

# Água. Um bom combustível...?

Fernando Jorge Pina <sup>a</sup>

«... e o que será que o Homem queimará quando não houver carvão? Água! sim meus amigos, eu acredito que um dia a água será utilizada como combustível, que o hidrogénio e o oxigénio que a constituem, utilizados por si só ou juntamente, fornecer-nos-ão uma inesgotável fonte de calor e luz.»

Júlio Verne 1850 — A Ilha Misteriosa

## 1. Sol, Fotossíntese, Carvão e Petróleo

### 1.1. Algumas Definições

O Sol emite uma radiação que é semelhante à do corpo negro a 6000 K. A quantidade de radiação Solar é tradicionalmente expressa em "Langley" que equivale a 1 cal cm<sup>-2</sup>. A Potência incidente costuma ser expressa em L min<sup>-1</sup> ou também em KW min<sup>-1</sup>. A Potência incidente, num receptor com área unitária e perpendicular à radiação, colocado no espaço livre a uma distância do Sol equivalente à distância média da Terra, é denominada constante solar. O valor aceite para a constante solar é de 1.940 L min<sup>-1</sup> = 1.353 KW m<sup>-2</sup> (1).

A intensidade assim como a distribuição espectral da radiação Solar recebida à Superfície da Terra depende da distância que a luz percorreu na atmosfera. Para dar conta deste trajecto utiliza-se o parâmetro  $m = 1 / \cos \phi$  (\*), onde  $\phi$  é o ângulo entre a direcção vertical e a direcção da radiação incidente. Deste modo  $m = 1$  (AM1) corresponde ao Sol no Zénite,  $m = 2$  (AM2) significa que o Sol está 30° acima do horizonte. AM0 refere-se às condições fora da atmosfera. A figura 1 representa a Potência da radiação Solar recebida, em função do número de onda (1).

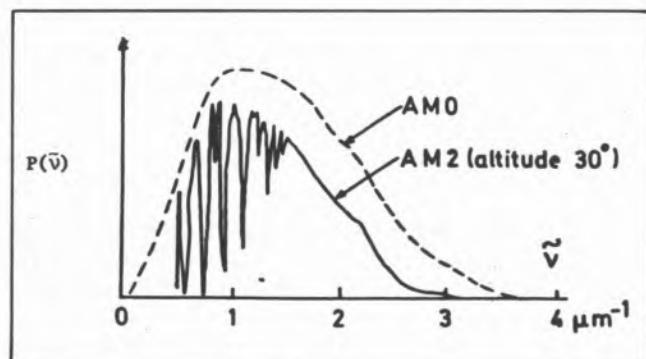


Fig. 1

Energia recebida por unidade de área e de tempo versus número de onda

O número de horas de Sol, assim como a nebulosidade de uma região, causam variações na média anual da radiação Solar incidente; desde 0.27 KW m<sup>-2</sup> no deserto

do Sahara a 0.08 KW m<sup>-2</sup> nos pólos. Em Portugal poderemos aceitar um valor à roda de 0.15 KW m<sup>-2</sup> (2).

### 1.2. Fotossíntese e Energia disponível

Todo o ciclo de vida na terra está dependente da absorção da luz solar. A fotossíntese é a conversão da energia Solar em energia disponível.



Os produtos da fotossíntese são o oxigénio e energia armazenada sob a forma de material orgânico, e o balanço energético corresponde à conversão — luz solar — energia química. A eficiência deste processo é no entanto somente de 0.5 % a 3 %.

As duas fontes de energia mais utilizadas pelo Homem têm a sua génese na fotossíntese. A formação do Petróleo supõe-se ter começado há 400 milhões de anos nos mares pré-históricos, e foi o resultado da decomposição de substâncias orgânicas como plâncton e restos de animais e plantas, juntamente com sedimentos orgânicos finamente divididos.

Quanto ao carvão é sobejamente conhecida a sua origem na decomposição de material orgânico.

Tanto o Petróleo como o carvão são formas de energia concentrada, cuja formação levou milénios...

O balanço energético mundial ilustra o valor limitado das reservas fósseis, face ao consumo mundial (2).

Tabela 1

Energia que chega à Terra	$3 \times 10^{24}$ J por ano
Estimativa das reservas fósseis	$4.3 \times 10^{22}$ J
Consumo Energético	$3 \times 10^{20}$ J por ano
Energia fixada pela fotossíntese	$3 \times 10^{21}$ J por ano
Consumo mundial de alimentos	$1.5 \times 10^9$ J por ano

A quantidade de material energético fotossintetizado é muito grande, apesar de só serem aproveitados 0.1 % da radiação total. A humanidade por seu lado consome somente 0.5 % da energia fixada pelas plantas.

A utilização da fotossíntese como fonte energética tem sido defendida por alguns autores, tendo em conta que o carbono fixado pelas plantas é cerca de dez vezes superior ao consumo energético mundial.

Um aumento da eficiência da fotossíntese, mudando colheitas aumentando a eficiência da produção, evitando a deterioração do produto fotossintético é muito apelador: Tendo no entanto em conta a necessidade de utilizar os melhores terrenos para a produção de alimentos, e sabendo que pelo menos de um ponto de vista teórico é possível aproveitar a energia solar a mais de

<sup>a</sup> Faculdade de Ciências e Tecnologia, Univ. Nova de Lisboa.  
(\*) em Inglês air mass ratio.

10%, outras alternativas que não a fotossíntese se colocam. A vantagem dos sistemas artificiais seria a de poderem ser utilizados nos desertos ou em espaços sem interesse agrícola.

### 1.3. Escala absoluta de energia e potenciais electroquímicos

Na física dos semicondutores a energia do electrão é referida ao vácuo, conforme se mostra na metade esquerda da fig. 2, numa escala de energias designada por absoluta.

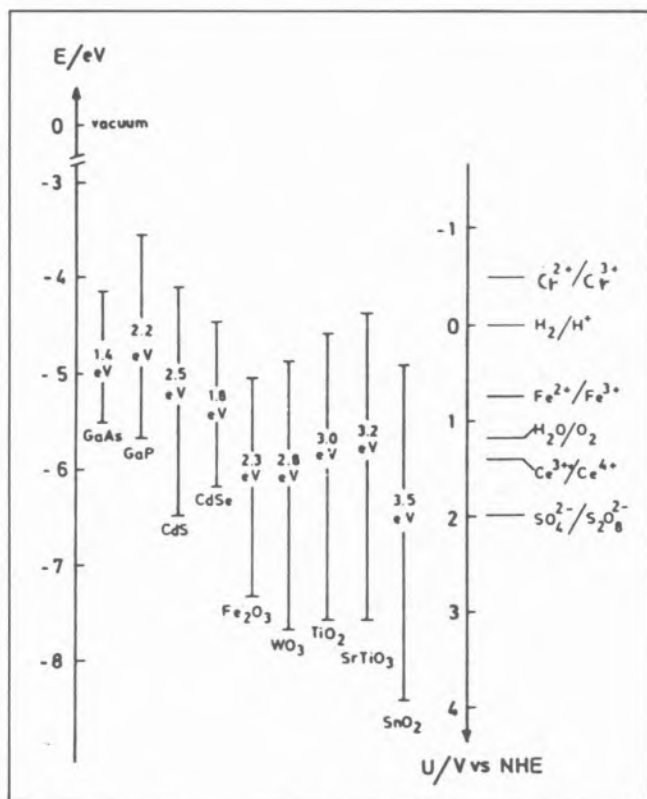


Fig. 2

Escala absoluta versus escala "normal" de potenciais redox

Isto significa que o electrão no vácuo possui uma energia superior à que terá quando ocupar, por exemplo, a banda de valência de um semiconductor. Quanto mais negativa for a energia da banda onde o electrão se encontra tanto menor a energia que ele possui. Numa interpretação simplificada, poderemos concluir que à medida que o potencial da escala absoluta se torna mais negativo, mais estabilizado está o electrão. As transferências electrónicas ocorrem dos potenciais mais elevados (menos negativos) para os potenciais mais baixos (mais negativos).

Uma interpretação semelhante pode ser dada para a noção de potencial electroquímico, metade direita da figura. Por exemplo o  $\text{Cr}^{2+}$  é um redutor mais forte do que o  $\text{Fe}^{2+}$ . Queremos com esta afirmação constatar que o  $\text{Cr}^{2+}$  cede o seu electrão ao  $\text{Fe}^{3+}$ ,



mas o  $\text{Fe}^{2+}$  já não tem potencial suficiente para voltar a transferir o electrão para o  $\text{Cr}^{3+}$ . Nestas condições o  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  está acima do  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  na escala de potenciais.

Em termos práticos significa também que é mais razoável utilizar a escala de potenciais no sentido inverso àquele que os electroquímicos consagram.

Em 1967 Lohmann [3] demonstrou que o potencial do electrão padrão de hidrogénio  $\text{H}_2/\text{H}^+$  corresponde a uma energia relativa ao vácuo de  $-4.5 \text{ eV}$ , e a partir daí foi possível correlacionar na mesma tabela potenciais electroquímicos, energias das bandas dos semicondutores e níveis de Fermi.

Estes conceitos são de extrema importância na fotoelectroquímica e nomeadamente na compreensão do esquema em ziguezague da fotossíntese.

### 1.4. Analogia com as barragens

Um balanço energético da química redox, levar-nos-ia à conclusão que quanto mais reacções levamos a cabo mais depauperamos o património energético da química mundial. Voltando ao exemplo do crómio e do ferro, gastamos um reagente altamente energético  $\text{Cr}^{2+}$  para produzir outro mais pobre  $\text{Fe}^{2+}$ . Se quisermos de volta o nosso  $\text{Cr}^{2+}$  teremos de usar um outro reagente ainda mais energético, e o balanço final é sempre a perder... Tal como nas barragens algo terá de recolocar a água lá no cimo. Neste caso é o Sol que fornece a energia que evapora a água. No nosso exemplo é também o Sol o responsável pela recuperação energética dos compostos... Senão vejamos.

### 1.5 Algumas Noções sobre a Fotossíntese

Na figura está representado de um modo simplificado o mecanismo através do qual a energia Solar é convertida em energia química. Trata-se do conhecido esquema em ziguezague (esquema em Z). Na ordenada são representados os potenciais de electrão de acordo com a convenção da energia absoluta.

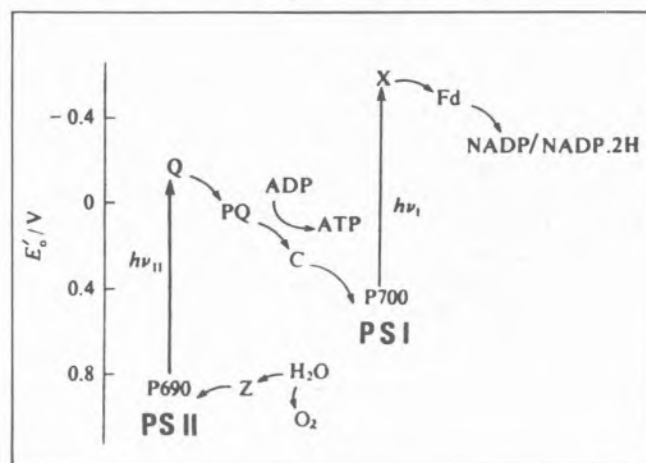


Fig. 3

Esquema em Z simplificado

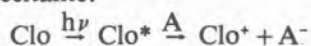
#### — Dois fotossistemas

O que é conhecido por fotossistema I é excitado pela luz vermelha longínqua ( $\sim 700 \text{ nm}$ ) enquanto o fotossistema II depende da luz vermelha com energia maior ( $\sim 650 \text{ nm}$ ).

Hill [4] demonstrou já em 1937 que agentes oxidantes moderados tais como o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  e a benzoquinona podiam servir de substratos para a produção de  $\text{O}_2$ , enquanto Gaffron [5] mostrou que algumas algas verdes poderiam ser adaptadas para produzir  $\text{H}_2$  a partir dos protões da água. Em resumo os fotossistemas podem funcionar de um modo independente. Em ambos os sistemas são as moléculas de clorofila que absorvem a luz, mas o centro reaccional é uma estrutura complexa, daí

as propriedades de absorção e redox diferentes para as moléculas de clorofila, consoante se trata do FSI ou FSII.

Está demonstrado que no processo fotoquímico primário a clorofila excitada transfere um electrão para uma molécula de aceitante.



Com efeito o estado excitado de uma molécula é uma entidade química diferente com propriedades físico químicas completamente diferenciadas da molécula no estado fundamental. Desde a estrutura, momento dipolar, pKa, magnetismo, energia, potenciais redox, quase todas as propriedades do estado excitado são diferentes. Como a excitação corresponde à promoção de um electrão do nível de energia fundamental para o nível excitado, o electrão na molécula excitada tem a mais a energia correspondente à diferença entre o estado fundamental e o estado excitado. É este o fenómeno que eleva a energia dos electrões das moléculas e faz de bombeador. Voltando à nossa analogia hidráulica a absorção de energia é o processo que faz voltar a água do cimo das barragens.

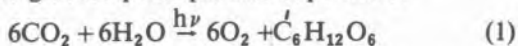
No fotossistema II a clorofila excitada transfere o seu electrão para um outro par de redox (Q) cuja natureza ainda não foi descoberta. Esta substância por seu lado vai transferindo o electrão num processo em cadeia até o vir a integrar no fotossistema I através da plastocianina, fig. 3.

Por seu lado a clorofila oxidada recebe um electrão da água e volta ao estado inicial. O balanço deste processo é a transferência de um electrão da água, que estava a um potencial baixo, para um potencial mais elevado na plastocianina (PC). Mas os electrões irão ser de novo bombeados no fotossistema I. De novo a clorofila é excitada transfere o electrão para o aceitante Z (cuja natureza também não é conhecida). O destino final do electrão vai ser a molécula de NADPH ou ATP, e a clorofila excitada é de novo reoxidada desta vez pela plastocianina.

As moléculas de NADPH e ATP assim formadas irão intervir na conversão do CO<sub>2</sub> a hidratos de carbono. O balanço final deste processo é a libertação de O<sub>2</sub> e a formação de compostos energeticamente ricos. O electrão "viaja" desde a água até aos hidratos de carbono, bombeado pela luz primeiro no fotossistema II e a seguir no fotossistema I.

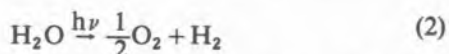
## 2. A água como combustível

Como já vimos, na fotossíntese é feita a cisão da água para formar O<sub>2</sub> e fornecer o hidrogénio que vai ser integrado no material orgânico, o que pode ser ilustrado na formação de glucose pelas plantas superiores.

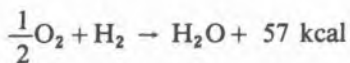


De certo modo a previsão de Júlio Verne encontra confirmação na fotossíntese...

O processo que os fotoquímicos pretendem com a cisão da água a fim de converter a energia solar em energia química, é muito semelhante ao que ocorre na fotossíntese, com a diferença do hidrogénio ser utilizado tal qual.



Se conseguirmos converter uma mole de água de acordo com a reacção (2), poderemos dispor de cerca de 57 kcal, ao voltar a queimar o hidrogénio



Diversos autores se têm referido às vantagens do hidrogénio [6], sendo opinião de muitos que este poderá ser o combustível do futuro.

As vantagens da fotodissociação da água são inúmeras, entre as quais poderemos destacar o elevado conteúdo energético dos produtos obtidos, abundância do reagente, possibilidade de operar em sistema aberto, e pequena perturbação ecológica.

### 2.1. A Estratégia em meio homogéneo

Se bem que a absorção directa de radiação de alto conteúdo energético, pela água, dê origem à desejada dissociação, é um processo que à partida teremos de pôr de lado, porque não dispomos dessas energias no espectro solar utilizável.

Não nos resta outra estratégia que emitir a natureza... O exemplo mais conhecido de fotodissociação da água foi descrito por Grätzel [7] e embora o seu sucesso seja muito limitado, serve para ilustrar a estratégia que tem sido seguida.

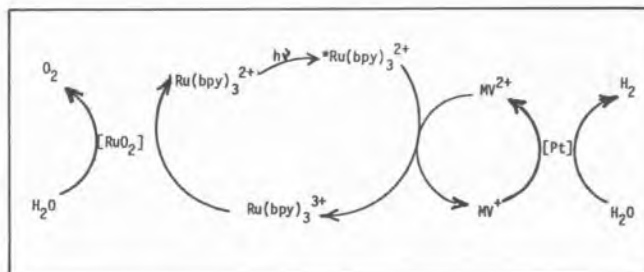


Fig. 4  
Esquema para a fotodissociação da água

As duas metades da figura ilustram os aspectos catalítico e energético desta estratégia.

No exemplo destaca-se o ciclo do fotosensibilizador, neste caso o Ruténio(II)trisbipiridil a executar funções análogas à clorofila. O fotosensibilizador absorve a luz, cujo efeito é a promoção de um electrão para um nível energético mais elevado. Como o tempo de vida do estado excitado é muito breve, e de uma maneira análoga à natureza, ocorre uma transferência electrónica para uma outra molécula que se designa por transportador. No nosso exemplo o transportador utilizado é o viologénio de metilo, estando ainda por descobrir qual seja a molécula aceitante na fotossíntese, como já referimos. O transportador é um par redox cujo nível energético se encontra ligeiramente abaixo do nível energético do estado excitado do ruténio bipiridilo.

Fazendo um balanço do processo, verificamos que a absorção de luz bombeou o electrão do nível fundamental do Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> para um nível mais elevado, correspondente ao estado excitado desta molécula. Para evitar que o mesmo electrão tornasse espontaneamente para o estado fundamental, conseguimos que fosse transferido para um nível energético de uma outra molécula, ficando esta última no seu estado fundamental. Deste modo o electrão fica mais "seguro" no viologénio de metilo do que no estado excitado ruténio bipiridilo. Mas como se trata de um electrão no topo da escala energética pode ser transferido para qualquer nível que lhe esteja abaixo (\*), e o Ruténio bipiridilo, agora sem o seu electrão está "ávido" de electrões. A maior dificuldade é conseguir que seja a água a dar os electrões ao



$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  e não o  $\text{MV}^+$ . Sendo a água a fornecer os electrões ao  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  iremos obter oxigénio e refazer o  $\text{Ru}(\text{bpy})_2^+$ . Resta ao  $\text{MV}^+$  transferir o seu electrão à entidade certa. E este é o protão da água, a fim de nesta parte do ciclo produzirmos hidrogénio e recuperarmos o nosso  $\text{MV}^{2+}$ .

## 2.2. Dificuldades maiores

As reacções de transferência electrónica entre o fotossensibilizador e o transportador são reacções de um electrão. A oxidação da água necessita de 4 electrões e a

redução de 2. Nestas condições os electrões têm de ser acumulados, porque um só ciclo produz exclusivamente o bombeamento de um electrão.

É aqui que reside o problema principal, e onde muitos fotoquímicos têm investido e irão certamente investir as suas energias. A menos que venha a surgir uma viragem espectacular na estratégia adoptada...

(\*) No caso de haver barreiras cinéticas a transição pode ser dificultada.

# Impressões duma visita a Portugal:

## A Indústria e as Universidades

Robert Ramage \*

Em geral a Indústria Química tem operado vantajosamente no Reino Unido desde há bastante tempo e emprega pessoal qualificado de vários domínios além do domínio que é a Química. O emprego e a utilização plena da força de trabalho terão de ser questões de fundo em cada país da Europa Ocidental e a Indústria Química é central numa economia produtiva saudável. A participação da Indústria Química pode variar desde os produtos altamente especializados, como é o caso dos produtos farmacêuticos, que exigem um grande suporte financeiro e técnico, até à refinação de matérias-primas de origem natural para a manufatura de produtos químicos intermediários. Assim, um país que possua as condições climáticas e geográficas correctas poderá produzir intermediários relativamente baratos destinados ao abastecimento de companhias estrangeiras com tecnologia mais avançada. Uma vez que a margem de lucro aumentará muito provavelmente na medida em que os intermediários se aproximem do

produto final comercializado, então é de importância vital para os países menos desenvolvidos, no que se refere à Indústria Química, transformarem matérias-primas em bruto no intermediário de valor o mais elevado possível. Como consequência, o desenvolvimento de especialistas e o lucro permitirão aumentar o desenvolvimento da especialização tecnológica. Se as matérias-primas naturais são exportadas para subseqüente refinação, então o desenvolvimento tecnológico futuro será coarctado. No caso de Portugal, a refinação de óleos essenciais poderá bem ser um caso a considerar sob este ponto de vista, embora não conheça o que se passa com a indústria, mas assumamos que se faz refinação; então existirá uma área bem definida para interacção entre a indústria e os químicos académicos, uma vez que surgirão novas aplicações a partir de novas potencialidades químicas alcançadas pela investigação. Além disso, o treino em investigação científica dado pelas Universidades produzirá mão-de-obra treinada com

as competências e motivação necessárias, dirigidas para a aquisição de excelência em química que em última instância beneficiará a indústria. Este papel das Universidades não poderá ser considerado com superficialidade ou sub-estimado e a Indústria Portuguesa terá de proteger a sua fonte de futuros talentos, suportando a base da investigação académica nas Universidades Portuguesas.

\* O autor é professor catedrático de Química Orgânica e director do Departamento de Química da Universidade de Edimburgo. Doutorou-se na Universidade de Liverpool com o falecido Prof. G.W. Kenner, de quem foi colaborador durante vários anos. Transitou depois para o Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade de Manchester (UMIST), de cujo departamento de Química foi director até à sua recente mudança para Edimburgo. É vice-presidente da Divisão de Química Orgânica (Perkin Division) da Royal Society of Chemistry e é um dos químicos ingleses mais conceituados na sua especialidade — química orgânica de produtos naturais.