

Anais

XXIV Simpósio Brasileiro de
**ELETROQUÍMICA &
ELETROANALÍTICA**



Simone Stülp
Tatiana Rocha
Leandro Machado de Carvalho
Daniel Ricardo Arsand
Daiane Dias
Pedro Hernandez Jr.
Fernanda Trombetta
Alexandre Schneider
(Orgs.)

Anais do XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

1ª edição



EDITORA
UNIVATES

Lajeado/RS, 2024



Universidade do Vale do Taquari - Univates

Reitora: Profa. Ma. Evania Schneider

Vice-Reitora e Pró-Reitora de Ensino: Profa. Dra. Fernanda Storck Pinheiro

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação: Prof. Dr. Carlos Cândido da Silva Cyrne



EDITORA
UNIVATES

Editora Univates

Coordenação: Prof. Dr. Carlos Cândido da Silva Cyrne

Editoração: Marlon Alceu Cristófoli

Avelino Talini, 171 – Bairro Universitário – Lajeado – RS, Brasil

Fone: (51) 3714-7024 / Fone: (51) 3714-7000, R.: 5984

editora@univates.br / <http://www.univates.br/editora>

S612 Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (24. : 2023 : Lajeado, RS)

Anais do XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2 a 5 de outubro de 2023, Lajeado, RS [recurso eletrônico] / Simone Stülp et al. (org.) – Lajeado : Editora Univates, 2023.

Disponível em: www.univates.br/editora-univates/publicacao/413
ISBN 978-85-8167-307-3

1. Eletroquímica. 2. Eletroanalítica. 3. Anais. I. Stülp, Simone. II. Rocha, Tatiane. III. Carvalho, Leandro Machado de. IV. Arsand, Daniel Ricardo. V. Dias, Daiane. VI. Hernandez Jr., Pedro. VII. Trombetta, Fernanda. VIII. Schneider, Alexandre. IX. Título.

CDU: 543.55

Catálogo na publicação (CIP) – Biblioteca Univates
Bibliotecária Gigliola Casagrande – CRB 10/2798



As opiniões e os conceitos emitidos, bem como a exatidão, adequação e procedência das citações e referências, são de exclusiva responsabilidade dos autores e não refletem necessariamente a visão do Conselho Editorial da Editora Univates e da Univates.

Nome dos autores: Graziela C. Sedenho,¹ Rafael N. Colombo,¹ Jéssica C. Pacheco,¹ Thiago Bertaglia,¹ Itamar T. Neckel,² and Frank N. Crespilho¹

Nome dos Apresentadores: Graziela C. Sedenho,¹ Rafael N. Colombo,¹ Jéssica C. Pacheco,¹ Thiago Bertaglia,¹ Itamar T. Neckel,² and Frank N. Crespilho¹, Graziela C. Sedenho

Instituição de Ensino: 1. Instituto de Química de São Carlos (IQSC)-Universidade de São Paulo (USP), 2. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)-Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM)

EXPLORANDO OS ASPECTOS MECANÍSTICOS DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DA ÁGUA PELA BILIRRUBINA OXIDASE ATRAVÉS DE NANOESPECTROELETROQUÍMICA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

Resumo: Multicopper oxidases (MCOs), incluindo bilirrubina oxidase (BOD) e lacase, são conhecidas por catalisar eficientemente a reação de redução de oxigênio via quatro elétrons, sendo amplamente aplicadas em sistemas eletroquímicos de conversão de energia.[1] Apesar da reação de oxidação da água (ROA) ter sido relatada para algumas MCOs, os aspectos mecanísticos ainda têm sido pouco abordados experimentalmente. Neste estudo, foi realizada uma investigação do sítio ativo de cobre da BOD sob condições de oxidação da água, por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) in-situ.[2] A utilização de um feixe de raios-X altamente coerente (linha de luz Carnaúba, LNLS, CNPEM) permitiu a coleta de espectros de absorção na borda K do cobre em nanoescala sob controle eletroquímico (nanoespectroeletroquímica). O ajuste fino do posicionamento de incidência do feixe na amostra possibilitou a seleção de regiões na superfície do eletrodo com alta intensidade de fluorescência. Os espectros foram coletados em diferentes potenciais, e a curva de polarização em estado estacionário em pH 9,1 revelou a reação catalítica O_2/H_2O reversível pela BOD em 0,70 V (vs EPH). Os resultados indicam que os sítios de cobre da enzima são oxidados com o aumento do potencial aplicado, como evidenciado pela mudança na energia de borda de 8981,4 para 8982,7 eV entre 0,38 e 0,78 V. Além disso, quando a ROA é favorecida ($> 0,78$ V), os valores de energia de borda diminuem para 8981,8 $\pm$ 0,2 eV, sugerindo que os íons de cobre não permanecem no estado oxidado nas condições de oxidação da água; e os elétrons são transferidos das moléculas de H_2O para íons de cobre. Estes resultados suportam a hipótese da formação de duas pontes oxo totalmente desprotonadas no sítio catalítico do cobre, que assume uma característica de alta valência no estado de transição O,O reativo. Essas descobertas contribuem para a compreensão do mecanismo bioeletrocatalítico da oxidação da água por MCOs e para o desenvolvimento subsequente de catalisadores bioinspirados para sistemas de eletrólise da água.

Agradecimento: Os autores agradecem à FAPESP (processos: 2021/05665-7, 2018/22214-6, 2019/12053-8, 2019/15333-1, 2020/04796-8, 2020/03681-2 e 2020/15098-0) pelo apoio financeiro. Esta pesquisa utilizou as instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), parte do Centro Brasileiro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma organização privada sem fins lucrativos sob a supervisão do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações do Brasil (MCTI). A equipe da linha Carnaúba é reconhecida pela assistência durante os experimentos (20210170).