e caracterização de complexos organometálicos de Rutênio (D) contendo ligantes NN doadores placados na hidrogenação de arilcetonas*. 2017.
14. Therrien, B.J.C.C.R., *Functionalised η⁶-arene ruthenium complexes*. 2009. **253**(3-4): p. 493-519.
15. MIESSLER, G.L., P.J. FISCHER, and D.A. TARR, *Química inorgânica*. 2014, São Paulo: Pearson Education do Brasil.
16. Laidler, K.J. and A. Cornish-Bowden, *Elizabeth Fulhame and the discovery of catalysis*. 1997: Universitat de Valencia, Valencia.
17. da Rocha, M.G., S. Nakagaki, and G.S. Machadob, *Revisitando a História da Catálise: as Contribuições de Elizabeth Fulhame e Outros Aspectos Históricos*. 2023.
18. van Santen, R.A., et al., *Catalysis: an integrated approach*. Vol. 123. 2000: Elsevier.
19. Weller, M., et al., *Química inorgânica*. 2017: Bookman Editora.
20. Cole-Hamilton, D.J.J.S., *Homogeneous catalysis--new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling*. 2003. **299**(5613): p. 1702-1706.
21. Shriver, D., et al., *Oxidation and reduction*. 2006, Oxford University Press Oxford, UK. p. 141-168.
22. Nair, V., S. Bindu, and V.J.A.C.I.E. Sreekumar, *N-heterocyclic carbenes: reagents, not just ligands!* 2004. **43**(39): p. 5130-5135.
23. Figueiredo, J., F.R. Ribeiro, and C.J.P. Heterogênea, Lisboa, *Fundação Calouste Gulbenkian*. 1989.
24. Rothenberg, G., *Catalysis: concepts and green applications*. 2017: John Wiley & Sons.

25. Blaser, H.-U., B. Pugin, and F.J.J.o.M.C.A.C. Spindler, *Progress in enantioselective catalysis assessed from an industrial point of view*. 2005. **231**(1-2): p. 1-20.
26. Clapham, S.E., A. Hadzovic, and R.H.J.C.C.R. Morris, *Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes*. 2004. **248**(21-24): p. 2201-2237.
27. Murahashi, S.-I., *Ruthenium in organic synthesis*. 2004: Wiley Online Library.
28. Lima, V.O., *Hidrogênio verde como fonte de energia: visão geral sobre iniciativas regulatórias no Brasil*. 2023.
29. Mugerwa, M.N. and L.J. Blomen, *Fuel cell system economics*, in *Fuel cell systems*. 1993, Springer. p. 531-563.
30. Santos, F.M. and F.A.J.M. Santos, *Combustível" hidrogênio"*. 2005: p. 252-270.
31. Aldabó, R., *Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era*. 2004: Artiber.
32. Forsberg, C.W., *Hydrogen Production Process Requirements and Nuclear Reactor Options*. 2003: Citeseer.
33. de Oliveira, R.C., *Panorama do hidrogênio no Brasil*. 2022, Texto para Discussão.
34. Tenhumberg, N. and K.J.C.I.T. Bükér, *Ecological and economic evaluation of hydrogen production by different water electrolysis technologies*. 2020. **92**(10): p. 1586-1595.
35. Lopes, L.C.A., *Potencialidades e desafios do hidrogênio verde no contexto brasileiro*. 2024.
36. Garcia, G.d.S., *Hidrogênio verde: seu papel estratégico na transição energética*. 2024.
37. Lellis, M.M., *Fontes alternativas de energia elétrica no contexto da matriz energética brasileira: meio ambiente, mercado e aspectos jurídicos*. 2007.
38. Busó-Rogero, C., *Oxidación de etanol y ácido fórmico en nanocristales de platino: Electrocatálisis y reactividad superficial*. 2016.
39. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85. 2004: CRC press.
40. Ellas, T., *ÁCIDO FÓRMICO» Usos, fórmula, aplicaciones, beneficios y riesgos*.
41. Johnson, T.C., D.J. Morris, and M.J.C.S.R. Wills, *Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts*. 2010. **39**(1): p. 81-88.
42. Piola, L., et al., *Ruthenium-catalysed decomposition of formic acid: fuel cell and catalytic applications*. 2017. **440**: p. 184-189.
43. Onishi, N., et al., *Recent progress in homogeneous catalytic dehydrogenation of formic acid*. 2022. **27**(2): p. 455.
44. Guan, C., et al., *An update on formic acid dehydrogenation by homogeneous catalysis*. 2020. **15**(7): p. 937-946.
45. Kawanami, H., Y. Himeda, and G. Laurenczy, *Formic acid as a hydrogen carrier for fuel cells toward a sustainable energy system*, in *Advances in inorganic chemistry*. 2017, Elsevier. p. 395-427.
46. Eppinger, J.r. and K.-W.J.A.E.L. Huang, *Formic acid as a hydrogen energy carrier*. 2017. **2**(1): p. 188-195.
47. Frenklah, A., et al., *Formic Acid Dehydrogenation by Ruthenium Catalyst–Computational and Kinetic Analysis with the Energy Span Model*. 2019. **2019**(2-3): p. 591-597.
48. Prado, C.R.A.d., *Síntese de compostos organometálicos de rutênio como catalisadores da desidrogenação do ácido fórmico*. 2023.

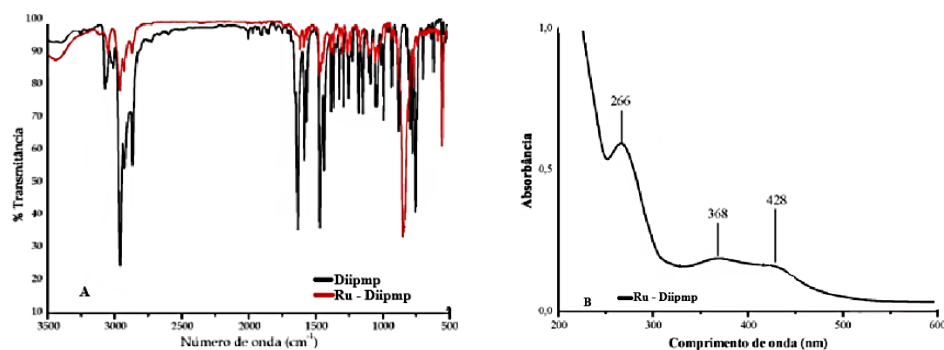
7 APÊNDICE A – INSTRUMENTAÇÃO

Figura 10. (A) Espectro vibracional na região do infravermelho, em ATR, para o ligante livre Amp e seu respectivo complexo, (B) Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Amp, obtido em acetonitrila, 5×10^{-5} mol L^{-1} .



Fonte: Literatura^[13]

Figura 11. (A) Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em ATR, para o ligante livre Diipmp e seu respectivo complexo, (B) Espectro UV-Vis para o $[RuCl(p\text{-cym})(Diipmp)]PF_6$ obtido em acetonitrila, 5×10^{-5} mol L^{-1} .



Fonte: Literatura^[13].

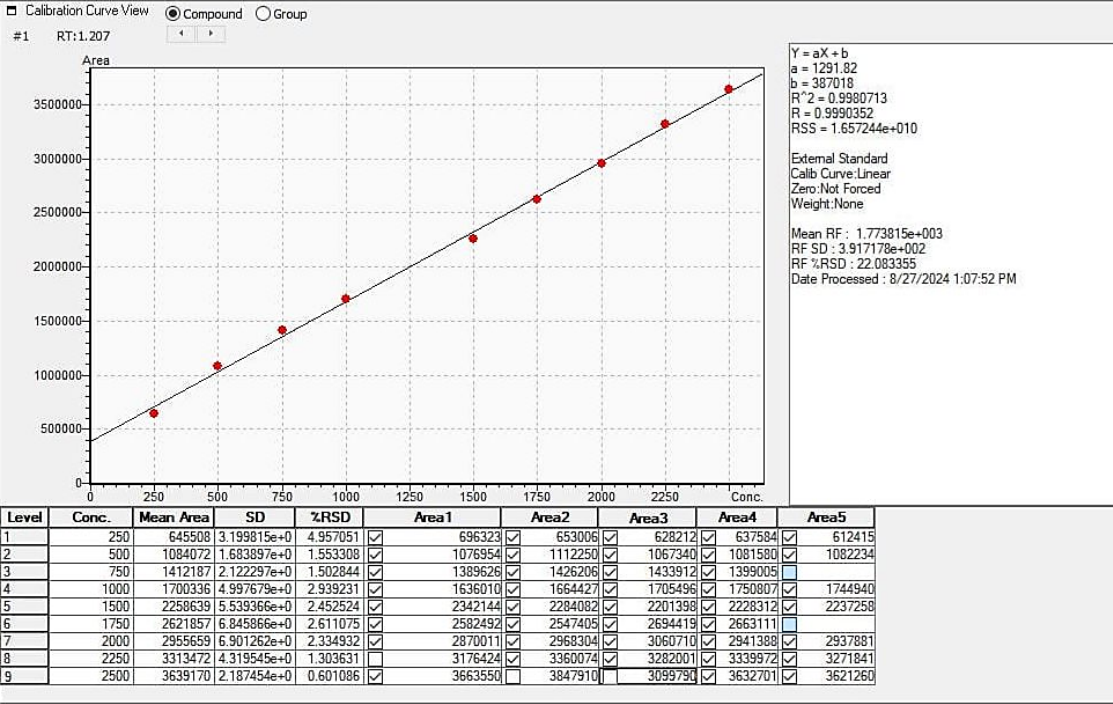
Figura 12. Cristal do Complexo Amp.



Fonte: Autora.

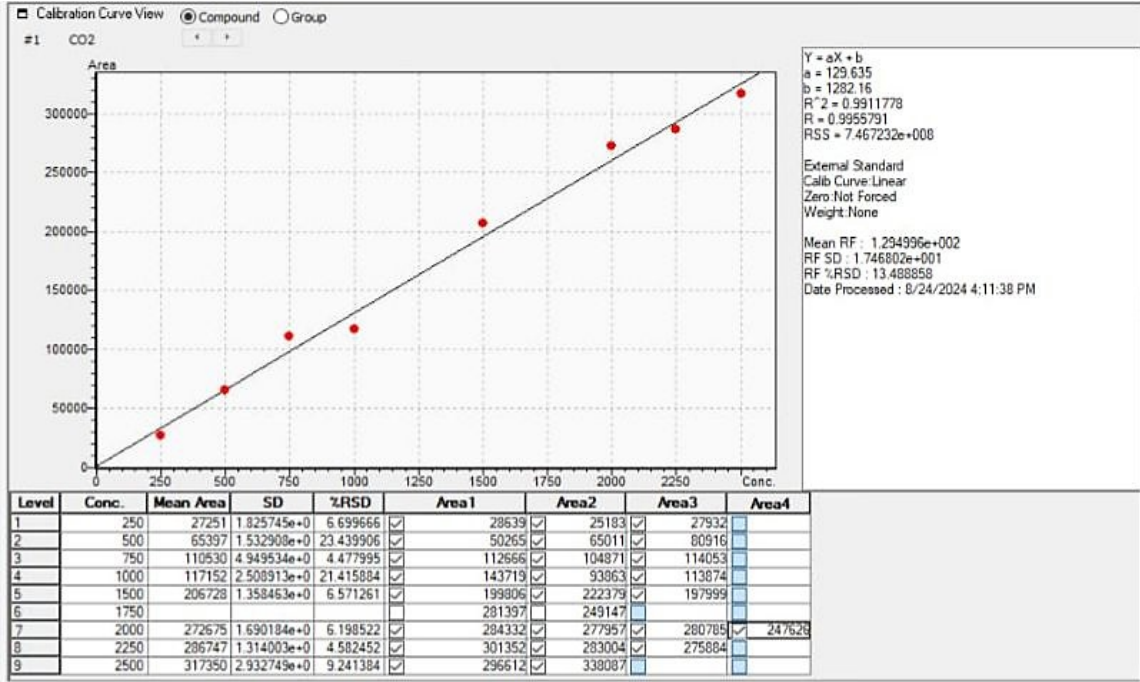
8 APÊNDICE B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO CROMATOGRÁFO GASOSO COM DETECTOR DE CONDUTIVIDADE TÉMICA.

Figura 14. Curva de Calibração referente ao Hidrogênio (H₂).



Fonte: Autora

Figura 15. Curva de Calibração referente ao Dióxido de Carbono (CO₂).



Fonte: Lucas da Silva dos Santos (Doutorando pelo Laboratório de Compostos Inorgânicos, UFU).

9 APÊNDICE C – TABELAS REFERENTES A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E DIÓXIDO DE CARBONO ACOMPANHADAS PELO CG -TCD.

Tabelas de produção de Hidrogênio e Dióxido de Carbono.

- Diipmp na temperatura de 60°C.

Tabela 3. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG.

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H ₂	Área CO ₂	Coefficiente Angular H ₂	Coefficiente Angular CO ₂	Resultados %	mL
	5	0	153330	1291,82	129,635		
	10	0	153489	1291,82	129,635		
	15	0	154530	1291,82	129,635		
10	20	0	168887	1291,82	129,635		
	25	0	180522	1291,82	129,635		
	30	0	147384	1291,82	129,635		
	35	0	198620	1291,82	129,635		
	40	0	217121	1291,82	129,635		
	45	0	226688	1291,82	129,635		
	50	0	246289	1291,82	129,635		
	55	0	277502	1291,82	129,635		
	60	0	261888	1291,82	129,635		
20	65	0	275855	1291,82	129,635		
	70	70171	278029	1291,82	129,635	71,551	
	75	132484	342873	1291,82	129,635	79,383	
30	80	155444	316619	1291,82	129,635	83,029	24,909
	85	211109	3556616	1291,82	129,635	37,166	
	90	304114	397687	1291,82	129,635	88,400	
40	95	356992	397947	1291,82	129,635	89,939	35,976
	100	395635	413756	1291,82	129,635	90,502	
	105	423114	393687	1291,82	129,635	91,460	
	110	475796	412985	1291,82	129,635	91,988	
50	115	563234	459720	1291,82	129,635	92,429	46,215

Fonte: Autora

Tabela 4. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG.

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
	5	0	153330	1291,82	129,635		
	10	0	153489	1291,82	129,635		
	15	0	154530	1291,82	129,635		
10	20	0	168887	1291,82	129,635		
	25	0	180522	1291,82	129,635		
	30	0	147384	1291,82	129,635		
	35	0	198620	1291,82	129,635		
	40	0	217121	1291,82	129,635		
	45	0	226688	1291,82	129,635		
	50	0	246289	1291,82	129,635		
	55	0	277502	1291,82	129,635		
	60	0	261888	1291,82	129,635		
20	65	0	275855	1291,82	129,635		
	70	70171	278029	1291,82	129,635	28,449	5,690
	75	13248	342873	1291,82	129,635	20,617	
30	80	15544	316619	1291,82	129,635	16,971	5,091
	85	21110	3556616	1291,82	129,635	62,834	18,850
	90	30411	397687	1291,82	129,635	11,600	
40	95	35699	397947	1291,82	129,635	10,061	4,0243
	100	39563	413756	1291,82	129,635	9,498	3,799
	105	42311	393687	1291,82	129,635	8,540	
	110	47579	412985	1291,82	129,635	8,012	
50	115	56323	459720	1291,82	129,635	7,571	3,785

Fonte: Autora

- Diipmp na temperatura de 70°C.

Tabela 5. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG.

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
	5	0	100203	1291,82	129,635		
	10	0	92129	1291,82	129,635		
	15	0	86048	1291,82	129,635		
	20	0	866444	1291,82	129,635		
	25	0	89452	1291,82	129,635		
	30	102930	71282	1291,82	129,635		
	35	114487	112795	1291,82	129,635		
	40	161890	124142	1291,82	129,635		
	45	182592	116826	1291,82	129,635		
	50	230622	128244	1291,82	129,635		
	55	267285	123785	1291,82	129,635		
10	60	339684	136503	1291,82	129,635	96,124	9,612
	65	371379	130943	1291,82	129,635	96,583	
	70	475429	145020	1291,82	129,635	97,030	
20	75	505753	137625	1291,82	129,635	97,342	19,468
	80	560841	148918	1291,82	129,635	97,405	
	85	608110	153904	1291,82	129,635	97,523	
	90	766825	156875	1291,82	129,635	97,988	
30	95	1165021	213703	1291,82	129,635	98,193	29,458
	100	1236659	222265	1291,82	129,635	98,228	
	105	1354245	177371	1291,82	129,635	98,703	
40	110	1438818	192019	1291,82	129,635	98,678	39,471
	115	1586076	174347	1291,82	129,635	98,909	
	120	1656074	196932	1291,82	129,635	98,821	
50	125	1797030	140386	1291,82	129,635	99,222	
	130	1812560	195993	1291,82	129,635	98,927	49,463
60	135	1918549	213411	1291,82	129,635	98,896	
	140	2124054	155410	1291,82	129,635	99,271	59,563
	145	2230971	140189	1291,82	129,635	99,373	
	150	2394359	152547	1291,82	129,635	99,365	
70	155	2600964	232338	1291,82	129,635	99,112	69,378

Fonte: Autora

Tabela 6. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG.

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H2	Área CO2	Coefficiente Angular H2	Coefficiente Angular CO2	Resultados %	mL
	5	0	100203	1291,82	129,635		
	10	0	92129	1291,82	129,635		
	15	0	86048	1291,82	129,635		
	20	0	866444	1291,82	129,635		
	25	0	89452	1291,82	129,635		
	30	102930	71282	1291,82	129,635		
	35	114487	112795	1291,82	129,635		
	40	161890	124142	1291,82	129,635		
	45	182592	116826	1291,82	129,635		
	50	230622	128244	1291,82	129,635		
	55	267285	123785	1291,82	129,635		
10	60	339684	136503	1291,82	129,635	3,876	0,388
	65	371379	130943	1291,82	129,635	3,417	
	70	475429	145020	1291,82	129,635	2,970	
20	75	505753	137625	1291,82	129,635	2,658	0,532
	80	560841	148918	1291,82	129,635	2,595	
	85	608110	153904	1291,82	129,635	2,477	
	90	766825	156875	1291,82	129,635	2,012	
30	95	1165021	213703	1291,82	129,635	1,807	0,542
	100	1236659	222265	1291,82	129,635	1,772	
	105	1354245	177371	1291,82	129,635	1,297	
40	110	1438818	192019	1291,82	129,635	1,322	0,529
	115	1586076	174347	1291,82	129,635	1,091	
	120	1656074	196932	1291,82	129,635	1,179	
50	125	1797030	140386	1291,82	129,635	0,778	0,389
	130	1812560	195993	1291,82	129,635	1,073	
60	135	1918549	213411	1291,82	129,635	1,104	0,662
	140	2124054	155410	1291,82	129,635	0,729	
	145	2230971	140189	1291,82	129,635	0,627	
	150	2394359	152547	1291,82	129,635		
70	155	2394359	152547	1291,82	129,635	0,635	0,622

Fonte: Autora

- Diipmp na temperatura de 80°C.

Tabela 7. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG.

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
	5	0	0	1291,82	129,635		
10	10	0	81184	1291,82	129,635		
	15	0	95921	1291,82	129,635		
	20	100751	105647	1291,82	129,635		
20	25	224665	119880	1291,82	129,635	94,917	18,983
	30	429351	131983	1291,82	129,635	97,008	
30	35	686253	147122	1291,82	129,635	97,894	29,368
40	40	1071629	151958	1291,82	129,635	98,597	39,439
50	45	1565958	159568	1291,82	129,635	98,988	49,494
60	50	2168406	141214	1291,82	129,635	99,351	59,610
	55	2557999	127992	1291,82	129,635	99,500	
70	60	3078418	121439	1291,82	129,635	99,606	69,724
80	65	3762224	91515	1291,82	129,635	99,756	79,805
90	70	4126921	60222	1291,82	129,635	99,854	89,868
100	75	4643953	170615	1291,82	129,635	99,633	99,633
110	80	4923727	89361	1291,82	129,635	99,818	109,800
120	85	4918748	293560	1291,82	129,635	99,405	119,286
130	90	5057779	192264	1291,82	129,635	99,620	129,506
140	95	5788864	71480	1291,82	129,635	99,876	139,827
160	100	5382916	74916	1291,82	129,635	99,861	159,777

Fonte: Autora

Tabela 8. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG.

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
10	5	0	0	1291,82	129,635		
	10	0	81184	1291,82	129,635		
	15	0	95921	1291,82	129,635		
20	20	100751	105647	1291,82	129,635	9,521	1,904
	25	224665	119880	1291,82	129,635	5,083	
30	30	429351	131983	1291,82	129,635	2,992	0,898
40	35	686253	147122	1291,82	129,635	2,106	0,842
50	40	1071629	151958	1291,82	129,635	1,403	0,702
60	45	1565958	159568	1291,82	129,635	1,012	0,607
	50	2168406	141214	1291,82	129,635	0,649	
70	55	2557999	127992	1291,82	129,635	0,500	0,350
80	60	3078418	121439	1291,82	129,635	0,394	0,315
90	65	3762224	91515	1291,82	129,635	0,244	0,219
100	70	4126921	60222	1291,82	129,635	0,146	0,146
110	75	4643953	170615	1291,82	129,635	0,367	0,404
120	80	4923727	89361	1291,82	129,635	0,182	0,218
130	85	4918748	293560	1291,82	129,635	0,595	0,774
140	90	5057779	192264	1291,82	129,635	0,380	0,532
160	95	5788864	71480	1291,82	129,635	0,124	0,198
170	100	5382916	74916	1291,82	129,635	1,296	2,203

Fonte: Autora.

- Diimp na temperatura de 90°C.

Tabela 9. Produção de Hidrogênio em mL, de acordo com o tempo de injeções no CG.

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
20	5	0	180813	1291,82	129,635		
50	10	157807	208630	1291,82	129,635	88,287	44,144
70	15	845887	237121	1291,82	129,635	97,264	68,085
100	20	2423983	174208	1291,82	129,635	99,284	99,284
130	25	4277664	121347	1291,82	129,635	99,716	129,631
160	30	4873484	82385	1291,82	129,635	99,831	159,729
170	35	5085430	73357	1291,82	129,635	99,855	169,754
180	40	5166467	92460	1291,82	129,635	99,821	179,677
190	45	5331310	217268	1291,82	129,635	99,593	189,226
200	50	5437280	60290	1291,82	129,635	99,889	199,778
210	55	5520907	73038	1291,82	129,635	99,867	209,722
220	60	5473182	61023	1291,82	129,635	99,888	219,754
230	65	5479404	57078	1291,82	129,635	99,896	229,760
240	70	5522788	188409	1291,82	129,635	99,659	239,181
250	75	5720329	237861	1291,82	129,635	99,584	248,961
260	80	5594874	229406	1291,82	129,635	99,590	258,935
280	85	5373223	129153	1291,82	129,635	99,759	279,326

Fonte: Autora

Tabela 10. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG.

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
20	5	0	180813	1291,82	129,635		
50	10	157807	208630	1291,82	129,635	11,713	5,856
70	15	845887	237121	1291,82	129,635	2,736	1,915
100	20	2423983	174208	1291,82	129,635	0,716	0,716
130	25	4277664	121347	1291,82	129,635	0,284	0,369
160	30	4873484	82385	1291,82	129,635	0,169	0,271
170	35	5085430	73357	1291,82	129,635	0,145	0,246
180	40	5166467	92460	1291,82	129,635	0,179	0,323
190	45	5331310	217268	1291,82	129,635	0,407	0,774
200	50	5437280	60290	1291,82	129,635	0,111	0,222
210	55	5520907	73038	1291,82	129,635	0,133	0,278
220	60	5473182	61023	1291,82	129,635	0,112	0,246
230	65	5479404	57078	1291,82	129,635	0,104	0,240
240	70	5522788	188409	1291,82	129,635	0,341	0,819
250	75	5720329	237861	1291,82	129,635	0,416	1,039
260	80	5594874	229406	1291,82	129,635	0,410	1,065
280	85	5373223	129153	1291,82	129,635	0,241	0,674

Fonte: Autora

Tabelas do Complexo Amp, as injeções a cerca desse complexo começam em 70°C, com investigação das temperaturas intermediárias.

- Amp na temperatura de 70°C.

Tabela 11. Produção de Hidrogênio de acordo com as injeções no CG.

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
10	5	0	110108	1291,82	129,635		
20	10	0	137552	1291,82	129,635		
30	15	0	165665	1291,82	129,635		
40	20	0	208991	1291,82	129,635		
50	25	0	166299	1291,82	129,635		
60	30	535967	139479	1291,82	129,635	97,455	58,473
70	35	1147868	138219	1291,82	129,635	98,806	69,164
80	40	1643458	96506	1291,82	129,635	99,414	79,531
90	45	3201372	113006	1291,82	129,635	99,647	89,682
100	50	4574255	86128	1291,82	129,635	99,811	99,811
110	55	5065937	88987	1291,82	129,635	99,824	109,806
120	60	5554929	86560	1291,82	129,635	99,844	119,813

Fonte: Autora

Tabela 12. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
10	5	0	110108	1291,82	129,635		
20	10	0	137552	1291,82	129,635		
30	15	0	165665	1291,82	129,635		
40	20	0	208991	1291,82	129,635		
50	25	0	166299	1291,82	129,635		
60	30	535967	139479	1291,82	129,635	2,545	1,527
70	35	1147868	138219	1291,82	129,635	1,194	0,836
80	40	1643458	96506	1291,82	129,635	0,586	0,469
90	45	3201372	113006	1291,82	129,635	0,353	0,318
100	50	4574255	86128	1291,82	129,635	0,189	0,189
110	55	5065937	88987	1291,82	129,635	0,176	0,194
120	60	5554929	86560	1291,82	129,635	0,156	0,187

Fonte: Autora

- Amp na temperatura de 75°C.

Tabela 13. Produção de Hidrogênio de acordo com as injeções no CG

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H ₂	Área CO ₂	Coefficiente Angular H ₂	Coefficiente Angular CO ₂	Resultados %	mL
10	5	0	110108	1291,82	129,635		
60	10	0	137552	1291,82	129,635		
70	15	0	165665	1291,82	129,635		
80	20	306035	208991	1291,82	129,635	93,587	74,869
90	25	1147868	166299	1291,82	129,635	98,567	88,710
100	30	1228420	139479	1291,82	129,635	98,873	98,873
110	35	2785311	138219	1291,82	129,635	99,504	109,455
120	40	4062903	96506	1291,82	129,635	99,762	119,715
130	45	5240121	113006	1291,82	129,635	99,784	129,719
140	50	6253978	86128	1291,82	129,635	99,862	139,807
150	55	7071304	88987	1291,82	129,635	99,874	149,811
160	60	3252710	86560	1291,82	129,635	99,734	159,574

Fonte: Autora

Tabela 14. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H ₂	Área CO ₂	Coefficiente Angular H ₂	Coefficiente Angular CO ₂	Resultados %	mL
10	5	0	110108	1291,82	129,635		
60	10	0	137552	1291,82	129,635		
70	15	0	165665	1291,82	129,635		
80	20	306035	208991	1291,82	129,635	6,413	5,131
90	25	1147868	166299	1291,82	129,635	1,433	1,290
100	30	1228420	139479	1291,82	129,635	1,127	1,127
110	35	2785311	138219	1291,82	129,635	0,496	0,545
120	40	4062903	96506	1291,82	129,635	0,238	0,285
130	45	5240121	113006	1291,82	129,635	0,216	0,281
140	50	6253978	86128	1291,82	129,635	0,138	0,193
150	55	7071304	88987	1291,82	129,635	0,126	0,189
160	60	3252710	86560	1291,82	129,635	0,266	0,426

Fonte: Autora

- Amp na temperatura de 80°C.

Tabela 15. Produção de Hidrogênio de acordo com as injeções no CG

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H ₂	Área CO ₂	Coefficiente Angular H ₂	Coefficiente Angular CO ₂	Resultados %	mL
	5	0	273287	1291,82	129,635		
	10	0	270858	1291,82	129,635		
10	15	0	299198	1291,82	129,635		
20	20	0	320473	1291,82	129,635		
50	25	153234	326921	1291,82	129,635	82,366	41,183
70	30	535967	336966	1291,82	129,635	94,065	65,846
90	35	1147868	317491	1291,82	129,635	97,299	87,569
120	40	1643458	306061	1291,82	129,635	98,165	117,799
140	45	2177257	304884	1291,82	129,635	98,614	138,060
180	50	3201372	348134	1291,82	129,635	98,921	178,057
200	55	3627056	281414	1291,82	129,635	99,227	198,455
210	60	4574255	261697	1291,82	129,635	99,429	208,801
230	65	5465937	257053	1291,82	129,635	99,530	228,920
270	70	5554929	245025	1291,82	129,635	99,559	268,810

Fonte: Autora

Tabela 16. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H ₂	Área CO ₂	Coefficiente Angular H ₂	Coefficiente Angular CO ₂	Resultados %	mL
0	5	0	273287	1291,82	129,635		
0	10	0	270858	1291,82	129,635		
10	15	0	299198	1291,82	129,635		
20	20	0	320473	1291,82	129,635		
50	25	153234	326921	1291,82	129,635	17,634	8,817
70	30	535967	336966	1291,82	129,635	5,935	4,154
90	35	1147868	317491	1291,82	129,635	2,701	2,431
120	40	1643458	306061	1291,82	129,635	1,835	2,201
140	45	2177257	304884	1291,82	129,635	1,386	1,940
180	50	3201372	348134	1291,82	129,635	1,079	1,943
200	55	3627056	281414	1291,82	129,635	0,773	1,545
210	60	4574255	261697	1291,82	129,635	0,571	1,199
230	65	5465937	257053	1291,82	129,635	0,470	1,080
270	70	5554929	245025	1291,82	129,635	0,441	1,190

Fonte: Autora

- Amp na temperatura de 85°C

Tabela 17. Produção de Hidrogênio de acordo com as injeções no CG

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H ₂	Área CO ₂	Coefficiente Angular H ₂	Coefficiente Angular CO ₂	Resultados %	mL
10	5	0	182870	1291,82	129,635		
30	10	0	110950	1291,82	129,635		
40	15	0	111130	1291,82	129,635		
	20	0	134652	1291,82	129,635		
	25	0	148035	1291,82	129,635		
110	30	0	163524	1291,82	129,635		
150	35	0	142186	1291,82	129,635		
200	40	0	143078	1291,82	129,635		
150	45	1214116	141472	1291,82	129,635	98,844	148,266
230	50	2632263	143383	1291,82	129,635	99,456	228,750
260	55	3935906	143078	1291,82	129,635	99,637	259,055
	60	4930653	141471	1291,82	129,635	99,713	
290	65	5868382	143383	1291,82	129,635	99,755	289,291
310	70	5776578	0	1291,82	129,635	100,000	310
	75	6132622	0	1291,82	129,635	100,000	
350	80	6197309	0	1291,82	129,635	100,000	350

Fonte: Autora

Tabela 18. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H ₂	Área CO ₂	Coefficiente Angular H ₂	Coefficiente Angular CO ₂	Resultados %	mL
10	5	0	182870	1291,82	129,635		
30	10	0	110950	1291,82	129,635		
40	15	0	111130	1291,82	129,635		
	20	0	134652	1291,82	129,635		
	25	0	148035	1291,82	129,635		
110	30	0	163524	1291,82	129,635		
150	35	0	142186	1291,82	129,635		
200	40	0	143078	1291,82	129,635		
150	45	1214116	141472	1291,82	129,635	1,16	1,73
230	50	2632263	143383	1291,82	129,635	0,54	1,25
260	55	3935906	143078	1291,82	129,635	0,36	0,95
	60	4930653	141471	1291,82	129,635	0,29	0,00
290	65	5868382	143383	1291,82	129,635	0,24	0,71
310	70	5776578	0	1291,82	129,635	0	0
	75	6132622	0	1291,82	129,635	0	0
350	80	6197309	0	1291,82	129,635	0	0

Fonte: Autora.

- Amp na temperatura de 90°C.

Tabela 19. Produção de Hidrogênio de acordo com as injeções no CG.

Volume mL da Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
0	5	0	110108	1291,82	129,635		
20	10	0	137552	1291,82	129,635		
30	15	158598	165665	1291,82	129,635	90,512	27,154
40	20	1214116	208991	1291,82	129,635	98,302	39,321
50	25	2632263	166299	1291,82	129,635	99,370	49,685
80	30	3935906	139479	1291,82	129,635	99,646	79,717
110	35	4930653	138219	1291,82	129,635	99,719	109,691
130	40	5868382	96506	1291,82	129,635	99,835	129,786
150	45	5776578	113006	1291,82	129,635	99,804	149,706
170	50	6132622	86128	1291,82	129,635	99,859	169,761
200	55	6197309	88987	1291,82	129,635	99,856	199,712
240	60	6167221	86560	1291,82	129,635	99,859	239,662

Fonte: Autora.

Tabela 20. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG

Volume mL da Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
0	5	0	110108	1291,82	129,635		
20	10	0	137552	1291,82	129,635		
30	15	158598	165665	1291,82	129,635	9,488	2,846
40	20	1214116	208991	1291,82	129,635	1,698	0,679
50	25	2632263	166299	1291,82	129,635	0,630	0,315
80	30	3935906	139479	1291,82	129,635	0,354	0,283
110	35	4930653	138219	1291,82	129,635	0,281	0,309
130	40	5868382	96506	1291,82	129,635	0,165	0,214
150	45	5776578	113006	1291,82	129,635	0,196	0,294
170	50	6132622	86128	1291,82	129,635	0,141	0,239
200	55	6197309	88987	1291,82	129,635	0,144	0,288
240	60	6167221	86560	1291,82	129,635	1,130	2,713

Fonte: Autora.

Tabelas de produção de hidrogênio e dióxido de carbono, para os estudos adicionais, Amp com água e Diemp, ambos a 90°C.

- Complexo Amp com H₂O, temperatura de 90°C.

Tabela 21. Produção de Hidrogênio de acordo com as injeções no CG

Vol. mL Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados	mL
	5	0	115499	1291,82	129,635	0	0
10	10	0	165124	1291,82	129,635	0	0
30	15	995235	227328	1291,82	129,635	97,759	29,328
60	20	2172393	228666	1291,82	129,635	98,955	59,373
80	25	3047483	187778	1291,82	129,635	99,385	79,508
90	30	3685745	179191	1291,82	129,635	99,514	89,563
100	35	4606146	160397	1291,82	129,635	99,652	99,652
120	40	5132074	146940	1291,82	129,635	99,714	119,656
130	45	5644147	145011	1291,82	129,635	99,743	129,666
140	50	5870680	136543	1291,82	129,635	99,767	139,674
150	55	5972311	206142	1291,82	129,635	99,655	149,482
160	60	6128049	239266	1291,82	129,635	99,610	159,376
170	65	6687185	234984	1291,82	129,635	99,649	169,403
180	70	6252073	196115	1291,82	129,635	99,686	179,435
190	75	5803183	104894	1291,82	129,635	99,819	189,656
210	80	6252948	110967	1291,82	129,635	99,822	209,627
220	85	6191879	113662	1291,82	129,635	99,816	219,595
230	90	6807786	118312	1291,82	129,635	99,826	229,600

Fonte: Autora.

Tabela 22. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG.

Vol. mL Coluna	Tempo CG	Área H₂	Área CO₂	Coefficiente Angular H₂	Coefficiente Angular CO₂	Resultados %	mL
	5	0	115499	1291,82	129,635		
10	10	0	165124	1291,82	129,635		
30	15	995235	227328	1291,82	129,635	2,241	0,672
60	20	2172393	228666	1291,82	129,635	1,045	0,627
80	25	3047483	187778	1291,82	129,635	0,615	0,492
90	30	3685745	179191	1291,82	129,635	0,486	0,437
100	35	4606146	160397	1291,82	129,635	0,348	0,348
120	40	5132074	146940	1291,82	129,635	0,286	0,344
130	45	5644147	145011	1291,82	129,635	0,257	0,334
140	50	5870680	136543	1291,82	129,635	0,233	0,326
150	55	5972311	206142	1291,82	129,635	0,345	0,518
160	60	6128049	239266	1291,82	129,635	0,390	0,624
170	65	6687185	234984	1291,82	129,635	0,351	0,597
180	70	6252073	196115	1291,82	129,635	0,314	0,565

190	75	5803183	104894	1291,82	129,635	0,181	0,344
210	80	6252948	110967	1291,82	129,635	0,178	0,373
220	85	6191879	113662	1291,82	129,635	0,184	0,405
230	90	6807786	118312	1291,82	129,635	0,174	0,400

Fonte: Autora.

- Complexo Diemp, temperatura de 90°C.

Tabela 23. Produção de Hidrogênio de acordo com as injeções no CG

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H ₂	Área CO ₂	Coefficiente Angular H ₂	Coefficiente Angular CO ₂	Resultados	mL
20	5	0	259091	1291,82	129,635		
30	10	0	253011	1291,82	129,635		
40	15	0	241879	1291,82	129,635		
50	20	0	222074	1291,82	129,635		
70	25	336420	225513	1291,82	129,635	93,697	65,588
100	30	1115083	234639	1291,82	129,635	97,932	97,932
120	35	2352725	187687	1291,82	129,635	99,206	119,047
150	40	4020227	178170	1291,82	129,635	99,557	149,336
170	45	6282679	111260	1291,82	129,635	99,823	169,698
220	50	7099398	131486	1291,82	129,635	99,814	219,592

Fonte: Autora

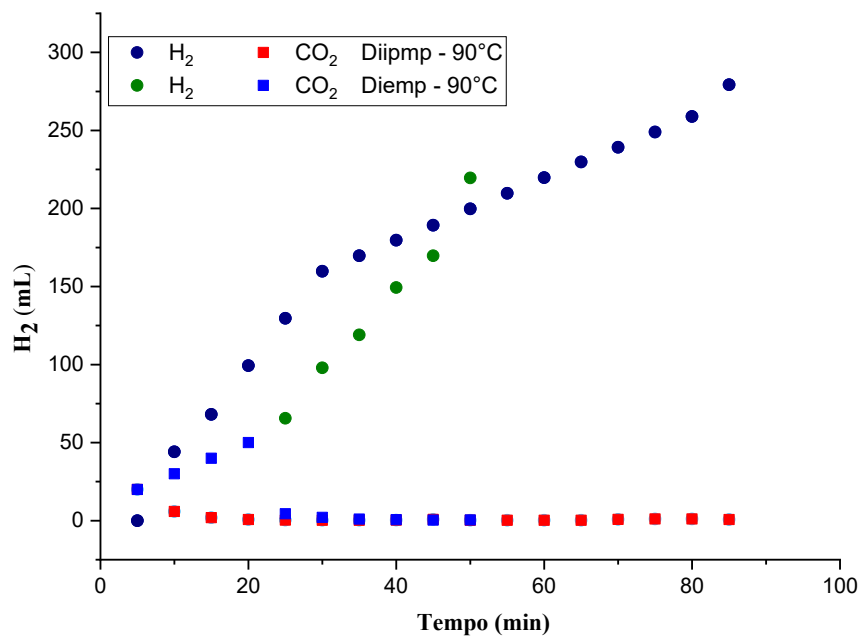
Tabela 24. Produção de Dióxido de Carbono de acordo com as injeções no CG

Vol. mL da Coluna	Tempo CG	Área H ₂	Área CO ₂	Coefficie nte Angular H ₂	Coefficie nte Angular CO ₂	Resultados	mL
20	5	0	259091	1291,82	129,635		
30	10	0	253011	1291,82	129,635		
40	15	0	241879	1291,82	129,635		
50	20	0	222074	1291,82	129,635		
70	25	336420	225513	1291,82	129,635	6,303	4,412
100	30	1115083	234639	1291,82	129,635	2,068	2,068
120	35	2352725	187687	1291,82	129,635	0,794	0,953
150	40	4020227	178170	1291,82	129,635	0,443	0,664
170	45	6282679	111260	1291,82	129,635	0,177	0,302
220	50	7099398	131486	1291,82	129,635	0,186	0,408

Fonte: Autora.

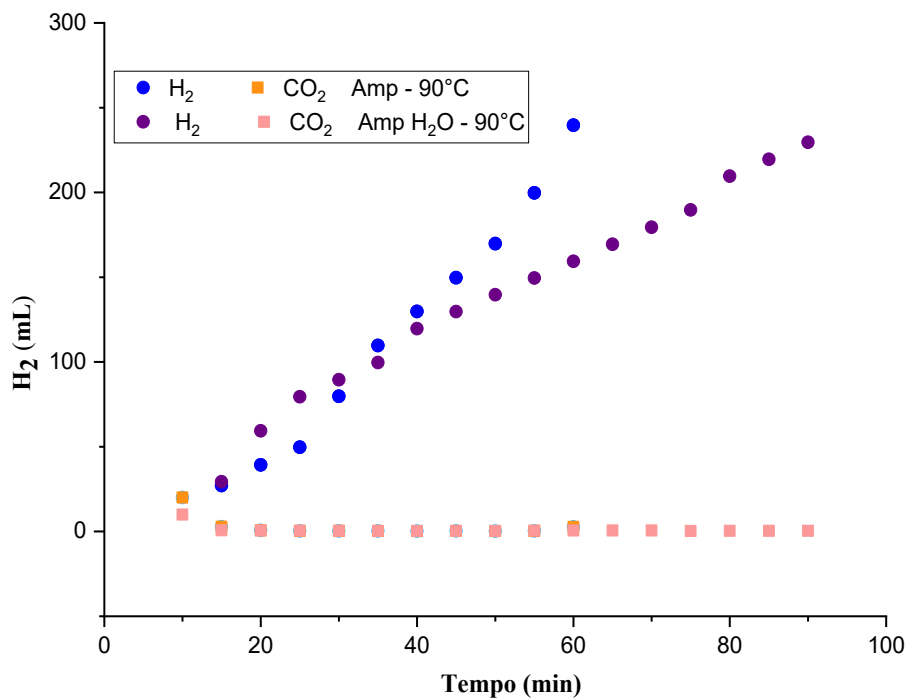
10 APÊNDICE D – GRÁFICOS DE PRODUÇÃO TOTAL DE HIDROGÊNIO

Gráfico 4. Gráfico de produção total de hidrogênio e dióxido de carbono, comparando Diimp e Diemp a 90°C.



Fonte: Autora.

Gráfico 5. Gráfico de produção total de hidrogênio e dióxido de carbono, comparando Amp e Amp com água, a 90°C.



Fonte: Autora.