

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Robson da Silva Rocha

**ELETROSÍNTESE DE METANOL E  
ETILENOGLICOL UTILIZANDO  
ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS**

Robson da Silva Rocha

# **ELETROSÍNTESE DO METANOL E ETILENOGLICOL UTILIZANDO ELETRODO DE DIFUSÃO DE GÁS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Campinas  
2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R582e Rocha, Robson da Silva  
Eletrosíntese de metanol e etilenoglicol utilizando  
eletrodos de difusão de gás / Robson da Silva Rocha. --  
Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Eletrodos de óxidos. 2. Óxidos metálicos. 3.  
Eletroquímica. 4. Etileno. I. Bertazzoli, Rodnei. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Electrosynthesis of methanol and ethyleneglicol using gas  
diffusion electrode

Palavras-chave em Inglês: Oxide electrodes, Metal oxides, Electrochemistry,  
Ethylene

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Paulo Olivi, Nerilso Bocchi, Meuris Gurgel Carlos da Silva,  
Edson Tomaz

Data da defesa: 18/05/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

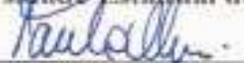
**ELETROSÍNTESE DO METANOL E  
ETILENOGLICOL UTILIZANDO ELETRODO  
DE DIFUSÃO DE GÁS**

**Autor: Robson da Silva Rocha**

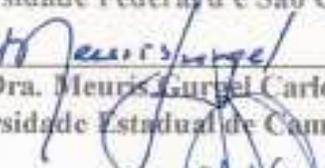
**Orientador: Prof Dr. Rodnei Bertazzoli**

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente  
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica – DEMA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Olivi  
Universidade de São Paulo – FFCLRP – DQ

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Nerilso Bocchi  
Universidade Federal de São Carlos – CCET – DQ

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva  
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química – DTF

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edson Tomaz  
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química – DPQ

Campinas, 18 de Maio de 2010

Dedico este trabalho à minha querida esposa, à minha irmã e aos meus pais.

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela amizade e grande aprendizado.

Ao pessoal do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica e Eletroanalítica, LAPEE, e em especial ao Prof. Dr. Marcos Lanza.

Ao pessoal do Laboratório de Engenharia Eletroquímica, LEE, (Raul, Júlio, Letícia, Magda, Juliana, Camila e Lucia) pela convivência e bons momentos.

Ao Engenheiro Mecânico Henrique Vitor Oliveira, pelo aprendizado das técnicas de caracterização.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela bolsa de doutoramento concedida e pelo financiamento deste projeto de pesquisa.

*“Você não consegue construir uma reputação em cima daquilo que você pretende fazer.”*

**Henry Ford**

## Resumo

O etilenoglicol é um composto orgânico com vasta aplicação em diversos setores da indústria química. Embora as aplicações mais conhecidas sejam como líquido anti-congelante ou na composição de fluídos hidráulicos, o maior consumo deste composto está na fabricação de resinas poliéster saturadas e insaturadas, além de poliuretanos. A produção de etilenoglicol, ou etano-1,2-diol, é feita a partir da reação do óxido de etileno, ou 1,2-epoxietano, com água na presença de um catalisador, como ácido sulfúrico diluído, na temperatura de 60 °C, porém a síntese do óxido de etileno demanda 300 °C e 20 atm para a reação alcançar elevados níveis de rendimento.

Neste trabalho propõe-se uma alternativa para a obtenção convencional do óxido de etileno, que, no eletrólito aquoso, forma-se etilenoglicol. O processo de oxidação do gás etileno utilizou-se eletrodos de difusão gasosa (EDG). O EDG foi produzido por pressão e sinterização dos óxido de titânio e rutênio. Os eletrodos foram caracterizados física e eletroquimicamente.

Os eletrodos de difusão gasosa de Ti/Ru e Ti/Ru/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram testados preliminarmente utilizando o metano como gás de trabalho e os resultados mostraram que o EDG de óxidos metálicos possui a propriedade de oxidar o metano formando metanol, formaldeído e ácido fórmico. Quando se utilizou o EDG com 20% óxido de vanádio, (TiO<sub>2</sub>)<sub>0,661</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,283</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>0,056</sub>, observou-se uma melhora na formação do metanol, com a formação de 340 mg L<sup>-1</sup> do álcool em 1 hora de experimento. Foi observada também uma melhora de 75% e 38% para as eficiências química e elétrica, respectivamente. Foi observada uma diminuição do consumo de energia quando comparado com o EDG com TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>.

Durante os experimentos de oxidação do etileno, o EDG de TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> mostrou a formação de etilenoglicol e etanol, com 161 mg L<sup>-1</sup> e 41 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. A formação do etilenoglicol sem óxido de vanádio alcançou 36% de eficiência química, 18% de eficiência elétrica e um consumo de 9 kWh kg<sup>-1</sup> de etilenoglicol formado.

Os experimentos que utilizaram os eletrodos com 20% de óxido de vanádio apresentaram os melhores resultados para a formação do etanol se comparado com os experimento sem catalisador, alcançando 47 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol e 98 mg L<sup>-1</sup> de etanol com 9% de eficiência química e 14%

de eficiência elétrica, ambos para a reação de formação do etilenoglicol. A adição de 20% de óxido de prata apresentou uma melhora nos resultados de formação do etilenoglicol, se comparados com o EDG com óxido de vanádio. Os resultados mostraram que a formação do etilenoglicol alcançou  $195 \text{ mg L}^{-1}$  e o etanol alcançou  $16 \text{ mg L}^{-1}$ , para a reação de formação do etilenoglicol, os valores de eficiência alcançaram 37% e 34% para eficiência química e para a eficiência elétrica, respectivamente.

O óxido de paládio foi também estudado com catalisador. Com 20% de catalisador, os resultados mostraram a maior formação de etilenoglicol, alcançando  $209 \text{ mg L}^{-1}$  e apenas  $12 \text{ mg L}^{-1}$  de etanol. A adição do óxido de paládio também promoveu uma melhora nos valores de eficiência para a reação de formação do etilenoglicol, 42% de eficiência química e 37% de eficiência elétrica.

Durante os experimentos a corrente constante, o eletrodo com óxido de paládio também apresentou um melhor rendimento nos experimentos para a geração de etilenoglicol e etanol, com melhor seletividade para etilenoglicol.

## Abstract

Ethyleneglycol is an organic compound with large application in various areas of the chemical industry. Although its most known applications are anti freezing liquid and hydraulic fluids, its major consumption is in the manufacture of saturated and unsaturated polyester resins and polymers. The ethylene glycol (ethane-1,2-diol) production is manufactured by the reaction of ethylene oxide (1,2 epoxyethane) with water in the presence of a catalyst, at temperature of 60 °C. Furthermore, ethylene oxide manufacturing is carried out at 300°C and 20 atm to reach high yields.

In this work, an alternative method to the conventional synthesis of ethylene oxide/ethyleneglycol is proposed. Electro-oxidation of in aqueous medium is performed using gas diffusion electrodes (GDE). GDE were produced by pressing and sintering powder of titanium and ruthenium oxides, catalyzed by vanadium, palladium or silver, with PTFE. The electrodes were physically and electrochemically characterized.

The gas diffusion electrodes of Ti/Ru and Ti/Ru/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were preliminarily tested using the methane as reactant and the results demonstrated that the GDE of metallic oxides have the property of to oxidize methane to methanol, formaldehyde and formic acid. When used the GDE with 20 % vanadium oxide, (TiO<sub>2</sub>)<sub>0,661</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,283</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>0,056</sub>, higher methanol generation rate was observed, with the formation of 340 mg L<sup>-1</sup> of the alcohol in 1 hour of experiment. It was also observed an improvement of 75% and 38% in the chemical and electrical efficiencies, respectively. A decreasing in the energy consumption was also observed when compared to the performance of the GDE with TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>.

During the experiments of ethylene oxidation the TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> GDE showed a fair performance in the electrosynthesis of ethylene glycol and ethanol, with 161 mg L<sup>-1</sup> and 41 mg L<sup>-1</sup> respectively, in the experiments of one hour. The ethyleneglycol formation without catalyst reached 36% of chemical efficiency, 18% of electrical efficiency and an energy consumption of 9 kWh kg<sup>-1</sup>.

The experiments that used the electrodes with 20% of vanadium oxide has showed best results to the ethanol formation when compared to the experiments without oxide vanadium. 47 mg L<sup>-1</sup> of ethyleneglycol and 98 mg L<sup>-1</sup> of ethanol concentrations were reached when vanadium

oxide was incorporated to the electrode mass. Furthermore, 9% of chemical efficiency and 14% electrical efficiency in the ethyleneglycol formation reaction. The addition of 20% of silver oxide has showed a good improvement in the results of ethyleneglycol formation compared to the experiments carried out with the GDE catalyzed with vanadium oxide. The results have shown that the ethyleneglycol formation reached  $195 \text{ mg L}^{-1}$  and the ethanol,  $16 \text{ mg L}^{-1}$ . Observed chemical efficiency and current efficiency were 37% and 34%, respectively.

Palladium oxide was also tested as a catalyst. With 20% catalyst, a  $209 \text{ mg L}^{-1}$  and  $12 \text{ mg L}^{-1}$  of ethanol to ethanol her formation of ethyleneglycol, reaching. The addition of palladium oxide also promoted a higher efficiency to the reaction formation of ethyleneglycol, 42% of chemical efficiency and 37% electrical efficiency.

During the experiments at constant current, electrode with palladium oxide also showed a best performance in the experiments for the generation of ethyleneglycol, with better selectivity for ethyleneglycol.

## Lista de Ilustrações

Figura 1 – Estrutura do metanol.....	3
Figura 2 – Esquema do processo de eletrosíntese do metanol em eletrodo de difusão gasosa....	6
Figura 3 – Esquema do processo de eletrosíntese do etilenoglicol em eletrodo de difusão gasosa.....	6
Figura 4 – Molde de Aço para construção do EDG: (A) punção, (B) corpo do molde, (C) suporte do EDG, (D) orifício do termopar e (E) posição do EDG.....	21
Figura 5 – Imagem do molde de Aço para construção do EDG: (A) punção, (B) corpo do molde e (C) suporte do EDG.....	22
Figura 6 – Imagem da Prensa hidráulica: (A) Forno e (B) controladora de temperatura.....	23
Figura 7 – Representação esquemática do molde vazado do EDG para determinação da vazão: (A) entrada do gás, (B) anéis de borracha, (C) o EDG e (D) saída do gás.....	24
Figura 8 – Sistema para determinação da permeabilidade: (A) pipeta e (B) molde vazado para suporte do EDG.....	25
Figura 9 – Variação da vazão do gás metano através do EDG em função da pressão aplicada.....	26
Figura 10 – Variação da vazão do gás etileno através do EDG em função da pressão aplicada.....	27
Figura 11 – Representação esquemática da célula eletroquímica: (A) EDG, (B) Câmara de gás, (C) abertura do eletrodo com 0,9 cm de diâmetro, (D) contra eletrodo de platina e (E) eletrodo de referência ECS.....	28
Figura 12 – Curva de Calibração para o metanol. Faixa até 350 mg L <sup>-1</sup> . Íon monitorado: etilenoglicol 33 <i>m/z</i> .....	32
Figura 13 – Curva de Calibração para o formaldeído. Faixa até 350 mg L <sup>-1</sup> . Íon monitorado: etilenoglicol 31 <i>m/z</i> .....	33

Figura 14 – Curva de Calibração para o ácido fórmico. Faixa até 350 mg L <sup>-1</sup> . Íon monitorado: etilenoglicol 47 <i>m/z</i> .....	34
Figura 15 – Curva de Calibração para o etilenoglicol. Faixa até 550 mg L <sup>-1</sup> . Íon monitorado: etilenoglicol 63 <i>m/z</i> .....	35
Figura 16 – Curva de Calibração para o etanol. Faixa até 250 mg L <sup>-1</sup> . Íon monitorado: etanol 45 <i>m/z</i> .....	36
Figura 17 – Imagem micrográfica do pó de TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> . Aumento de 1000x.....	37
Figura 18 – Distribuição do tamanho das partículas de TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> .....	38
Figura 19 – Difratoograma de Raio-X da amostra de TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> .....	39
Figura 20 – Difratoograma de Raio-X da amostra de (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,661</sub> (RuO <sub>2</sub> ) <sub>0,283</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>0,056</sub> - 20% de Vanádio.....	39
Figura 21 – Difratoograma de Raio-X da amostra de (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,661</sub> (RuO <sub>2</sub> ) <sub>0,283</sub> (PdO <sub>2</sub> ) <sub>0,056</sub> - 20% de Paládio .....	40
Figura 22 – Difratoograma de Raio-X da amostra de (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,661</sub> (RuO <sub>2</sub> ) <sub>0,283</sub> (AgO) <sub>0,056</sub> - 20% de Prata .....	40
Figura 23 – Imagem micrográfica do EDG de TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> mas ampliações de (A) 250x e (B) 500x.....	41
Figura 24 – Imagem micrográfica do EDG de (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,661</sub> (RuO <sub>2</sub> ) <sub>0,283</sub> (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>0,056</sub> - 20% de Vanádio.....	42
Figura 25 – Imagem micrográfica do EDG de (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,661</sub> (RuO <sub>2</sub> ) <sub>0,283</sub> (PdO <sub>2</sub> ) <sub>0,056</sub> - 20% de Paládio .....	43
Figura 26 – Imagem micrográfica do EDG de (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,661</sub> (RuO <sub>2</sub> ) <sub>0,283</sub> (AgO) <sub>0,056</sub> - 20% de Prata .....	43
Figura 27 – Imagem micrográfica (500x) do EDG com mapeamento pelo EDX com destaque para os pigmentos claros: (A) rutênio, (B) vanádio, (C) paládio e (D) prata.....	45

Figura 28 - Variação da relação Q+/Q- durante 200 ciclos. Fixa de potencial 0,2 V a 1,1 V vs ECS com um velocidade de varredura de 20 mV.s <sup>-1</sup> . Eletrólito: 20 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	47
Figura 29 – Voltametria Linear do EDG de óxidos com 20% de PTFE, na faixa de potencial 0,0 V a 3,0 V vs ECS com um velocidade de varredura de 20 mV.s <sup>-1</sup> . Eletrólito: 20 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	48
Figura 30 – Cronopotenciometria do EDG de óxidos com 20% de PTFE, com densidade de corrente aplicada de 100 mA cm <sup>-2</sup> Eletrólito: 20 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	49
Figura 31 – Espectro de massa da amostra de metanol padrão.....	51
Figura 32 – Variação da concentração do metanol em função do potencial aplicado. Faixa de potencial de 1,4 V a 2,2 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	52
Figura 33 – Espectro de massa da amostragem final do experimento a 2,1 V vs. ECS.....	53
Figura 34 – Variação da eficiência química (%) e o volume de metano fornecido (mL) ambos em relação ao potencial aplicado.....	54
Figura 35 – Variação da Eficiência Elétrica (%) em função do potencial aplicado.....	55
Figura 36 – Variação do Consumo Energético (kWh kg <sup>-1</sup> ) em função do potencial aplicado.....	56
Figura 37 – Variação da concentração do metanol, formaldeído e ácido fórmico em função da densidade de corrente de 8,5 mA cm <sup>-2</sup> . Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	57
Figura 38 – Variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	59
Figura 39 – Variação da concentração do formaldeído em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de vanádio.....	60
Figura 40 – Variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	61
Figura 41 – Variação da concentração do formaldeído em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	62

Figura 42 – Variação da concentração do ácido fórmico em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	63
Figura 43 – Variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	64
Figura 44 – Variação da concentração do formaldeído em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	65
Figura 45 – Variação da concentração do ácido fórmico em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	66
Figura 46 – Variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento no potencial de 2,2 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	67
Figura 47 – Variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento no potencial de 2,2 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	67
Figura 48 – Variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento no potencial de 2,2 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	68
Figura 49 – Variação da eficiência química (%) na formação do metanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 20% de vanádio.....	70
Figura 50 – Variação da eficiência elétrica (%) na formação do metanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com e sem óxido de vanádio.....	72
Figura 51– Variação do consumo energético (kWh kg <sup>-1</sup> ) de metanol formado em função do potencial aplicado utilizando o EDG com e sem óxido de vanádio.....	73
Figura 52 - Espectro de massas da amostra de etilenoglicol padrão.....	75
Figura 53 – Variação da Concentração do etilenoglicol em função do potencial aplicado. Faixa de potencial de 1,3 V a 2,3 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	76
Figura 54 – Espectro de massa da amostragem final do experimento a 2,0 V vs. ECS.....	77
Figura 55 – Espectro de massas da amostra de etanol padrão.....	78
Figura 56 – Variação da Concentração do etilenoglicol e do etanol em função do potencial aplicado. Faixa de potencial de 1,3 V a 2,3 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de	

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	79
Figura 57 – Variação da eficiência química (%) do etilenoglicol comparado com o volume de etileno fornecido em função do potencial aplicado.....	80
Figura 58 – Variação da Eficiência Elétrica (%) do etilenoglicol em função do potencial aplicado.....	81
Figura 59 – Variação do Consumo Energético (kWh kg <sup>-1</sup> ) do etilenoglicol em função do potencial aplicado.....	82
Figura 60 – Variação da Concentração do etilenoglicol em função da corrente aplicada. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	84
Figura 61 – Variação da concentração final de etilenoglicol em função da densidade de corrente aplicada. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	85
Figura 62 – Variação da eficiência química (%) e o volume de etileno fornecido (mL) ambos em função da densidade de corrente aplicada.....	86
Figura 63 – Variação da Eficiência Elétrica (%) em função da corrente aplicada.....	87
Figura 64 – Variação do Consumo Energético (kWh kg <sup>-1</sup> ) em função da densidade de corrente aplicada.....	88
Figura 65 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	90
Figura 66 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	91
Figura 67 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 20% de vanádio.....	92
Figura 68 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	93
Figura 69 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	94

Figura 70 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 10% de vanádio.....	95
Figura 71 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	96
Figura 72 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	97
Figura 73 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 5% de vanádio.....	98
Figura 74 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	99
Figura 75 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	100
Figura 76 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 1% de vanádio.....	101
Figura 77 – Variação da eficiência química (%) do etilenoglicol em função do potencial aplicado.....	103
Figura 78 – Variação da eficiência elétrica (%) na formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado.....	104
Figura 79– Variação do consumo energético (kWh kg <sup>-1</sup> ) de etilenoglicol formado em função do potencial aplicado.....	105
Figura 80 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de paládio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	107
Figura 81 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de paládio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	108
Figura 82 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 20% de paládio.....	109

Figura 83 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de paládio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	110
Figura 84 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de paládio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	111
Figura 85 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 10% de paládio.....	112
Figura 86 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de paládio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	113
Figura 87 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de paládio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	114
Figura 88 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 5% de paládio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> ..	115
Figura 89 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de paládio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	116
Figura 90 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de paládio. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	117
Figura 91 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 1% de paládio.....	118
Figura 92 – Variação da eficiência química (%) do etilenoglicol em função do potencial aplicado.....	119
Figura 93 – Variação da eficiência elétrica (%) na formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado.....	120
Figura 94– Variação do consumo energético (kWh kg <sup>-1</sup> ) de etilenoglicol formado em função do potencial .....	121
Figura 95 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	123

Figura 96 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	124
Figura 97 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 20% de prata.....	125
Figura 98 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	126
Figura 99 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	127
Figura 100 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 10% de prata.....	128
Figura 101 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	129
Figura 102 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	130
Figura 103 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 5% de prata.....	131
Figura 104 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	132
Figura 105 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	133
Figura 106 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 1% de prata.....	134
Figura 107 – Variação da eficiência química (%) do etilenoglicol em função do potencial aplicado.....	135
Figura 108 – Variação da eficiência elétrica (%) na formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado.....	136

Figura 109 – Variação do consumo energético ( $\text{kWh kg}^{-1}$ ) de etilenoglicol formado em função do potencial aplicado.....	137
Figura 110 – Variação da Concentração do etilenoglicol em função do tempo de eletrólise. Eletrólito: 20 mL de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ .....	139
Figura 111 – Variação da concentração final de etilenoglicol em função da densidade de corrente aplicada. Eletrólito: 20 mL de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ .....	140
Figura 112 – Variação da eficiência química (%) e o volume de etileno fornecido (mL) ambos em função da densidade de corrente aplicada.....	141
Figura 113 – Variação da Eficiência Elétrica (%) em função da corrente aplicada.....	142
Figura 114 – Variação do Consumo Energético ( $\text{kWh kg}^{-1}$ ) da reação de formação do etilenoglicol em função da densidade de corrente aplicada.....	143
Figura 115 – Variação da concentração etilenoglicol, em triplicata, em função do tempo de experimento.....	145
Figura 116 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento.....	146

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Quantidades (%) Teóricas e Reais dos óxidos de titânio e rutênio.....	44
Tabela 2 – Quantidades (%) Teóricas e Reais dos óxidos de titânio, rutênio e vanádio.....	44
Tabela 3 – Quantidades (%) Teóricas e Reais dos óxidos de titânio, rutênio e paládio.....	44
Tabela 4 – Quantidades (%) Teóricas e Reais dos óxidos de titânio, rutênio e prata.....	45
Tabela 5 – Quantidades (%) pré ensaio e pós ensaio do EDG catalisado com vanádio.....	144

# SUMÁRIO

## 1 Introdução

1.1 Síntese Convencional do Etilenoglicol.....	1
1.2 Síntese Convencional do Metanol.....	3
1.3 Eletrosíntese do metanol e do etilenoglicol.....	5
1.4 Eletrodos de Óxidos Térmicos.....	7
1.5 Objetivos.....	8

## 2 Revisão da Literatura

2.1 Óxidos Metálicos.....	9
2.2 Eletrodos de Difusão Gasosa.....	10
2.3 Oxidação de Compostos Orgânicos Gasosos.....	11

## 3 Materiais e Métodos

3.1 Construção do Eletrodo de Difusão Gasosa.....	19
3.1.1 Preparação dos Óxidos Metálicos.....	19
3.1.2 Preparação dos Óxidos Metálicos Catalisados.....	20
3.1.3 Preparação da Massa Catalítica dos EDG.....	21
3.1.4 Construção dos Eletrodos de Difusão Gasosa.....	21
3.2 Caracterização Física dos Óxidos Metálicos e do EDG.....	24
3.3 Determinação da Vazão dos gases Metano e Etileno no EDG.....	24
3.4 Ensaios Eletroquímicos.....	28
3.4.1 Processo de Ativação do EDG.....	28

3.4.2 Caracterização Eletroquímica do EDG de óxidos metálicos.....	29
3.4.3 Oxidação Eletroquímica do Metano.....	30
3.4.4 Oxidação Eletroquímica do Etileno.....	30
3.4.5 Análise de Acompanhamento.....	31

## 4 Resultados e discussão

4.1 Caracterização Física dos Óxidos Metálicos.....	37
4.2 Caracterização Física dos Eletrodos de Difusão Gasosa.....	41
4.3 Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos de Difusão Gasosa.....	46
4.4 Oxidação Eletroquímica do gás Metano.....	50
4.4.1 Oxidação do metano utilizando EDG de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ .....	58
4.5 Oxidação do etileno utilizando EDG de $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ .....	74
4.5.1 Oxidação do etileno utilizando EDG de $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ com óxido de vanádio.....	89
4.5.2 Oxidação do etileno utilizando EDG de $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ com óxido de paládio.....	106
4.5.3 Oxidação do etileno utilizando EDG de $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ com óxido de prata.....	122
4.5.4 Oxidação do etileno utilizando experimentos à corrente constante.....	138
4.5.5 Ensaio de estabilidade do EDG na formação do Etilenoglicol.....	144

## 5 Conclusão

5.1 Preparação/caracterização dos óxidos metálicos e construção do EDG de óxido.....	147
5.2 Oxidação do metano em ensaios preliminares do EDG de óxidos.....	147
5.3 Utilização do EDG de óxidos na oxidação do etileno.....	148

5.3 Continuidade para os próximos trabalhos.....	149
--	-----

## **Referências**

# 1 Introdução

A indústria tem buscado incessantemente processos produtivos cada vez mais econômicos, limpos e com menor consumo de energia, substituindo reagentes e utilizando catalisadores mais eficientes. Na busca pela melhora dos processos produtivos, diversas pesquisas se baseiam no desenvolvimento de novos catalisadores, escolha por matérias primas com menor custo, que possam minimizar resíduos e melhorar a eficiência energética do processo. Apesar dos esforços, muitos processos da indústria química ainda apresentam baixa eficiência, alto índice de geração de resíduos e sub-produtos, desativação rápida de catalisadores e a necessidade de altos valores de pressão e temperaturas elevadas.

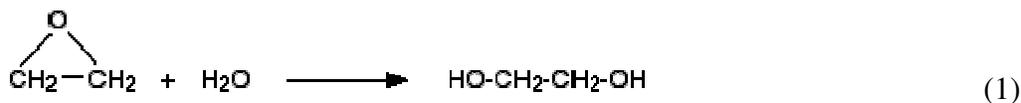
Neste trabalho será apresentado serão apresentados os resultados obtidos na síntese eletroquímica do metanol e do etilenoglicol em condições amenas de pH, pressão e temperatura ambiente.

## 1.1 Síntese Convencional do Etilenoglicol

O etilenoglicol é uma substância com vasta aplicação em diversos setores da indústria química. Embora as aplicações mais conhecidas sejam como líquido anti-congelante ou na composição de fluídos hidráulicos, o maior consumo deste composto está na fabricação de resinas poliéster saturadas e insaturadas, além de poliuretanos. Dentre os poliésteres mais conhecidos, podemos citar o polibutileno tereftalato (PBT), o policarbonato (PC) e o polietileno tereftalato (PET), usado na fabricação de embalagens para bebidas gasosas. Dependendo da aplicação, este último também recebe o nome de Terylene, usado na fabricação de roupas e vestuários.

No Brasil, os maiores consumidores de etilenoglicol são os produtores de resinas de poliéster e, dentre eles podemos incluir a Ara Ashland (Ara Química S. A.), Cray Valley (Huntchinson do Brasil S. A.), Cromitec Resinas do nordeste S.A., Cytec Especialidades para Superfícies Ltda., Denver Polymers Ind. Com. de Produtos Químicos Ltda., DPV Produtos Químicos Ltda., Dupont S.A., Elekeiroz S.A., Embrapol Ind. Com. de Polímeros Ltda., ICI Packaging Coatings Ltda., Reichhold do Brasil Ltda., Renner Sayerlack S.A. e WEG Ind. Químicas S.A. (ABIQUIM, 2006).

A produção de etilenoglicol, ou etano-1,2-diol, é feita a partir da reação do óxido de etileno, ou 1,2-epoxietano, com água na presença de um catalisador, como ácido sulfúrico diluído, na temperatura de 60 °C, de acordo com a Equação 1.



Apesar de a reação ocorrer em condições amenas de pH e temperatura, a estocagem e manipulação do óxido de etileno é sempre motivo de preocupação devido à reatividade do composto que também é altamente inflamável e explosivo quando em contato com oxigênio.

Os problemas associados ao uso do óxido de etileno como matéria prima na produção de etilenoglicol estão nas questões de segurança envolvidas no seu processo de fabricação e, talvez por essa razão, haja um número reduzido de fabricantes. Por exemplo, o Brasil possui apenas um fabricante de óxido de etileno que é a Oxiteno do Brasil S.A., com capacidade de produção de 312 000 ton/ano em suas unidades de Mauá-SP e Camaçari-BA. Esta empresa também concentra a produção de etilenoglicol com capacidade de produção de 310 000 ton/ano (ABIQUIM, 2006).

Atualmente, todo o óxido de etileno consumido no mundo é produzido através da reação entre o etileno e oxigênio, a 200-300 °C e pressão de 10 atm, catalisado pela prata, de acordo com a Equação 2.



Embora  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  também seja a fórmula do isômero acetaldeído, o óxido de etileno formado é um éter de coroa, conforme mostrado na equação 1.

O rendimento da reação exotérmica, representada pela equação 2, é de 70-80% desde que a temperatura não ultrapasse 300 °C. A reação paralela de maior importância é a combustão do óxido de etileno para dióxido de carbono e água, ou seja,



Outra reação ainda contribui para a redução do rendimento que é a reação do óxido de etileno formado com o oxigênio:



As reações representadas pelas equações 3 e 4 provocam o aumento da temperatura e podem colocar o processo fora de controle.

## 1.2 Síntese Convencional do Metanol

O metanol é um composto orgânico pertencente ao grupo dos álcoois, apresentando em sua estrutura um átomo de carbono ligado a um grupo hidroxila (-OH), com massa molar média de 32,04 g mol<sup>-1</sup>. O metanol é miscível em água (forma mistura racêmica) com densidade de 0,791 g mL<sup>-1</sup>, possui ponto de ebulição de 64,6 °C e pode ser adquirido no mercado em diversos níveis de pureza (CAS Number 67-56-1). A estrutura do metanol pode ser observada na Figura 1.

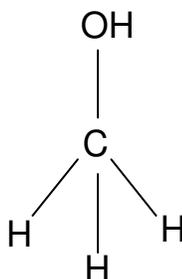


Figura 1 – Estrutura do metanol

O metanol é largamente utilizado em sínteses orgânicas como na produção de formaldeído, cloreto de metila, ácido acético, metilaminas, metacrilatos, dimetil ftalato, salicilatos de metila, fibras de poliéster e metilmercaptanas. É usado também para extrações em fase líquida, como solvente em diversos processos químicos, no refino da gasolina e no refino de determinados óleos de aquecimento. No Brasil, os maiores produtores de metanol situam-se no Estado de São Paulo, como por exemplo, a Copenor, através da Metanor S.A., Fosfertil e Vicunha Têxtil (Abiquim, 2008 e Metanor, 2008).

A produção industrial do metanol é feita a partir do gás de síntese, onde o metano (oriundo principalmente do gás natural) é combinado com hidrogênio sob uma pressão de 35 MPa e com

temperatura de 400 °C. Este processo de síntese do metanol, requer um controle total do sistema, pois em caso de grandes alterações das condições de temperatura e pressão, o rendimento na síntese do metanol diminui muito, formando outros produtos indesejáveis, como o CO<sub>2</sub> e em menor concentração formaldeído. (Metanor, 2008 e Anthony *et al*, 2005).

A síntese de metanol a partir do metano permanece praticamente inalterada desde o seu desenvolvimento pela BASF em 1923; pequenas atualizações no processo foram realizadas ao longo dos anos, principalmente no desenvolvimento e atualização dos catalisadores utilizados (Khokhar *et al*, 2009).

O processo de síntese ocorre em duas etapas, a primeira é altamente endotérmica de produção do gás de síntese (Equação 5), sendo a sua principal limitação o custo energético (Indarto, 2008)



A segunda etapa (Equações 6 a 8) é um processo exotérmico e necessita de cobre como catalisador. O reator de síntese geralmente é operado em alta temperatura e alta pressão para alcançar elevados valores de rendimento e seletividade para a reação de formação do metanol. Porém, estas condições tendem a diminuir o tempo de vida do catalisador devido a sinterização do metal na superfície do catalisador, diminuindo a seletividade do processo (Indarto, 2008).

Outro ponto considerado do processo de oxidação catalítica do metano para metanol é a pureza do gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), o gás natural, importante fonte de metano, tem como impureza o H<sub>2</sub>S, que na presença de catalisadores, alta pressão e temperaturas elevadas é convertido à óxido de enxofre. O envenenamento do catalisador por enxofre ocorre devido a ligação muito forte entre este composto e os sítios ativos do catalisador impedindo assim, a adsorção de moléculas, afetando diretamente a seletividade do processo (Khokhar *et al*, 2009 e Indarto, 2008).

### 1.3 Eletrosíntese do metanol e do etilenoglicol

Observando os processos de síntese a partir de compostos gasosos, como por exemplo a oxidação do metano e do etileno, nota-se a necessidade de altas pressões de trabalho mesmo quando se trabalha em fase líquida. Esses requisitos específicos para o ambiente reacional na oxidação de compostos gasosos de baixa cadeia, mostram a necessidade no desenvolvimento de processos que utilizem novas tecnologias. Dentro desse contexto surgem como alternativa os processos eletroquímicos, onde as reações de oxidação ou redução ocorrem em meio aquoso e sem a obrigatoriedade de altas pressões e temperaturas elevadas, com isso os processos de síntese se tornam mais simples e mais baratos. Diante das condições severas da síntese convencional, tanto do metanol quanto do etilenoglicol, neste trabalho será considerada a utilização de processos eletroquímicos para a síntese de ambos. Os processos eletroquímicos são processos mais limpos, menos agressivos e operam em condições amenas de pressão, temperatura e pH quando comparados aos processos tradicionais.

A eletrosíntese do metanol será feita pela oxidação de metano, e a do etilenoglicol será feita pela oxidação do gás etileno, sendo ambas em meio aquoso. No entanto, os processos eletroquímicos necessitam que os reagentes estejam dissolvidos na fase aquosa ou em um eletrólito suporte. Essa necessidade pode ser um fator limitante da reação devido à baixa solubilidade de gases em soluções aquosas. Reagentes gasosos dependem da transferência das moléculas do meio gasoso para o meio aquoso, mecanismo que interfere diretamente na solubilidade dos compostos. Por exemplo, a solubilidade do metano é de  $0,03308 \text{ cm}^3$  por mL de água à  $20^\circ\text{C}$  e do etileno é  $0,226 \text{ cm}^3$  por mL de água à  $0^\circ\text{C}$ , ambos a 1 atm.

Diante dessa limitação, o uso de eletrodos de difusão gasosa (EDG) pode ser a alternativa para maximizar o fornecimento tanto do metano quanto de óxido de etileno para o meio reacional. Sob pressão, esses reagentes gasosos podem percolar a estrutura de um EDG para reagir na interface eletrodo/solução em quantidade suficiente para atender à velocidade desejada da reação.

Outro obstáculo a ser transposto é que a eletrosíntese de ambos os compostos irá ocorrer por um processo de oxidação, ou seja, o EDG será o anodo de uma célula de eletrólise, o que exige materiais eletroquimicamente inertes, química e fisicamente estáveis sob condições de polarização em altas densidades de correntes anódicas.

A Figura 2 mostra a possível rota da eletroxidação do metano a metanol. O metano será mantido sob pressão no lado oposto ao da solução. A descarga anódica da água gerará o oxigênio responsável pela oxidação.

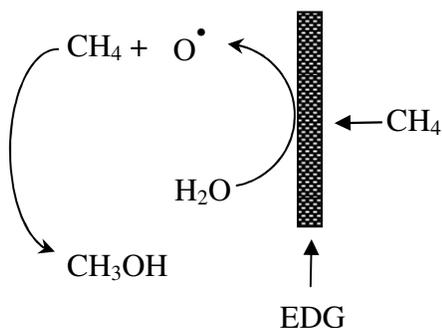


Figura 2 – Esquema do processo de eletrosíntese do metanol em eletrodo de difusão de gasosa.

De maneira similar, o etileno será mantido sob pressão no lado oposto ao da solução. Na interface eletrodo/solução o etileno será oxidado a óxido de etileno após a descarga da água. Em meio aquoso, o óxido de etileno se transformará em etilenoglicol. O processo está esquematizado na Figura 3.

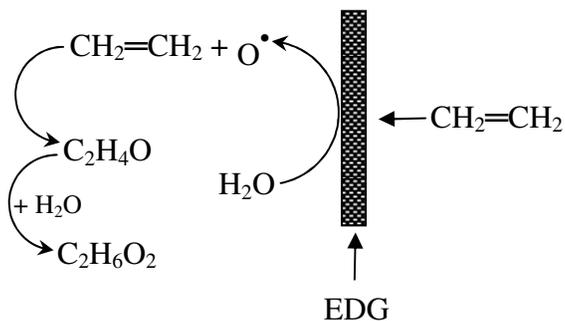


Figura 3 – Esquema do processo de eletrosíntese do óxido de etileno/etilenoglicol em eletrodo de difusão de etileno.

Assim sendo, dois desafios se apresentam para o desenvolvimento deste projeto, ou seja, o desenvolvimento de eletrodos porosos e fisicamente estável a altas densidades de correntes anódicas, que possam funcionar como eletrodos de difusão gasosa, e o desenvolvimento dos processos de eletrosíntese oxidativa em si.

## 1.4 Eletrodos de Óxidos Térmicos

Quando se fala de materiais eletródicos inertes a altas densidades de correntes anódicas, os primeiros materiais a serem considerados são os eletrodos dimensionalmente estáveis. São eletrodos de titânio revestidos com óxidos, baseados em  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$ , que foram popularizados na pesquisa acadêmica na década de 1990 para a oxidação de compostos orgênicos (De Faria et al, 1992; Comminellis, 1994; Foti e Comminellis 1999; Simond et al 1997). As razões para o seu sucesso na indústria de cloro e soda, particularmente do  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  (70/30 mol%), foi relatado por Trasatti (Trasatti, 2000).

Na eletrosíntese do metanol e do etilenoglicol, a rota proposta pretende se beneficiar de uma característica única deste tipo de eletrodo que é a adsorção de espécies atômicas e radicalares, intermediárias da reação de evolução de oxigênio. A descarga anódica da água sobre esses eletrodos de óxido ( $\text{MO}_x$ ) tem início através da formação de radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) que adsorvem fisicamente na superfície, de acordo com a equação (Comminellis, 1994):



Mistura de óxidos como  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$  possuem elevada densidade de vacâncias de oxigênio e a espécie radicalar adsorve quimicamente, formando óxidos superiores de acordo com:



A seguir, esse oxigênio atômico seria liberado para a reação com os gases reagentes, metano e etileno, formando os produtos desejados:



Na última, a reação continua em meio aquoso, formando o etilenoglicol.

A estratégia deste trabalho será produzir os óxidos térmicos na forma de pós para a prensagem e produção dos eletrodos de difusão de gás.

## **1.5 Objetivos**

O projeto tem como objetivos principais:

- 1- Estabelecer uma rota eletroquímica para a produção de metanol e de etilenoglicol. Para o metanol, a oxidação direta do metano será a rota principal. Para o etilenoglicol, o etileno gasoso é o reagente que será oxidado a óxido de etileno que, em meio aquoso, será convertido a etilenoglicol.
- 2- Desenvolver e caracterizar eletrodos de difusão gasosa eletroquimicamente fisicamente estáveis nas condições das eletrólises;
- 3- Incorporar catalisadores na massa dos EDG para testes comparativos de eficiência e seletividade para os produtos de interesse.
- 4- Quantificar os produtos formados bem como identificar os sub-produtos pela técnica de cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Avaliar a eficiência elétrica das reações eletroquímicas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica dos diversos processos de oxidação de compostos orgânicos gasosos.

### 2.1 Óxidos Metálicos

Em 1994, COMNINELLIS estudou o mecanismo de oxidação de compostos orgânicos com a simultânea evolução de oxigênio em anodos de óxidos. O autor determinou que a água em solução ácida produz radical hidroxila adsorvido no anodo de óxido ( $\text{MO}_x$ ) formando  $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ , o radical hidroxila adsorvido pode reagir com o oxigênio presente no óxido, formando um óxido superior,  $\text{MO}_{x+1}$ . Segundo o autor, as duas formas dos óxidos participam da oxidação seletiva de compostos orgânicos, sendo que o  $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$  participa de uma reação de oxidação total do orgânico, formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{MO}_x$ , enquanto o  $\text{MO}_{x+1}$  participa da reação de oxidação parcial, formando  $\text{MO}_x$  e o orgânico na forma oxidada. O autor conclui que o  $\text{SnO}_2$  favorece a combustão completa dos compostos orgânicos e que o  $\text{IrO}_2$  e Pt favorecem a oxidação seletiva parcial dos compostos orgânicos (Comninellis, 1994).

PELEGRINO e colaboradores estudaram em 2002 um método de calcinação a laser para preparação de eletrodos de óxido do tipo DSA<sup>®</sup>. Os resultados mostraram a viabilidade do processo de calcinação a laser. Quando foi utilizado  $15\text{W}$  e  $35\text{ mm s}^{-1}$  observou-se o aparecimento de picos de oxidação e redução associados aos pares redox do rutênio,  $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{3+}$  e  $\text{Ru}^{6+}/\text{Ru}^{4+}$ , na voltametria cíclica. Os autores apresentaram resultados da variação da relação das cargas anódicas e catódicas, onde a relação das cargas alcançou aproximadamente 1 durante 100 ciclos. Os autores avaliaram também a reação de desprendimento de oxigênio, onde a voltametria linear mostrou um aumento de corrente em aproximadamente  $1,37\text{ V vs. ECS}$ , aumento este que os autores associaram à reação de desprendimento de oxigênio (Pelegriño *et al.*, 2002)

Em 2006, MIWA e colaboradores estudaram o tratamento eletroquímico do pesticida carbaril utilizando três diferentes anodos Ti/Ru, Ti/Ru/Sn e Ti/Ir, diferentes densidades de corrente e diferentes eletrólitos de suporte. Os resultados mostraram que os três eletrodos apresentaram

baixo nível de remoção de carbono orgânico total em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , alcançando 30% de remoção na maior densidade de corrente estudada, indicando, segundo os autores, que a remoção de carga orgânica não depende necessariamente do potencial aplicado. Os autores estudaram a adição de NaCl no eletrólito e os resultados mostraram que a alteração do eletrólito promoveu uma melhora nos resultados, diminuindo a concentração do carbaril e removendo carga orgânica em 99,72% na densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  no eletrodo de Ti/Ir. Os resultados apresentados pelos autores mostraram que a oxidação de matéria orgânica não depende somente da densidade de corrente aplicada, mas também depende do eletrólito utilizado e também do eletrodo escolhido para a degradação eletroquímica (Miwa *et al*, 2006).

## 2.2 Eletrodos de Difusão Gasosa

GHARIBI e colaboradores estudaram, em 2006, o processo de fabricação de eletrodo de difusão gasosa e a sua modificação com (I) polianilina (PANI) dopada com ácido trifluormetano sulfônico e (II) solução de Nafion, para uso em células combustíveis. Os autores concluíram que a adição de PANI aos eletrodos de difusão gasosa melhorou os resultados obtidos ao ponto de possibilitar a diminuição do uso da platina como catalisador para esse tipo de aplicação do EDG. A adição de PANI como polímero condutor promoveu uma diminuição da resistência na polarização do eletrodo, promoveu também uma característica fibrosa à superfície do eletrodo, proporcionando uma maior área ativa e uma melhor ligação entre as partículas catalíticas. Segundo os autores, o uso do EDG com PANI apresentou menor sobrepotencial, minimizando a queda ôhmica e a limitação por transporte de massa (Gharibi *et al*, 2006)

FORTI e colaboradores estudaram, em 2007, a eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em eletrodos de difusão gasosa catalisados com 2-etilntraquinona (EAQ) utilizando como gás de trabalho o  $\text{O}_2$  pressurizado a 0,2 Bar. Os resultados mostraram que a velocidade de eletrogeração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi melhorada na presença de catalisador redox orgânico (EAQ) e o sobrepotencial para a reação de redução do oxigênio foi deslocado para potenciais mais positivos. Os autores concluíram que a eletrogeração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  segue uma cinética de pseudo-ordem-zero e que a adição de EAQ aumentou as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 30% e deslocou o potencial em 400 mV para potenciais mais positivos (Forti *et al*, 2007)

Em 2008, SOEHN e colaboradores estudaram o desenvolvimento de eletrodos de difusão gasosa (EDG) construídos a partir de duas técnicas, (I) crescimento de nanotubos de carbono em um tecido de carbono e (II) pela adsorção no tecido de carbono a partir de uma solução dos catalisadores. Na análise dos resultados, os autores determinaram o aumento da área superficial do eletrodo com o crescimento dos nanotubos. O processo de preparação do EDG por adsorção dos catalisadores promoveu características de molhabilidade e melhor distribuição das partículas, a Pt depositada alcançou tamanho entre 2-5 nm. O desempenho do eletrodo de difusão gasosa em altas temperaturas foi testado em célula combustível de ácido fosfórico, alcançando  $220 \text{ mW cm}^{-2}$  a  $150^\circ\text{C}$  (Soehn *et al*, 2008)

### **2.3 Oxidação de Compostos Orgânicos Gasosos**

Em 1995, FOULDS e GRAY realizaram um estudo dos principais fatores que influenciam a oxidação parcial do metano em fase gasosa. Com relação a temperatura do reator, os autores determinaram que existem dois valores de temperatura que devem ser considerados nesse tipo de experimento: 1) a temperatura da mistura reacional (metano e oxigênio) e 2) temperatura de trabalho do reator, porém na maioria dos trabalhos citados pelos autores não ocorre o controle da temperatura da mistura reacional, mas somente a temperatura do reator. Os autores verificaram também que a temperatura de trabalho está entre  $300$  e  $500^\circ\text{C}$  e que a conversão é baixa até a temperatura crítica (específica em cada sistema), após essa temperatura os valores de conversão aumentam rapidamente (Foulds e Gray, 1995)

Os autores revisaram ainda a influência da pressão do reator nas reações envolvendo a oxidação do metano e identificaram tendências conflitantes. Alguns autores descreveram o aumento da seletividade da oxidação do metano com o aumento da pressão, enquanto outros autores citam a independência da pressão na seletividade da oxidação do metano. Outro ponto relatado pelos autores, foi a tendência de diminuição da temperatura de trabalho com o aumento da pressão do metano, com o aumento de  $1,5$  para  $3,0 \text{ MPa}$  ocorreu uma diminuição de  $420^\circ\text{C}$  para  $380^\circ\text{C}$  e quando a pressão passou a ser de  $5,0 \text{ MPa}$  a temperatura caiu para  $370^\circ\text{C}$  (Foulds e Gray, 1995).

WANG e OTSUKA, em 1995, estudaram a cinética da reação de oxidação do metano, a caracterização do catalisador e a influência do hidrogênio no mecanismo da reação. O catalisador

utilizado foi o  $\text{FePO}_4$  e foi preparado pelo processo de calcinação a 823 K por 5 hora em atmosfera rica em ar. Os experimentos foram realizados em um reator de fluxo em leito fixo a pressão ambiente e em diversas temperaturas (Foulds e Gray, 1995)

Nos primeiros experimentos, os autores estudaram a influência da quantidade de hidrogênio nos resultados da oxidação. Os resultados mostraram que a ausência de hidrogênio provoca uma pequena taxa de conversão do metano (menor que 0,1%) e que direciona a seletividade para a formação de formaldeído (seletividade em 40%) e a não formação de metanol; o aumento da quantidade de hidrogênio confere um aumento na taxa de conversão do metano: 8,4 kPa de  $\text{H}_2$  conversão de aproximadamente 0,2 % e 50,7 kPa de  $\text{H}_2$  conversão de 0,5 %. O aumento da quantidade de  $\text{H}_2$  confere também um aumento na seletividade na formação do metanol, alcançando seletividades acima de 20% na maior pressão de  $\text{H}_2$ . Os resultados de conversão e seletividade com diferentes valores de pressão de  $\text{H}_2$  foram obtidos com o reator a 673 K, pressão do metano em 33,8 kPa e pressão do  $\text{O}_2$  em 8,4 kPa (Foulds e Gray, 1995)

Outro fator estudado pelos autores foi a variação da temperatura do reator na presença e ausência de  $\text{H}_2$ . Os resultados mostraram novamente a dependência do sistema em relação a presença de  $\text{H}_2$ , onde as maiores taxa de conversão do metano foram obtidas na presença de  $\text{H}_2$ . Outro ponto observado é que em maiores temperaturas observou-se as maiores taxas de conversão, culminado na máxima taxa de conversão em aproximadamente 700°C na presença de  $\text{H}_2$  (Foulds e Gray, 1995)

Em 1996, LU e colaboradores estudaram a oxidação direta do metano à metanol em um reator de membrana catalítica (CMR) e um reator de leito fixo (FBR). Para a construção dos reatores, os autores prepararam membranas microporosas inorgânicas construídas a partir de  $\text{SiO}_2$ /cerâmica utilizando o método de sol-gel. Os resultados mostraram que o reator CMR é mais suscetível ao aumento de temperatura, pois o aumento da taxa de conversão do metano aumenta com o aumento da temperatura do reator e da pressão do ar, alcançando valores máximos em 700°C e 1,00 kPa de ar (Lu *et al.*, 1996).

Na comparação geral, com a taxa de conversão do metano em 1%, o reator CMR obteve seletividade de 11,2% para o metanol, enquanto o reator FBR obteve 4,5%. Quando a taxa de conversão passou para 3%, o reator CMR obteve seletividade de 3% para o metanol e o reator FBR obteve seletividade próxima a zero para a formação de metanol (Lu *et al.*, 1996).

A oxidação direta do metano para metanol também foi estudada por RAJA e RATNASAMY em 1997. Os autores estudaram a conversão do metano a metanol e formaldeído utilizando  $O_2$ /terc-butil hidroperóxido (TBHP) como oxidante, em condições ambientais sobre ftalocianina de ferro, cobre e cobalto encapsuladas em zeolitas. Para os experimentos, foi utilizado um reator Parr a temperatura ambiente, onde os catalisadores sólidos foram adicionados em solventes específicos durante os experimentos (Raja e Ratnasamy, 1997).

Durante os experimentos, diversas configurações de catalisadores foram testadas e os resultados mostraram que o tipo de catalisador utilizado interfere diretamente na taxa de conversão e direciona a seletividade na oxidação do metano. O melhores resultados de conversão do metano foram obtidos utilizando o catalisador  $FeCl_{16}Pc$  com 5,3% de conversão. Com relação a seletividade, o catalisador  $CuCl_{16}Pc-Na-Y(0,11)$  obteve 53,5% para a formação de metanol, o catalisador  $CoCl_{16}Pc$  obteve 80,5% para a formação de formaldeído e o catalisador  $Cu(NO_2)_4Pc$  obteve 90% para a formação de ácido fórmico. Por outro lado, diversos catalisadores (K-L, Na-Y, Na-X) obtiveram valores próximos a zero de conversão do metano e nesses casos todo o metano oxidado foi à  $CO_2$  (Raja e Ratnasamy, 1997).

Quando foi utilizado o TBHP associado com a catálise, observou-se pequena melhora nos resultados, alcançando 63,2% de seletividade para a formação do metanol quando se utilizou a fração 5:1,  $CuCl_{16}Pc$ : TBHP (Raja e Ratnasamy, 1997).

Em 1998, AOKI e colaboradores estudaram a conversão direta do metano para metanol em  $MoO_3/SiO_2$  sob duas formas diferentes de suporte. A forma de impregnação utilizou  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  e pó de sílica preparados em hidrólise de etilsilicato e a outra forma utilizada foi o método sol/gel, onde  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  foi dissolvido em etilenoglicol e etilsilicato, ambas as técnicas foram calcinadas a 873 K por 3 horas (Aoki *et al*, 1998).

Os resultados mostraram que o sistema de impregnação foi mais efetivo na conversão do metano, 40%, enquanto o sistema de sol/gel alcançou 12%; mas em se tratando da seletividade para o metanol, o sistema de sol/gel alcançou maiores valores para a formação do metanol, 13%, comparando com o sistema de impregnação que alcançou 2%, em ambos os casos a temperatura de trabalho foi próxima ao mínimo utilizado durante todos os experimentos, 500°C (Aoki *et al*, 1998).

GANG e colaboradores estudaram em 2000, a oxidação direta do metano a metanol, foi utilizado um sistema de reação homogênea em óleo com  $HgSO_4$ , relacionando com tempo de

concentração, incremento do aumento da pressão do gás, concentração do catalisador e diferentes pressões, o reator utilizado foi um modelo autoclave de alta pressão com volume reacional de 200 mL. Os resultados gerais mostraram que a melhor configuração para a oxidação do metano foi 0,1 % de catalisador com uma pressão de 31 Bar a  $0,74 \text{ Bar s}^{-1}$  alcançando  $97 \text{ mmol L}^{-1}$  de metanol (Gang *et al*, 2000)

Os autores concluíram que a reação de oxidação do metano é de primeira ordem e que a velocidade é proporcional a concentração do  $\text{HgSO}_4$ , onde o limite da reação é dado pelo limite de solubilidade do catalisador no óleo (Gang *et al*, 2000)

Ainda em 2000, PARK e colaboradores estudaram a correlação entre atividade catalítica e a seletividade na funcionalização do metano. Os catalisadores utilizados foram 5% Pd/C e 5% Pd/AC e como co-catalisadores foram utilizados  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  com e sem a presença de NaCl e o reator utilizado foi do tipo autoclave com revestimento de vidro, volume total de 300 mL e temperatura de operação de 373 K (Park *et al*, 2000).

Os resultados apresentados mostraram que os melhores resultados foram obtidos com o catalisador  $\text{PdCl}_2$  (sem suporte) e  $\text{CuCl}_2$  como co-catalisador, alcançando 0,49 mmol de ácido fórmico, mas quando se utiliza somente o  $\text{PdCl}_2$ , a seletividade na formação do ácido fórmico passa para 0,74 mmol. Com relação ao uso do NaCl, os melhores resultados mostraram que a razão  $[\text{NaCl}]/[\text{Pd}]$  igual a 10,0 é a melhor composição, alcançando 0,79 mmol para a formação de ácido fórmico (Park *et al*, 2000).

Em 2002, ZHANG e colaboradores estudaram a oxidação parcial controlada do metano em catalisadores de óxidos metálicos, utilizando um reator tubular de quartzo com temperaturas de operação entre  $380 - 530^\circ\text{C}$  e 5,0 MPa. Como referência, foram realizados experimentos com sílica inativa no lugar dos catalisadores, com o objetivo de estudar o comportamento do reator sem o catalisadores (Zhang *et al*, 2002). Os resultados mostram que o reator tubular de quartzo possui a capacidade de oxidar o metano sem o uso de catalisadores, alcançando seletividade de 40% para metanol mais formaldeído em  $460^\circ\text{C}$  (Zhang *et al*, 2002).

Quando se utiliza os catalisadores, os melhores resultados foram apresentados pelo catalisador Cat-E (8,3% Mo + 8,3% V + 8,3% Cr + 11,1% Bi + 63,9% de Si) alcançando seletividade de 70,5% para metanol mais formaldeído em  $460^\circ\text{C}$  e 4,69 % de rendimento para metanol mais formaldeído na mesma temperatura (Zhang *et al*, 2002).

Ainda em 2002, PANTU e GAVALAS estudaram a oxidação parcial do metano em 0,5 % Pt/CeO<sub>2</sub> e 0,5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um reator tubular de quartzo catalisado em diferentes temperaturas (Pantu e Gavalas, 2002).

Para os experimentos, os autores variaram os valores de temperatura e a razão entre metano e oxigênio para os dois catalisadores. Os resultados mostraram que quanto maior a razão entre metano e oxigênio menor é a conversão do metano, porém a influência da temperatura é inversa, pois com o aumento da temperatura aumenta também a conversão do metano (Pantu e Gavalas, 2002).

Os resultados mostraram ainda que o catalisador 0,5 % Pt/CeO<sub>2</sub> obteve resultados melhores se comparado com o 0,5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcançando 90% de conversão do metano a 600°C e gás de trabalho a 1,7 (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>), enquanto o catalisador 0,5 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obteve 81% nas mesmas condições experimentais (Pantu e Gavalas, 2002).

Em 2003, MICHALKIEWICZ utilizou um reator do tipo autoclave para estudar a conversão do metano em metanol em fase condensada, utilizando um sistema catalítico de óleo-paládio. Foi colocado no reator 100 mL de ácido sulfúrico, 30% de SO<sub>3</sub> (m/m), 0,3 g de paládio em pó (equivalente a 1,55 % m/m) e o metano foi pressurizado a 4,5 MPa a 160°C. Foram realizados dois tipos de experimentos: 1) variação da temperatura de 90-180°C em 2 horas e 2) variação do tempo de experimento de 1 a 20 horas com temperatura fixa de 160°C (Michalkiewicz, 2003).

Os resultados mostram que a formação do metanol é dependente da variação da temperatura e do tempo de experimento, onde a variação do rendimento do metanol aumenta gradativamente com o aumento da temperatura e em temperaturas mais altas nota-se um aumento rápido do rendimento, alcançando valores máximos de 20%. Quando se varia o tempo, nota-se um aumento rápido do rendimento da formação do metanol nas primeiras horas e depois observa-se um perfil de estabilização dos valores de rendimento para a reação de oxidação do metano a metanol. Avaliando os resultados, os autores colocam como melhores condições temperaturas próximas a 190°C e até 5 horas de experimento (Michalkiewicz, 2003).

Ainda em 2003, WANG e colaboradores estudaram a influência do catalisador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> na oxidação do metano para formas oxigenadas utilizando um reator de fluxo em leito fixo em diferentes temperaturas (Wang *et al*, 2003).

Nos primeiros ensaios, os autores fixaram a temperatura de trabalho em 625°C e variaram a quantidade de vanádio na massa total do catalisador comparando com os resultados da sílica pura. Os resultados mostraram que a melhor porcentagem de vanádio é 3%, alcançando uma seletividade de 8,2% para o metanol (181,4 g kg<sup>-1</sup> de catalisador) e 25,8 % para o formaldeído (433,0 g kg<sup>-1</sup> de catalisador), porém o maior rendimento para o metanol foi observado no experimento com 2% de vanádio no catalisador, 213,0 g de metanol para cada kg de catalisador, nesses experimentos ocorreu um decréscimo no rendimento do formaldeído, 308,7 g por kg de catalisador (Wang *et al*, 2003).

Os autores realizaram ensaios complementares onde foi fixado a quantidade de catalisador em 2,0% de Vanádio em V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> e variando a temperatura do reator. Os resultados mostraram que os experimentos a 550°C alcançaram os melhores resultados seletividade 19,7% para o metanol e 56,0% para o formaldeído, porém os melhores resultados de rendimento foram obtidos na temperatura de 650°C, onde os valores de rendimento alcançaram 213 g de metanol para cada kg de catalisador e 328 g de formaldeído para cada kg de catalisador (Wang *et al*, 2003).

CHEN e colaboradores, em 2006, estudaram o efeito do catalisador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na oxidação parcial do metano em um reator do tipo autoclave com 250 mL de óleo puro e conteúdo 20% e 50% m/m de SO<sub>3</sub>, a concentração do catalisador variou entre 3,5-24,5 mmol de vanádio e a pressão do sistema foi de 4,0 MPa (Chen *et al*, 2006).

Os autores observaram que a variação da quantidade de catalisador interferiu diretamente nos valores de conversão e seletividade do processo. Com relação a conversão, quanto maior a quantidade de catalisador maior os valores de conversão, alcançando 70% a 0,025 mol de catalisador; com relação a seletividade, o desempenho foi diferente, quanto maior a concentração do catalisador menor a seletividade do sistema, alcançando os maiores valores na menor quantidade de catalisador, 0,005 mol (Chen *et al*, 2006).

Com relação à variação de temperatura, o mesmo comportamento foi observado pelos autores, o aumento da temperatura aumenta a taxa de conversão, máximo de 70%, porém diminui a seletividade, mínimo de 30% em 485°C.<sup>31</sup>

Outra avaliação dos autores está relacionada com a quantidade de SO<sub>3</sub> no óleo de síntese, o aumento desse composto no óleo promoveu um aumento tanto na seletividade quanto na conversão do metano, alcançando máximo de 54,5% para a conversão do metano e 83,5% para seletividade do sistema, ambos com 30% de SO<sub>3</sub> no óleo de síntese (Chen *et al*, 2006).

Em 2008, dois trabalhos foram publicados com o objetivo de formação de metanol a partir do metano via bioprocessos. TABATA e OKURA estudaram a aplicação da *M. trichosporium* OB3b em um reator com um sistema de recirculação, os resultados mostraram a formação de aproximadamente 3 mmol L<sup>-1</sup> de metanol em 3 horas de experimento, esse rendimento equivale a um eficiência de 2,9% na conversão para metanol (Tabata e Okura, 2008). RAZUMOVSKY e colaboradores estudaram a aplicação da *Methylosinus sporium* B-2121 na oxidação do metano a metanol e os resultados mostraram que o processo é eficiente na formação de metanol, alcançando 11,2 mg L<sup>-1</sup> de metanol em 180 horas de experimento, equivalente a uma produção específica de 20 µg de metanol por hora de experimento (Razumovsky *et al*, 2008).

Ainda em 2008, FAJARDO e colaboradores estudaram a oxidação do metano formando formaldeído utilizando óxido de ferro suportado em sílica. Os experimentos foram realizados em um reator tubular de quartzo a pressão ambiente, diferentes temperaturas e diferentes catalisadores (Fajardo *et at*, 20008).

Os autores observaram somente a sílica pura não produziu metanol, produziu formaldeído nas maiores temperaturas, alcançando 45% de seletividade em 750°C. Quando se utilizou sílica com ferro (0,3%) não ocorreu a formação do formaldeído, porém ocorreu a formação de metanol com seletividade de 91,1% em 600°C. Utilizando a sílica com ferro (0,5%) manteve-se as mesmas condições do catalisador anterior, 92,8% de seletividade para metanol, porém a 400°C. Em um terceiro conjunto de experimento, os autores utilizaram 0,5% de ferro dissolvido e os resultados mostraram um aumento expressivo na seletividade para o formaldeído, alcançando 87,3% em 400°C durante o experimento (Fajardo *et at*, 20008).

Os autores concluíram que o uso de sílica-ferro com maiores porcentagem de ferro direciona a seletividade para o metanol e em temperaturas mais baixas e o uso de ferro dissolvido direciona a síntese para o formaldeído e também em temperaturas mais baixas (Fajardo *et at*, 20008).

KHOKHAR e colaboradores, em 2009, estudaram a oxidação do metano pelo oxigênio molecular formado por um complexo de rutênio binuclear. Os experimento foram realizados com 10 atm de pressão de metano e 5 atm de pressão do O<sub>2</sub> totalizando 15 atm de atmosfera no sistema reacional, nessas condições o metanol foi detectado como produto principal, alcançando valores de 27 mmol e o formaldeído foi detectado em pequenas quantidades, alcançando valores aproximados de 2,4 mmol, em ambos os experimentos foi utilizado 0,5 mmol de catalisador. A velocidade de

formação do metanol foi estabelecida em  $5 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$  e a velocidade de formação do formaldeído foi de  $0,45 \times 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$  (Khokhar *et al*, 2009).

Os autores estudaram também a influência da variação da proporção da fase gasosa na seletividade dos compostos. Com o aumento da fração  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  aumenta também a seletividade para metanol e diminui a seletividade para formaldeído, alcançando 100% e 0% respectivamente para metanol e formaldeído, quando se utiliza 12,5 atm de  $\text{CH}_4$  e 2,5 atm de  $\text{O}_2$  (Khokhar *et al*, 2009).

### **3 Materiais e Métodos**

O desenvolvimento do processo de eletrosíntese a partir de um reagente gasoso usando um eletrodo de difusão de gás foi realizado em três etapas. Na primeira foi desenvolvido o processo de preparação dos óxidos metálicos utilizados na construção dos eletrodos de difusão gasosa. Nesta etapa foi realizada também a caracterização dos óxidos metálicos e dos EDG. Na segunda etapa, os EDG foram testados em ensaios preliminares utilizando-se o gás metano para confirmar a estabilidade física e química dos eletrodos. Na terceira etapa, os EDG foram utilizados na oxidação do gás etileno.

#### **3.1 Construção dos Eletrodos de Difusão Gasosa**

A construção dos EDG foi desenvolvida em três etapas; na primeira etapa, os óxidos foram preparados na forma de um fino pó; na segunda etapa, os pós dos óxidos foram utilizados para preparar a massa catalítica dos EDG através da mistura com a suspensão de PTFE e óxidos térmicos, e na etapa final, a massa catalítica de óxidos metálicos foi utilizada na construção dos EDG por prensagem e sinterização.

##### **3.1.1 Preparação dos Óxidos Metálicos**

Os óxidos metálicos foram preparados seguindo uma adaptação do método dos precursores poliméricos, descrito na literatura para deposição dos óxidos de titânio/rutênio sobre substrato de titânio (Forti *et al*, 2001), porém a metodologia descrita na literatura teve que ser alterada para permitir que os óxidos metálicos fossem preparados na forma de um fino pó.

Para a preparação dos óxidos metálicos foi fixada a proporção em massa de 70% de óxido de titânio e 30% de óxido de rutênio,  $(\text{TiO}_2)_{0,7}/(\text{RuO}_2)_{0,3}$ . Para se obter os óxidos com a proporção referida, foi estabelecida a relação molar de 3:1:1, entre os reagentes etilenoglicol, ácido cítrico e isopropóxido de titânio, respectivamente. O procedimento seguiu a seguinte seqüência:

(1) aquecimento do etilenoglicol a 65°C sob agitação

- (2) adição de ácido cítrico sob agitação constante
- (3) aquecimento da mistura à 90°C mantendo-se a agitação
- (4) adição lenta de isopropóxido de titânio sob vigorosa agitação até dissolução total e manutenção sob agitação a 90°C por 2 minutos
- (5) adição de cloreto de rutênio (solução alcoólica 0,2 mol L<sup>-1</sup>), com agitação e aquecimento por 10 minutos.

Ao final do processo de preparação, a solução foi transferida, ainda quente, para uma placa de porcelana de fundo chato de 15 cm de diâmetro. A placa de porcelana foi colocada em uma mufla, marca EDG modelo 3000T-S, com uma programação de aquecimento lento para o processo de calcinação dos óxidos metálicos: 1°C por minuto até 50°C mantendo por 3 horas, aquecimento de 1°C por minuto até 150°C mantendo por 3 horas e aquecimento de 1°C minuto até 400°C mantendo por 1 hora. Foi aplicado um fluxo 2 mL por minuto de O<sub>2</sub> puro a partir de 300°C, até o final do processo de calcinação. Após o término do processo, a placa de porcelana foi mantida dentro da mufla até o resfriamento à temperatura ambiente. Em seguida, os óxidos foram triturados, com almofariz e pistilo, até se transformar em um pó fino.

### **3.1.2 Preparação dos Óxidos Metálicos Catalisados**

Foram construídos EDG contendo óxidos de titânio/rutênio com diferentes proporções de vanádio, paládio e prata. Foram utilizadas as proporções de 20%, 10%, 5% e 1% para cada catalisador. Essa porcentagem foi calculada em relação a quantidade de rutênio, que junto ao titânio possuíam suas proporções fixas.

Com relação ao processo de preparação dos demais óxidos, foram seguidos os mesmos procedimentos descrito no item anterior, com a adição dos catalisadores na etapa (5) de adição do cloreto de rutênio, sendo utilizados os reagentes, cloreto de vanádio (sólido), solução de cloreto de paládio em HCl (10% mv) e solução aquosa de nitrato de prata 1 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.1.3 Preparação da massa catalítica dos EDG

Com os óxidos metálicos calcinados e triturados na forma de um fino pó, foram preparadas massas catalíticas com e sem os catalisadores, seguindo o procedimento descrito na literatura (Forti *et al*, 2007; Beati *et al*, 2009; Rocha *et al*, 2009).

Os óxidos metálicos foram dispersos em 20 mL de água destilada sob agitação por 5 minutos sendo, em seguida, adicionado 20% do aglomerante hidrofóbico Dyneon TF 3035 PTFE (Politetrafluoretileno) da 3M, dispersão a 60%. Após a adição do PTFE, a solução foi agitada por 10 minutos para uma melhor homogeneização dos óxidos com o PTFE e, em seguida, foi adicionado álcool isopropílico sob agitação por 10 minutos. Ao final do processo, a solução contendo os óxidos, PTFE e álcool é transferida para uma estufa a 120°C por 24 horas, para secagem total da massa catalítica.

### 3.1.4 Construção dos Eletrodos de Difusão Gasosa

Com a massa catalítica totalmente seca, foram construídos os EDG utilizando um molde de aço (Figuras 4 e 5) para a obtenção de eletrodos com 1 cm de diâmetro. O molde de aço compreende (A) punção, (B) corpo do molde, (C) suporte do EDG, (D) orifício do termopar e (E) posição do EDG.

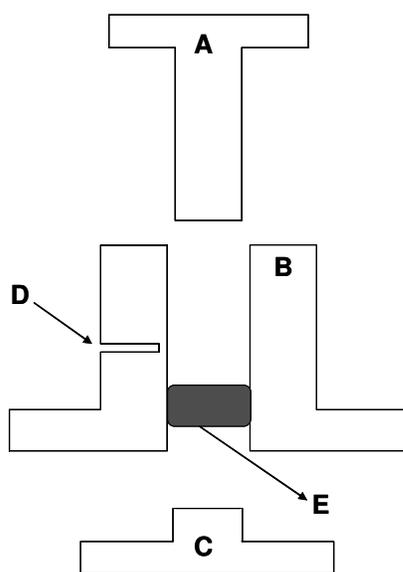


Figura 4 – Molde de Aço para construção do EDG: (A) punção, (B) corpo do molde, (C) suporte do EDG, (D) orifício do termopar e (E) posição do EDG



Figura 5 – Imagem do molde de Aço para construção do EDG: (A) pulsão, (B) corpo do molde e (C) suporte do EDG

A massa catalítica é colocada dentro do molde e em cima do suporte do EDG e, com o auxílio de uma baqueta de vidro, a massa é posicionada corretamente de forma plana e regular. O molde é colocado dentro de um forno refratário (Figura 6 A) conectado a um controlador de temperatura (Figura 6 B) e ambos são colocados em uma prensa hidráulica, conforme a Figura 6.



Figura 6 – Imagem da Prensa hidráulica: (A) Forno e (B) controladora de temperatura

No processo de sinterização do EDG, o molde de aço com a massa catalítica é prensada à  $200 \text{ kgf cm}^{-2}$  por alguns segundos e logo após é liberada a pressão, esse processo tem o objetivo de moldar o eletrodo sem iniciar o processo de sinterização. Liberada a pressão, o sistema de aquecimento é ligado e quando o molde alcança  $120^\circ\text{C}$  é colocada a pressão de trabalho ( $200 \text{ kgf cm}^{-2}$ ) e se inicia as duas horas do processo de sinterização do EDG. O tempo de 2 horas de sinterização do EDG começa a ser registrado a partir de  $290^\circ\text{C}$ , porém o sistema de controle de temperatura é programado para a temperatura máxima de  $340^\circ\text{C}$ . Ao final de 2 horas o sistema de aquecimento é desligado e o EDG permanece sob pressão até a temperatura ambiente.

### 3.2 Caracterização Física dos Óxidos Metálicos e do EDG

O processo de caracterização física foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, foi determinado o tamanho das partículas do pó de óxido após o processo de calcinação e antes da preparação da massa catalítica e a segunda etapa foi analisada a morfologia e a composição da superfície do EDG. Ambas as etapas foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JXA840A Electron Probe Microanalyzer da Jeol, com uma energia de 20 KV e ampliações de 250x e 500x.

Os óxidos na forma de pó foram caracterizados também por um Difratorômetro de Raios X da marca Rigaku, modelo DMAX 2200 para determinar quais as estruturas cristalográficas estarão presentes após o processo de calcinação.

### 3.3 Determinação da vazão dos gases metano e etileno no EDG

Para a realização dos ensaios eletroquímicos de oxidação utilizando EDG, foi necessário quantificar, previamente, a real quantidade de gás que passa pelo eletrodo durante os experimentos. Para essa determinação, foi utilizado um molde metálico vazado (Figura 7 e 8) que permite a passagem do gás através do eletrodo, e conectado a uma coluna para medição da vazão pela contagem de bolhas.

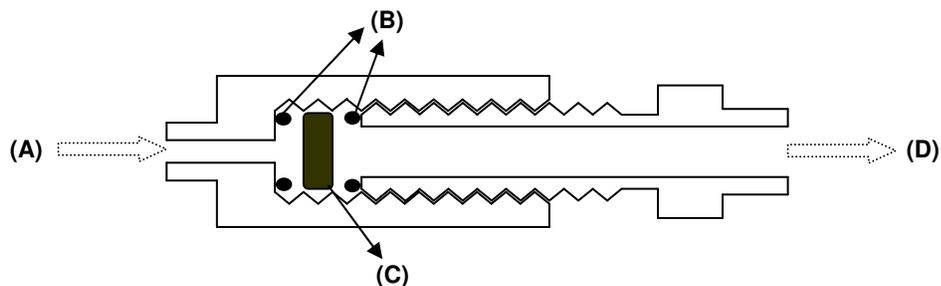


Figura 7 – Representação esquemática do molde vazado do EDG para determinação da vazão: (A) entrada do gás, (B) anéis de borracha, (C) o EDG e (D) saída do gás

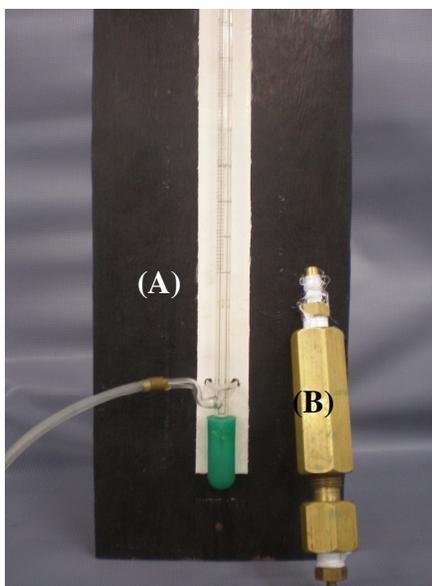


Figura 8 – Sistema para determinação da vazão: (A) pipeta e (B) molde vazado para suporte do EDG

Antes dos ensaios para determinação da vazão, os EDG passaram pelo processo completo de ativação (item 3.4.1) e, após esse processo, o EDG foi colocado no molde (Figura 8) que foi conectado ao cilindro do gás de trabalho (Figura 8 A). O gás foi forçado a passar somente pela estrutura do EDG (Figura 7 C) devido aos anéis de vedação de borracha (Figura 8 B) posicionados antes e depois do eletrodo. Na saída, a vazão do gás é registrada. O gás foi pressurizado nas pressões 0,01 Bar, 0,05 Bar, 0,08 Bar, 0,1 Bar, 0,13 Bar, 0,15 Bar, 0,18 Bar e 0,20 Bar. Para cada pressão foi aguardado o tempo de 20 minutos antes das medidas de vazão. Esse tempo foi necessário para a estabilização da pressão antes do início das medidas de vazão.

Nas Figuras 9 e 10 apresentam as curvas de calibração da variação do volume do metano e etileno, respectivamente, em função da pressão de trabalho.

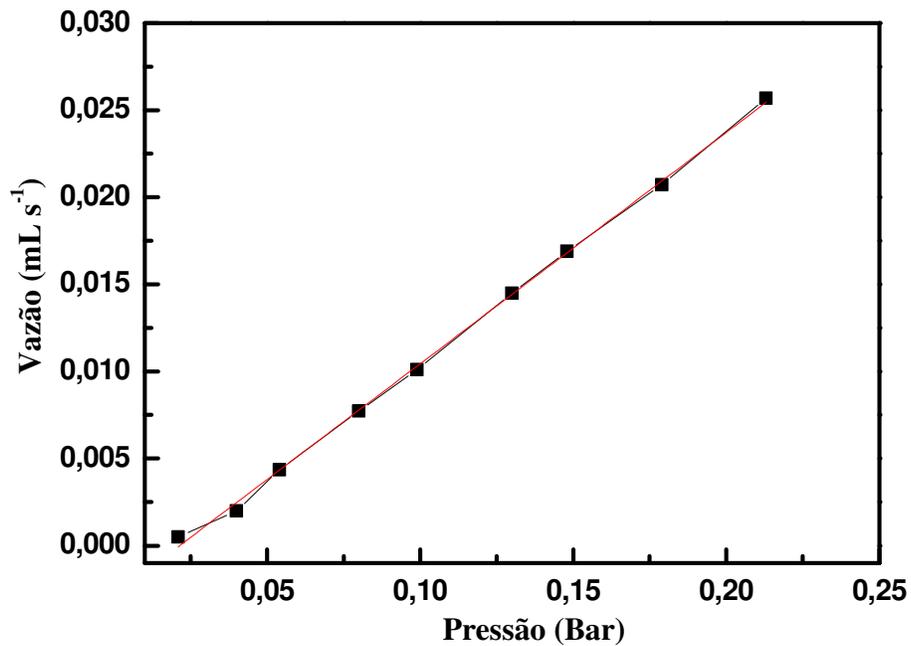


Figura 9 - Variação da vazão de gás metano através do EDG em função da pressão aplicada

A Figura 9 apresenta a variação da vazão do metano em função da pressão do gás metano utilizada ( $r^2 = 0,99869$ ). Para quantificar o gás fornecido através do EDG foi utilizada a equação da reta da variação pressão/vazão representada pela Equação 13:

$$Q = (0,13278 \times P) - 0,00284 \quad (13)$$

onde,

Q = vazão (mL s<sup>-1</sup>)

P = pressão do metano (Bar)

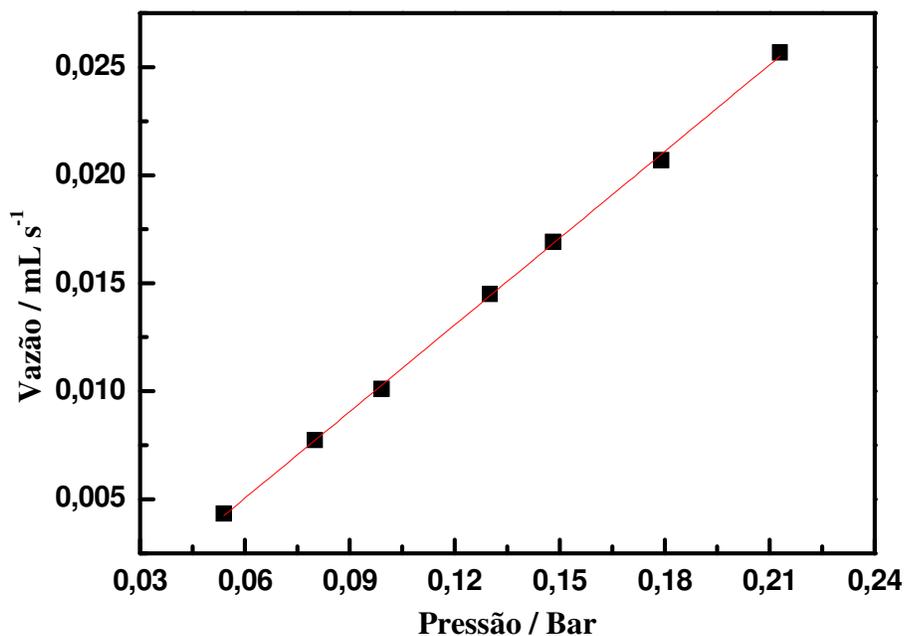


Figura 10 - Variação da vazão de gás etileno através do EDG em função da pressão aplicada

Pode-se observar na Figura 10 que a relação entre a vazão e a pressão de gás utilizada é linear ( $r^2 = 0,99897$ ) em toda a faixa de pressão estudada e que a faixa de pressão de trabalho (aproximadamente 0,04 Bar) está dentro desta faixa linear. Para quantificar o gás fornecido através do EDG foi utilizada a equação da reta da variação pressão/vazão representada pela Equação 14.

$$Q = (0,1337 \times P) - 0,00297 \quad (14)$$

onde,

Q = vazão (mL s<sup>-1</sup>)

P = pressão aplicada (Bar)

### 3.4 Ensaios Eletroquímicos

#### 3.4.1 Processo de ativação do EDG

Para a utilização dos eletrodos de difusão gasosa, é necessário, primeiramente, que a estrutura do eletrodo seja ativada, para isso utilizou-se uma célula eletroquímica de um compartimento e três eletrodos, sendo (A) o EDG como eletrodo de trabalho, (D) o contra eletrodo de platina e (E) como referência o eletrodo de calomelano (ECS), conforme a Figuras 11. O eletrólito utilizado foi 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato da Autolab modelo PGSTAT 20 interfaciado por um microcomputador.

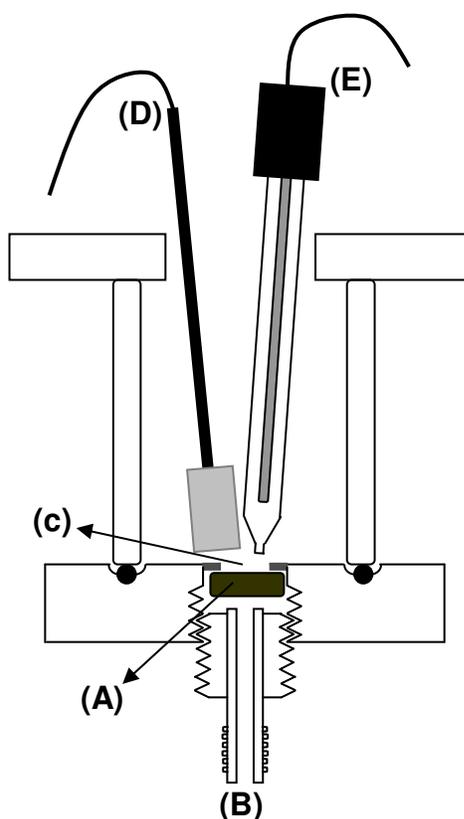


Figura 11 – Representação esquemática da célula eletroquímica: (A) EDG, (B) Câmara de gás, (C) abertura do eletrodo com 0,9 cm de diâmetro, (D) contra eletrodo de platina e (E) eletrodo de referência ECS.

Para a ativação do EDG foi utilizada a técnica de cronoamperometria, no qual foi aplicado um potencial de 1,0 V vs. ECS por 1 hora com fluxo constante de N<sub>2</sub> na pressão de 0,05 Bar, o processo de ativação foi considerado completo quando não houve variação da corrente em função do tempo de experimento.

### 3.4.2 Caracterização eletroquímica dos EDG de óxidos metálicos

Os eletrodos de difusão gasosa construídos com (TiO<sub>2</sub>)<sub>0,7</sub>/(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,3</sub> foram caracterizados quanto ao potencial de evolução de oxigênio utilizando a varredura linear de potencial. O tempo de vida em serviço do EDG foi avaliado utilizando a cronopotenciometria. Os experimentos utilizaram a célula eletroquímica conforme mostrado esquematicamente na Figura 8 e sem a pressurização de qualquer gás.

Para a avaliação reversibilidade das reações redox no EDG foi utilizada a técnica eletroquímica de voltametria cíclica, na faixa de potencial de 0,2 V a 1,1 V vs. ECS com velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> e o eletrólito utilizado foi 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Foram realizados 200 ciclos, onde as cargas anódicas (Q-) e catódicas (Q+) foram registradas a cada 10 ciclos, efetuando assim a avaliação da variabilidade das cargas e também da relação entre as cargas (Q+/Q-).

Com o objetivo de estudar a reação de evolução de O<sub>2</sub> no EDG, foi utilizada a voltametria de varredura linear na faixa de potencial de 0 a 3 V vs. ECS, com uma velocidade de varredura de 20 mV.s<sup>-1</sup> e o eletrólito utilizado foi de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Foram realizadas 2 voltametrias em cada experimento, sendo registrado a segunda voltametria.

Para se avaliar o quanto o EDG resiste com suas propriedades física e eletroquímica inalteradas sob condições de trabalho acelerado, foi utilizada a cronopotenciometria aplicando uma corrente de 100 mA cm<sup>-2</sup> até o potencial medido alcançar 6 V vs. ECS e o eletrólito utilizado foi de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.4.3 Oxidação eletroquímica do metano

A oxidação eletroquímica do metano foi realizada em eletrodos  $(\text{TiO}_2)_{0,7}(\text{RuO}_2)_{0,3}$  e eletrodos  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,056}$ ,  $(\text{TiO}_2)_{0,679}(\text{RuO}_2)_{0,292}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,029}$  e  $(\text{TiO}_2)_{0,689}(\text{RuO}_2)_{0,296}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,015}$ , correspondendo a 0, 20, 10 e 5% de óxido de vanádio, respectivamente. Os experimentos utilizaram a célula eletroquímica conforme mostrado esquematicamente na Figura 11.

Para o estudo da oxidação do metano utilizando EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,7}(\text{RuO}_2)_{0,3}$ , foi utilizada a técnica eletroquímica de cronoamperometria na faixa de potencia de 1,4 V a 2,2 V vs. ECS, durante 1 hora em eletrólito suporte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>. Para os experimentos que utilizaram EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,7}(\text{RuO}_2)_{0,3}$  com óxido de vanádio foi utilizada a técnica eletroquímica de cronoamperometria na faixa de potencial de 1,3 V a 2,3 V vs. ECS durante 1 hora no mesmo eletrólito suporte. Durante todos os experimentos foram registrados os valores de potencial de célula e corrente, com o objetivo de calcular a eficiência elétrica e consumo energético referentes à oxidação do metano.

Para os experimentos com EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,7}(\text{RuO}_2)_{0,3}$  foi recolhida uma amostra no final do experimento em cada potencial aplicado e para os experimentos que utilizaram os EDG com vanádio, foram recolhidas amostras com volume de 150  $\mu\text{L}$  a cada 5 minutos nos 30 minutos iniciais de experimento e a cada 15 minutos nos 30 minutos finais.

### 3.4.4 Oxidação eletroquímica do etileno

A oxidação eletroquímica do etileno foi realizada em eletrodos  $(\text{TiO}_2)_{0,7}/(\text{RuO}_2)_{0,3}$  e eletrodos com 20 % de catalisador  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{MO})_{0,056}$ , 10% de catalisador  $(\text{TiO}_2)_{0,679}(\text{RuO}_2)_{0,292}(\text{MO})_{0,029}$ , 5% de catalisador  $(\text{TiO}_2)_{0,689}(\text{RuO}_2)_{0,296}(\text{MO})_{0,015}$  e 1% de catalisador  $(\text{TiO}_2)_{0,698}(\text{RuO}_2)_{0,299}(\text{MO})_{0,003}$  onde MO representa  $\text{AgO}$ ,  $\text{PdO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Os experimentos utilizaram a célula eletroquímica conforme mostrado esquematicamente na Figura 11.

Para o estudo da eficiência do EDG na oxidação do etileno, foram utilizadas duas técnicas eletroquímicas, a cronoamperometria e a cronopotenciometria. Para ambas as técnicas foram realizados experimentos de 1 hora e o eletrólito utilizado foi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>. Durante todos os

experimentos foram registrados os valores de potencial de célula e corrente, com o objetivo de calcular a eficiência elétrica e consumo energético referentes à oxidação do etileno.

Nos experimentos à potencial constante (cronoamperometria) foi utilizada a faixa de potencial de 1,3 V a 2,3 V vs. ECS. Para os experimentos à corrente constante foram utilizadas as densidades de corrente de 0,15 mA cm<sup>-2</sup>, 0,4 mA cm<sup>-2</sup>, 0,7 mA cm<sup>-2</sup>, 1,5 mA cm<sup>-2</sup>, 5 mA cm<sup>-2</sup>, 10 mA cm<sup>-2</sup> e 20 mA cm<sup>-2</sup>. Foram recolhidas amostras com volume de 150 µL a cada 5 minutos nos 30 minutos iniciais de experimento e a cada 15 minutos nos 30 minutos finais.

### 3.4.5 Análise de Acompanhamento

As amostras obtidas durante as eletrólises foram inseridas em um Cromatográfico Gasoso da Varian modelo CP-3800 com um Espectrofotômetro de Ms/Ms modelo Saturn 2200, utilizando inserção direta via chromatoprobe de 10 µL de cada amostra. O cromatógrafo foi configurado para detecção dos produtos da oxidação do metano e do etileno, utilizando uma coluna de sílica não ativada com comprimento de 2 m e diâmetro de 0,1 mm. O injetor foi aquecido a partir de 35°C até 250°C a 200°C min<sup>-1</sup>, o forno foi aquecido a partir de 35°C até 250°C a 100°C min<sup>-1</sup>, o espectrômetro de massas foi programado para registro das massas entre 20 e 100 *m/z* com energia de emissão de 10 µA.

Para quantificação dos produtos de oxidação do metano e etileno no CG-Ms, foram inseridos padrões de metanol, formaldeído e ácido fórmico para a oxidação do metano e foram inseridos também etilenoglicol e etanol para a reação de oxidação do etileno. As Figuras 12 a 14 apresentam as curvas de calibração do metanol, formaldeído e ácido fórmico, respectivamente.

Para a construção da curva de calibração do metanol foram inseridos 10 padrões em diferentes concentrações do metanol, a curva de calibração foi construída a partir da contagem (intensidade) de íons referentes à massa 33 *m/z*. A curva de calibração do padrão de metanol é apresentada na Figura 12.

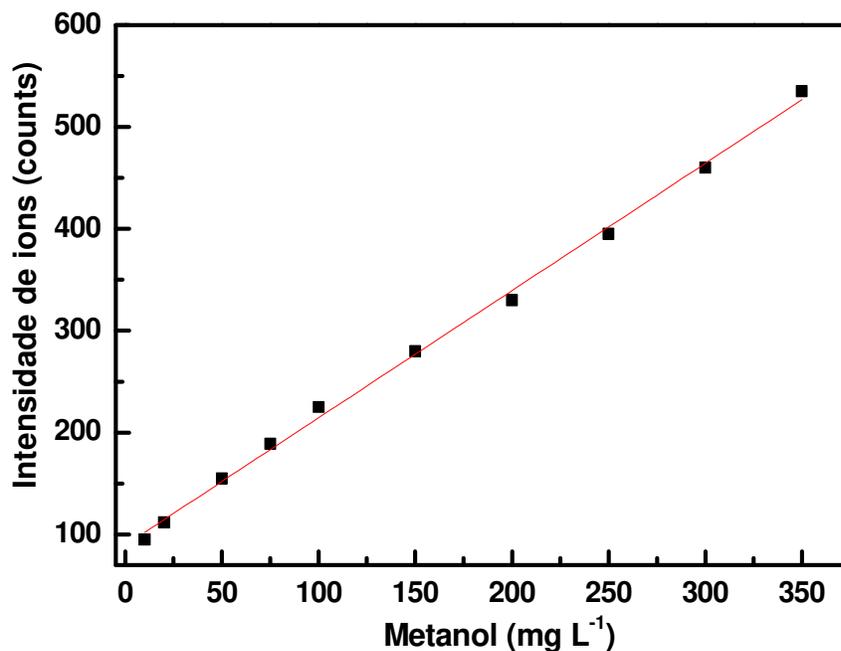


Figura 12 – Curva de Calibração para o metanol. Faixa até 350 mg L<sup>-1</sup>. Íon monitorado: etilenoglicol 33 *m/z*

Pode-se observar na Figura 12 que a relação entre a intensidade do íon e a concentração do metanol é linear ( $r^2 = 0,99799$ ). Para quantificar o metanol gerado pela oxidação do metano no EDG foi utilizada a equação da reta da variação intensidade do íon e concentração do metanol, representada pela Equação 15:

$$C = \frac{ions - 89,718}{1,448} \quad (15)$$

onde,

C = concentração de metanol (mg L<sup>-1</sup>)

íons = contagem de íons 33 *m/z* obtido no espectro de massa das amostras

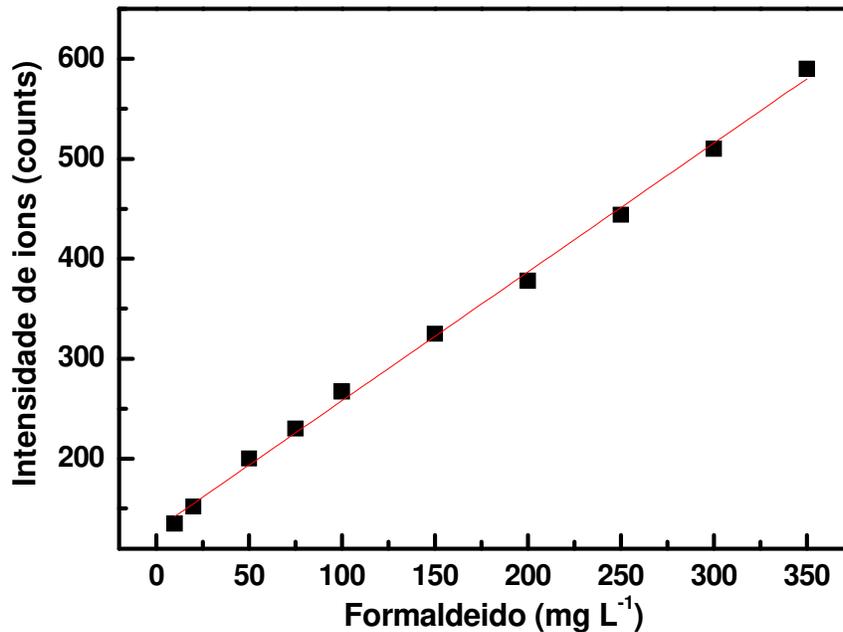


Figura 13 – Curva de Calibração para o formaldeído. Faixa até 350 mg L<sup>-1</sup>. Íon monitorado: etilenoglicol 31 *m/z*

A Figura 13 apresenta a curva de calibração do formaldeído. A relação entre a intensidade do íon e a concentração do formaldeído é linear ( $r^2 = 0,99887$ ). Para quantificar o formaldeído gerado pela oxidação do metano no EDG foi utilizada a equação da reta da variação intensidade do íon e concentração, representada pela Equação 16.

$$C = \frac{ions - 129,293}{1,287} \quad (16)$$

onde,

C = concentração (mg L<sup>-1</sup>)

íons = contagem de íons obtido no espectro de massas das amostras

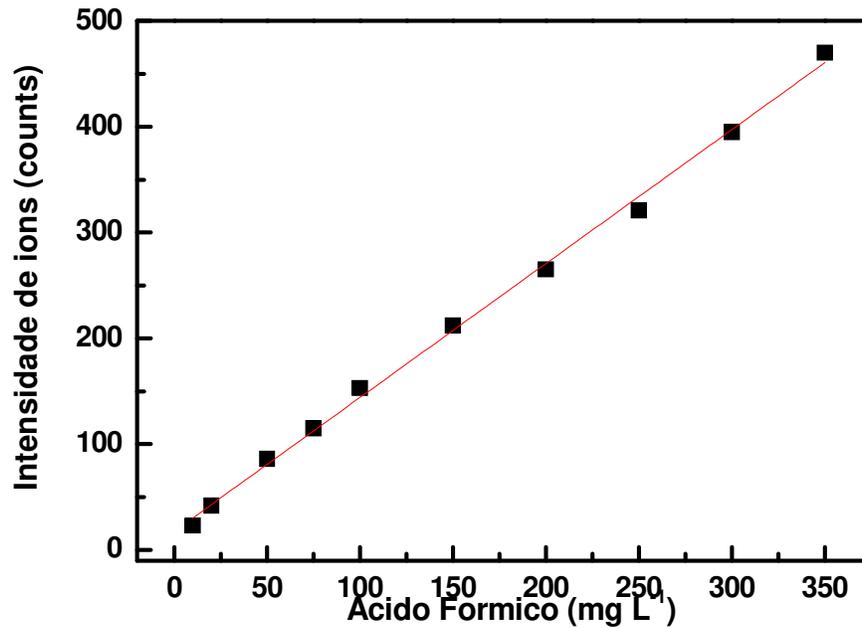


Figura 14 – Curva de Calibração para o ácido fórmico. Faixa até 350 mg L<sup>-1</sup>. Íon monitorado: etilenoglicol 47 *m/z*

A Figura 14 apresenta a curva de calibração do ácido fórmico, a relação entre a intensidade do íon e a concentração do ácido é linear ( $r^2 = 0,0,99894$ ). Para quantificar o ácido fórmico gerado pela oxidação do metano no EDG foi utilizada a equação da reta da variação intensidade do íon e concentração, representada pela Equação 17.

$$C = \frac{ions - 17,781}{1,265} \quad (17)$$

onde,

C = concentração (mg L<sup>-1</sup>)

íons = contagem de íons obtido no espectro de massas das amostras

Nos experimentos de oxidação do etileno, foram quantificados o etilenoglicol e etanol utilizando uma curva de calibração com 11 concentrações diferentes dos padrões. As Figuras 15 e 16, apresentam a curva de calibração do etilenoglicol e etanol, respectivamente.

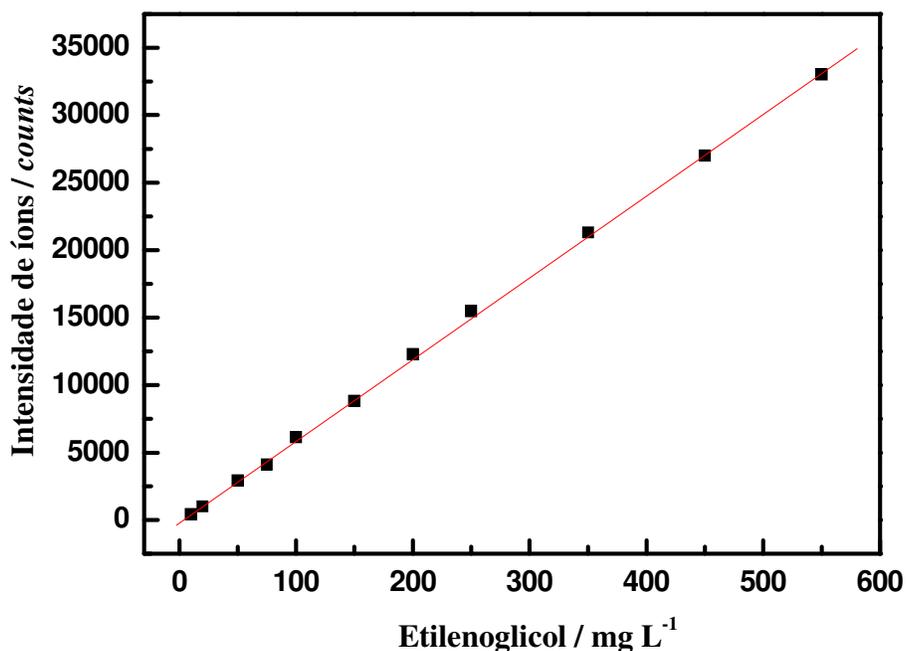


Figura 15 – Curva de Calibração para o etilenoglicol. Faixa até 550 mg L<sup>-1</sup>. Íon monitorado: etilenoglicol 63 m/z

Para o calculo das concentrações utilizando a curva de calibração da Figura 15, foi monitorada a intensidade do íon 63 m/z da amostra e utilizada a equação 18 para o calculo da concentração do etilenoglicol.

$$C = \frac{ions - 30,57}{58,69} \quad (18)$$

onde,

C = concentração de etilenoglicol (mg L<sup>-1</sup>)

íons = contagem de íons 63 m/z obtido no espectro de massa das amostras

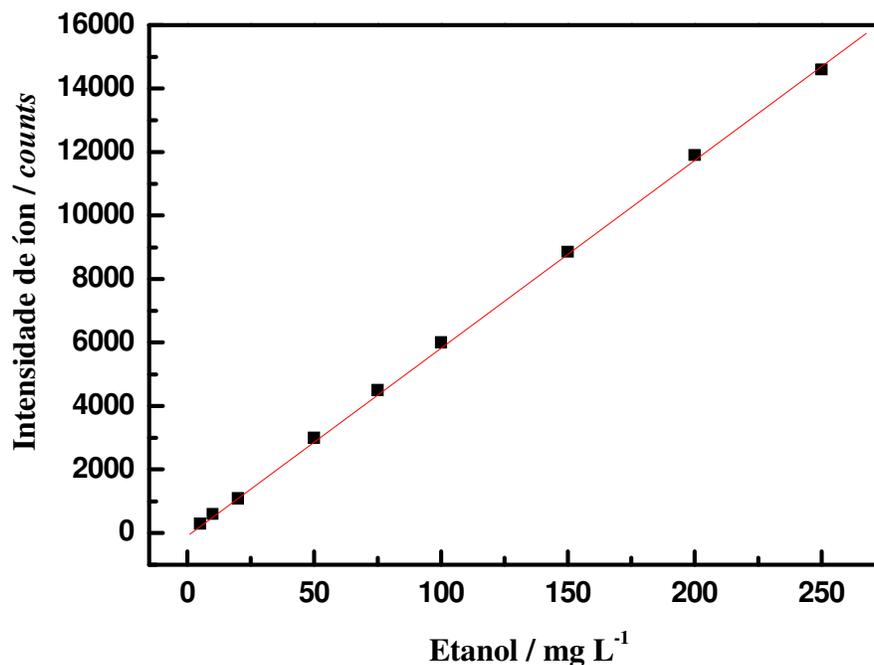


Figura 16 – Curva de Calibração para o etanol. Faixa até 250 mg L<sup>-1</sup>. Íon monitorado: etanol 45 m/z

Para o cálculo das concentrações utilizando a curva de calibração da Figura 16, é selecionada a intensidade do íon 45 m/z da amostra e utilizada a equação 19 para o cálculo da concentração do etanol.

$$C = \frac{ions - 48,54}{46,75} \quad (19)$$

onde,

C = concentração de etanol (mg L<sup>-1</sup>)

íons = contagem de íons 45 m/z obtido no espectro de massa das amostras

## 4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas três etapas do desenvolvimento do projeto: 1) preparação/caracterização dos óxidos metálicos e prensagem dos EDG de óxidos, 2) oxidação do metano em ensaios preliminares dos EDG e 3) utilização dos EDG na oxidação do etileno.

### 4.1 Caracterização Física dos óxidos metálicos

O óxido metálico de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura para se determinar o tamanho das partículas do pó, a micrografia da amostra de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  é apresentada na Figura 17.

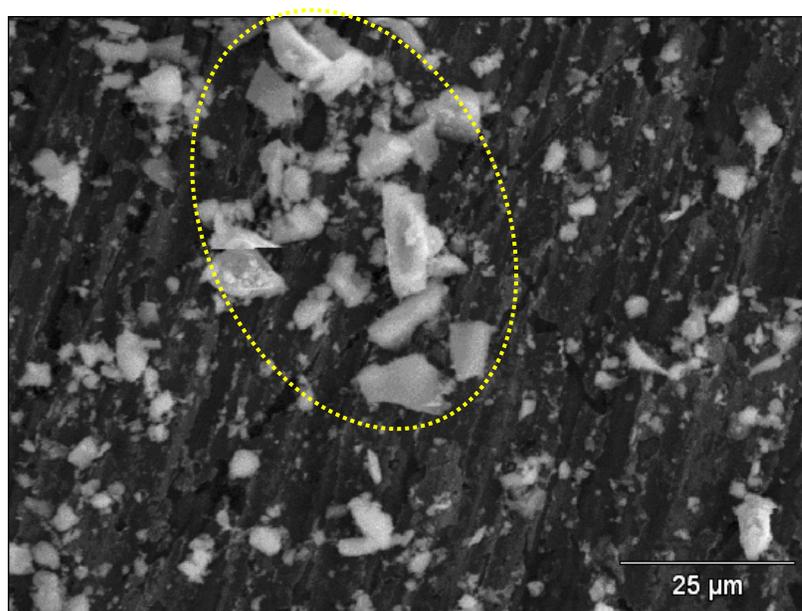


Figura 17 – Imagem micrográfica do pó de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ . Aumento de 1000x

Na Figura 17 é mostrada a micrografia do pó de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  depositado em uma fita adesiva condutora de carbono. Nota-se a predominância das partículas com tamanho entre 1 e 4  $\mu\text{m}$ , mas observa-se também diversas partículas de tamanhos maiores (destaque na Figura 17), estas partículas maiores podem estar relacionadas com falhas na trituração do pó de óxidos antes do

processo de calcinação. A distribuição do tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  pode ser observado na Figura 18.

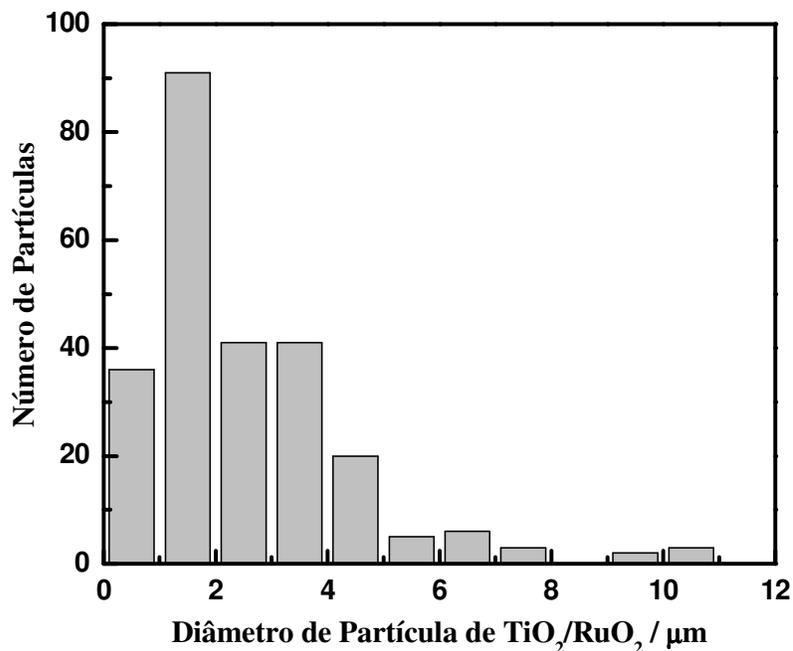


Figura 18 – Distribuição do tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$

Na Figura 18 pode-se observar a distribuição do diâmetro das partículas mostradas na Figura 17. Nota-se que a grande maioria das partículas possui diâmetro entre 1 e 4  $\mu\text{m}$  e outras entre 9 e 11  $\mu\text{m}$ , sendo estas representadas no destaque da Figura 17. A avaliação do tamanho das partículas do pó de óxidos metálicos foi mostrada apenas para o  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ , porém os demais óxidos catalisados mostraram a mesma distribuição de tamanho de partícula, mantendo a maioria das partículas na faixa de 1 a 4  $\mu\text{m}$ .

Observando a Figura 17 e 18, nota-se que a maioria das partículas possui tamanhos na faixa de 1 a 4  $\mu\text{m}$ . Essa distribuição de tamanhos foi observada também em todos os demais óxidos, porém existe a necessidade de caracterizar, além do tamanho, também a composição dos óxidos. Nas figuras 19 a 22 são apresentados os difratogramas de Raios X das amostras de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  e das amostras com 20% de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PdO}_2$  e  $\text{AgO}$ .

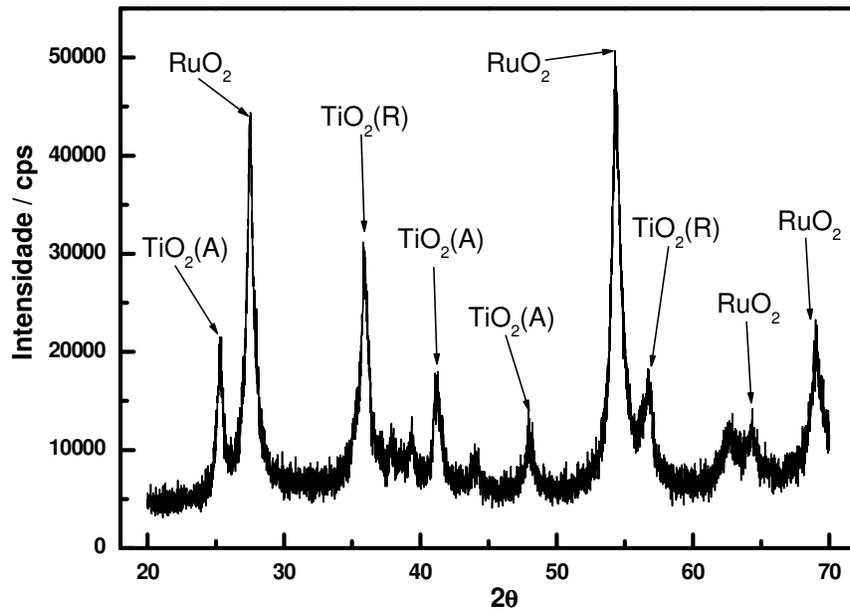


Figura 19 – Difratoograma de Raio-X da amostra de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$

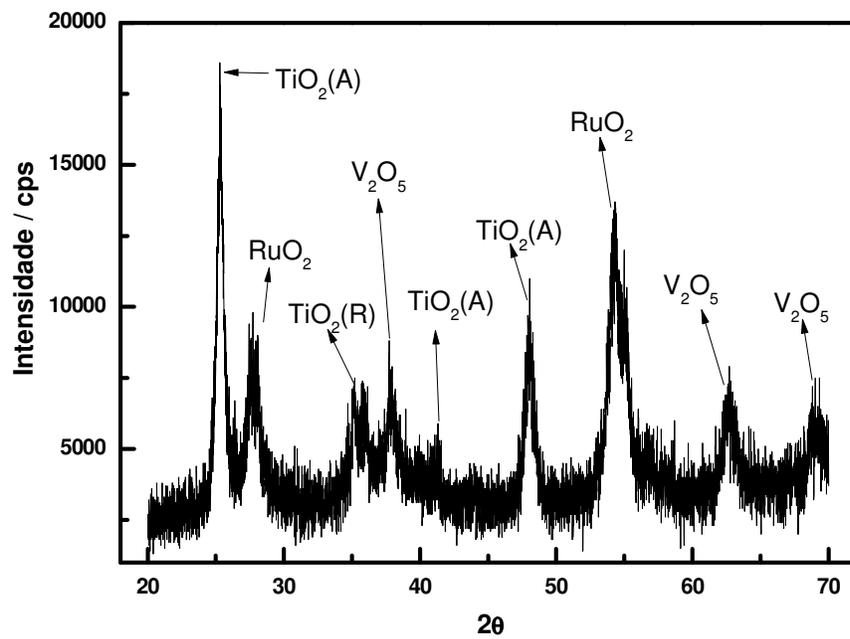


Figura 20 – Difratoograma de Raio-X da amostra de  $(\text{TiO}_2)_{0.661}(\text{RuO}_2)_{0.283}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0.056}$  - 20% de Vanádio

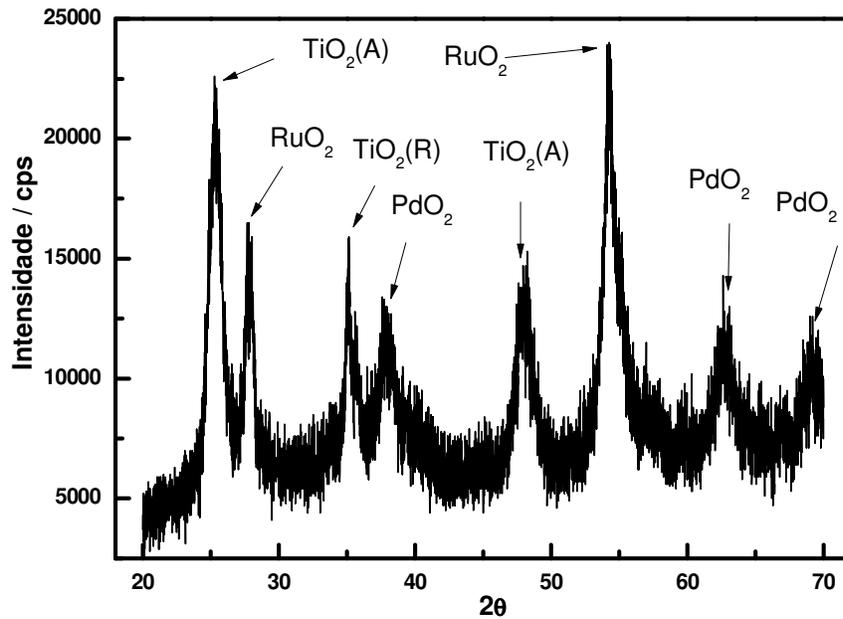


Figura 21 – Difratoograma de Raio-X da amostra de  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{PdO}_2)_{0,056}$  - 20% de Paládio

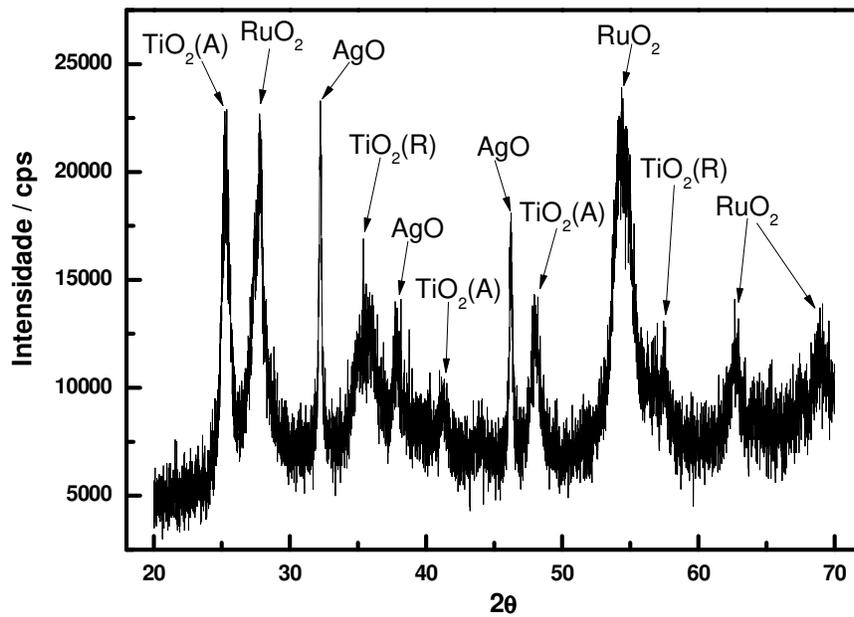


Figura 22 – Difratoograma de Raio-X da amostra de  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{AgO})_{0,056}$  - 20% de Prata

Para a aplicação dos EDG de óxidos metálicos na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos gasosos, é necessário determinar previamente a composição dos óxidos metálicos utilizados na construção dos eletrodos.

Nas Figuras 19 a 22 são apresentados os difratogramas das amostras dos óxidos metálicos. Nota-se em todas as figuras os ângulos  $2\theta$  referentes ao óxido titânio, fase anatase (A) e fase rutila (R). Além disso, a presença de picos relativos ao óxido de rutênio, indica o sucesso no processo de calcinação para a formação de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ . Com relação à adição dos catalisadores, nota-se que o processo de calcinação atingiu o objetivo de formar os óxidos de vanádio (Figura 20), paládio (Figura 21) e prata (Figura 22).

Na Figura 20 podemos observar os ângulos  $2\theta$  referente ao óxido de titânio (A e R) e óxido de rutênio. Observa-se também três picos (37,9; 62,4; 68,7) referentes ao óxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Na Figura 21 observa-se os mesmos picos relativos aos óxidos titânio/rutênio além de três picos (37,2; 63,5; 69,7) referentes ao óxido de paládio ( $\text{PdO}_2$ ). Na Figura 22 notam-se os ângulos  $2\theta$  referentes aos dos óxidos titânio/rutênio e três ângulos (32,2; 38,4; 46,1) referentes ao óxido de prata ( $\text{AgO}$ ).

#### 4.2 Caracterização Física dos Eletrodos de Difusão Gasosa

Os eletrodos de difusão gasosa construídos com  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura com sonda EDX. A análise não destrutiva permitiu a caracterização e a quantificação das espécies presentes na superfície dos eletrodos. As micrografias são apresentadas nas Figuras 23 a 26.

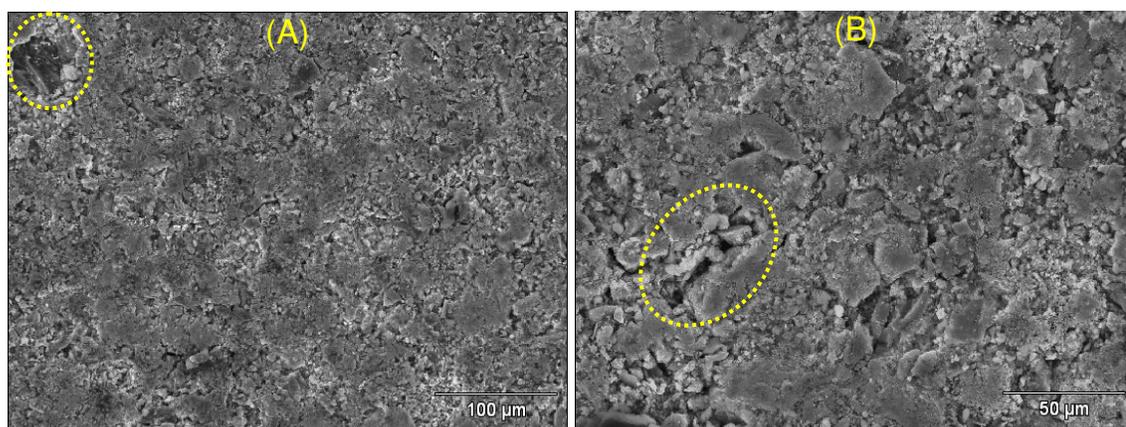


Figura 23 – Imagem micrográfica do EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  mas ampliações de (A) 250x e (B) 500x

Na Figura 23 pode-se observar a superfície do EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  com aumento de (A) 250x e (B) 500x, nota-se a superfície compacta do EDG, livre de trincas ou grandes rachaduras (Figura 23 A), porém existem algumas áreas com partículas maiores de óxidos (detalhe da Figura 23 A). Essas partículas maiores podem impor falhas na interação óxidos e PTFE provocando possíveis passagens preferenciais de gás pela estrutura do EDG, como por ser observado no detalhe da imagem ampliada da Figura 23 B.

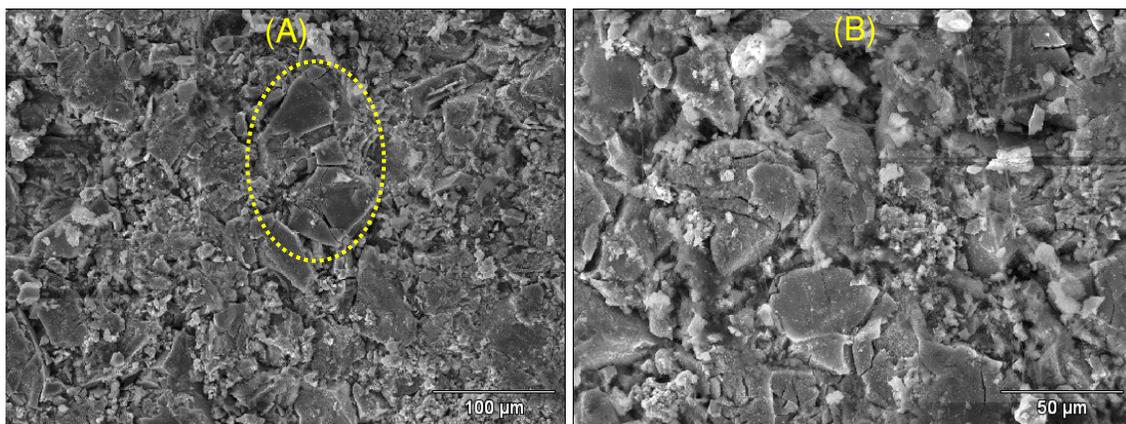


Figura 24 – Imagem micrográfica do EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,056}$  - 20% de Vanádio

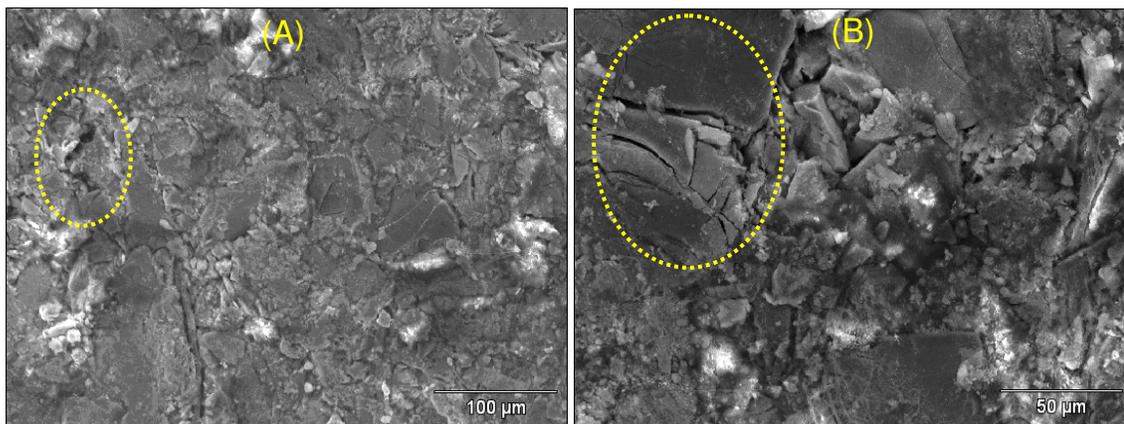


Figura 25 – Imagem micrográfica do EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{PdO}_2)_{0,056}$  - 20% de Paládio

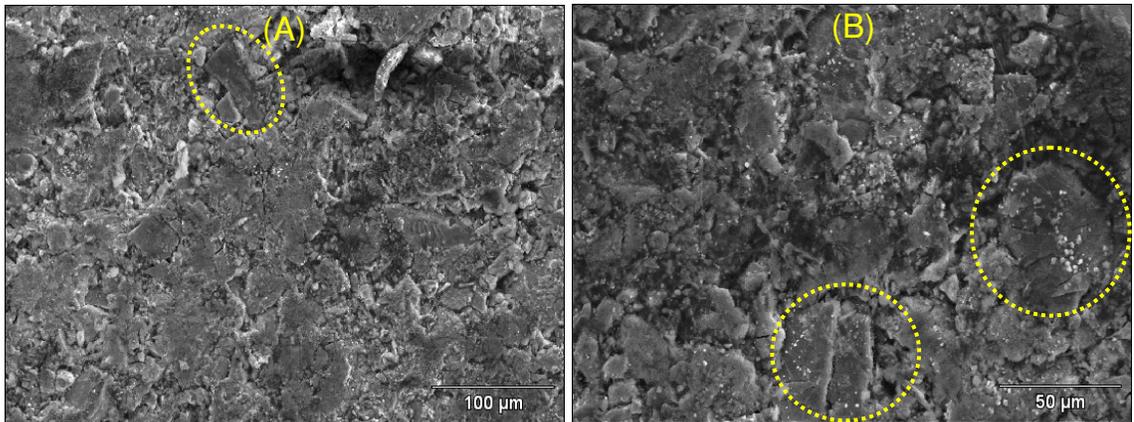


Figura 26 – Imagem micrográfica do EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{AgO})_{0,056}$  - 20% de Prata

Na Figura 24 observa-se a influência na superfície do eletrodo com a adição do vanádio apresentando uma superfície menos compacta se comparada com o EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  com a presença de algumas partículas maiores (destaque na Figura 24 A) e a superfície do eletrodo apresenta também buracos e espaços entre as partículas dos óxidos (Figura 24 B), podendo impor falhas na interação óxidos e PTFE provocando possíveis passagens preferenciais de gás pela estrutura do EDG.

A Figura 25 apresenta as micrografias dos EDG de óxidos de titânio/rutênio com a adição do óxido de paládio. Esses eletrodos apresentam uma superfície compacta, a exemplo do EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ , e apresentam também algumas partículas de maior dimensão (destaques nas Figuras 25 A e 17 B). Na Figura 26 são apresentadas as imagens micrográficas do EDG com óxido de prata, com uma superfície compacta e ausência de trincas e rachaduras. Nota-se também a presença de poucas partículas de maior diâmetro, conforme se observa nos detalhes das Figuras 26 A e 26 B.

Observando a superfície dos EDG de óxidos (Figuras 23 a 26, nota-se de uma forma geral estruturas compactas e uniformes. No entanto, é necessário conhecer as quantidades de cada um dos óxidos presentes na superfície do eletrodo e para isso, os EDG foram analisados por espalhamento de Raios X (EDX) utilizando um microscópio eletrônico de varredura. Os resultados são apresentados nas Tabelas 1 a 4.

Tabela 1 – Quantidades (%) Teóricas e Reais dos óxidos de titânio e rutênio

	<b>Titânio</b>		<b>Rutênio</b>	
	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>
<b>EDG</b>	70	70,4	30	29,6

Tabela 2 – Quantidades (%) Teóricas e Reais dos óxidos de titânio, rutênio e vanádio

<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Titânio</b>		<b>Rutênio</b>		<b>Vanádio</b>	
	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>
<b>20%</b>	66,1	65,8	28,3	28,5	5,6	5,7
<b>10%</b>	67,9	68,3	29,2	29,1	2,9	2,6
<b>5%</b>	68,9	69,2	29,6	29,2	1,5	1,6
<b>1%</b>	69,8	69,4	29,9	30,1	0,3	0,5

Tabela 3 – Quantidades (%) Teóricas e Reais dos óxidos de titânio, rutênio e paládio

<b>PdO<sub>2</sub></b>	<b>Titânio</b>		<b>Rutênio</b>		<b>Paládio</b>	
	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>
<b>20%</b>	66,1	66,5	28,3	28,0	5,6	5,5
<b>10%</b>	67,9	67,6	29,2	29,5	2,9	2,9
<b>05%</b>	68,9	68,9	29,6	29,8	1,5	1,3
<b>01%</b>	69,8	69,4	29,9	30,2	0,3	0,4

Tabela 4 – Quantidades (%) Teóricas e Reais dos óxidos de titânio, rutênio e prata

<b>AgO</b>	<b>Titânio</b>		<b>Rutênio</b>		<b>Prata</b>	
	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>	<b>Teórico</b>	<b>Real</b>
<b>20%</b>	66,1	65,8	28,3	28,4	5,6	5,8
<b>10%</b>	67,9	68,0	29,2	29,3	2,9	2,7
<b>05%</b>	68,9	69,1	29,6	29,4	1,5	1,5
<b>01%</b>	69,8	70,1	29,9	29,7	0,3	0,2

Nas Tabela 1 a 4, pode-se observar as quantidades, em %, dos óxidos na superfície do EDG. Nota-se que as quantidades teóricas esperadas dos óxidos estão próximas às quantidades reais

observadas nos resultados do EDX, porém em alguns óxidos ocorreram significativas diferenças entre as quantidades teóricas e reais.

Com a definição da quantidade de óxido de titânio, óxido de rutênio e os demais óxidos nos eletrodos de difusão gasosa, foi analisada a forma como estão distribuídos estes óxidos na superfície dos eletrodos. Para isso foi utilizada a técnica de mapeamento pelo EDX (Espectroscopia por Energia Dispersiva) no microscópio eletrônico de varredura e os resultados são apresentados na Figura 27.

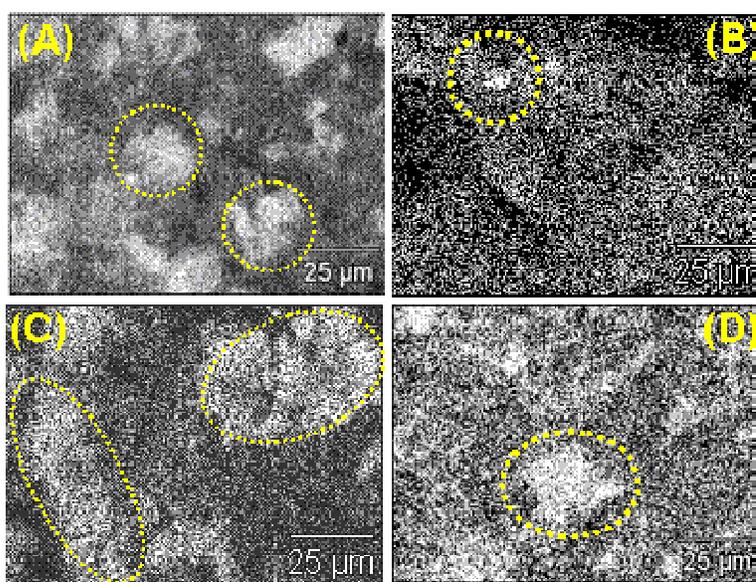


Figura 27 – Imagem micrográfica (500x) do EDG com mapeamento pelo EDX com destaque para os pigmentos claros: (A) óxido de rutênio, (B) óxido de vanádio, (C) óxido de paládio e (D) óxido de prata.

Na Figura 27 são apresentadas micrografias dos EDG com 20% de cada óxido, onde os óxidos metálicos são representados pelos pigmentos claros. Nota-se que a distribuição do rutênio (Figura 27 A) pela superfície do EDG não é regular, pois observam-se áreas com maior aglomeração do rutênio, conforme os destaques na Figura 27 A. Na Figura 27 B observa-se a distribuição do vanádio na superfície do EDG, que está melhor distribuído em comparação à distribuição do rutênio, a micrografia mostra apenas uma área (destaque Figura 27 B) com maior concentração de vanádio, porém as outras áreas da superfície do eletrodo apresentam uma distribuição mais regular.

A Figura 27 C apresenta a micrografia da superfície do EDG contendo paládio com duas regiões com maior concentração de óxido de paládio, conforme destaques na Figura 27 C. Na figura 27 D pode-se observar a superfície do EDG com prata, sendo o eletrodo que apresentou melhor distribuição do metal catalisador.

Observando os resultados da caracterização dos EDG contendo óxidos metálicos, nota-se que os eletrodos apresentam uma superfície compacta com ausências de grandes fissuras. Outra característica dos EDG foi a concentração dos óxidos metálicos na superfície das partículas, que alcançaram valores próximos aos valores teóricos esperados para cada um dos catalisadores. Isso mostrou que o processo de homogeneização, calcinação e preparação da massa catalítica foi efetivo. Por fim, foi analisada a distribuição dos óxidos na superfície do EDG, os resultados mostraram que os eletrodos de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  e os eletrodos com paládio apresentaram áreas com maiores quantidades de Ru e Pd, respectivamente, porém o EDG com vanádio e prata apresentaram melhores distribuições desses metais, não sendo observadas grandes aglomerações dos metais catalisadores.

### **4.3 Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos de Difusão Gasosa**

Na caracterização eletroquímica foram apresentados somente os resultados referente aos eletrodos de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ , pois os EDG com os catalisadores vanádio, paládio e prata obtiveram os mesmos resultados, não sendo possível distinguir qualquer alterações nos resultados. Os resultados da caracterização eletroquímica do EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  são apresentados a seguir.

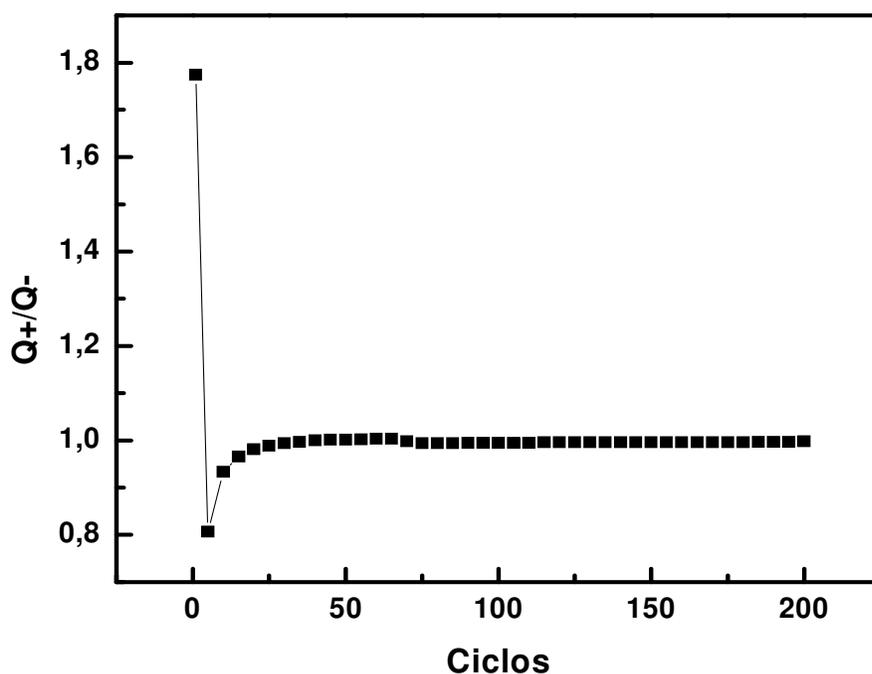


Figura 28 - Variação da relação  $Q+/Q-$  durante 200 ciclos. Fixa de potencial 0,2 V a 1,1 V vs ECS com um velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Eletrólito: 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na 28, nota-se a variação da relação  $Q+/Q-$  durante 200 ciclos. Observa-se uma grande variação na relação entre as cargas até 10 ciclos, posteriormente ocorre a estabilização da relação de cargas até o final do experimento, onde a variação da relação das cargas se manteve próxima a 1,02 até o final do experimento, essa relação entre as cargas anódica e catódica próxima a 1,02 pode estar associada a reversibilidade nas reações redox do rutênio na superfície do eletrodo de difusão gasosa.

Na Figura 29 observa-se a voltametria linear no EDG de óxidos com 20% de PTFE, o voltamograma iniciou-se em 0,0 V vs. ECS em direção a potenciais mais positivos até 3,0 V vs. ECS.

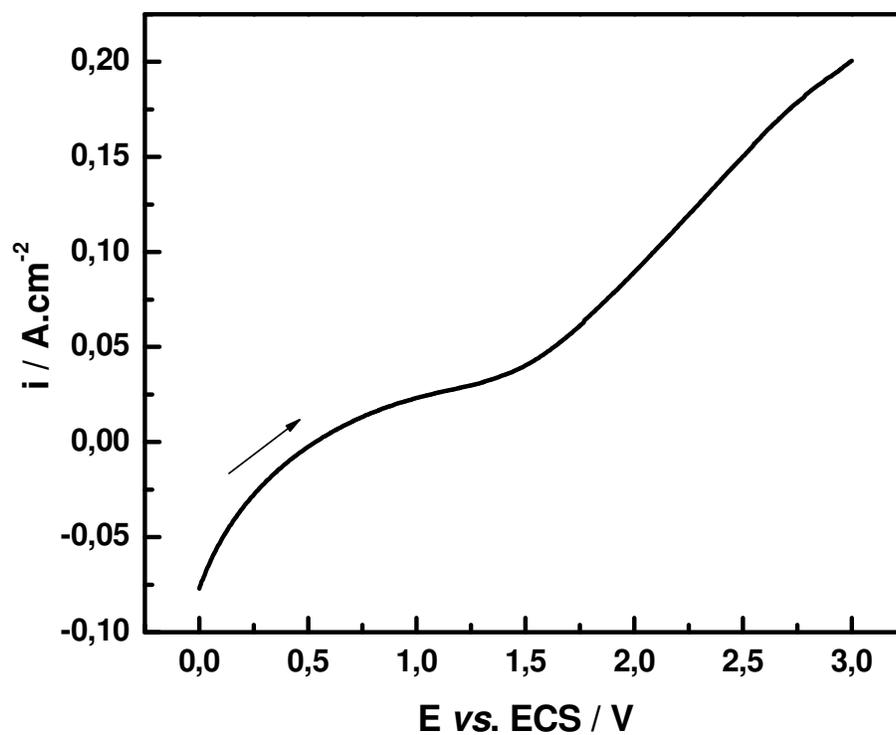


Figura 29 – Voltametria Linear do EDG de óxidos com 20% de PTFE, na faixa de potencial 0,0 V a 3,0 V vs ECS com um velocidade de varredura de 20 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Nota-se um aumento na corrente em aproximadamente 1,5 V vs. ECS. Esse aumento está associado a reação de desprendimento de O<sub>2</sub> no EDG. Essa informação é importante pois a faixa de início de evolução de O<sub>2</sub> é a região de formação de RuO<sub>3</sub>, espécie ativa responsável pela oxidação dos compostos no EDG de óxidos (Comninellis, 1997).

Como descrito, o EDG de óxidos possui uma boa simetria e estabilidade entre as cargas anódicas e catódicas (Figura 28), possuindo também a propriedade de formação de O<sub>2</sub> a partir de 1,5 V vs. ECS, aproximadamente. Para completar a caracterização do eletrodo, foi executada uma avaliação do tempo de vida em condições de trabalho, como mostra a Figura 30.

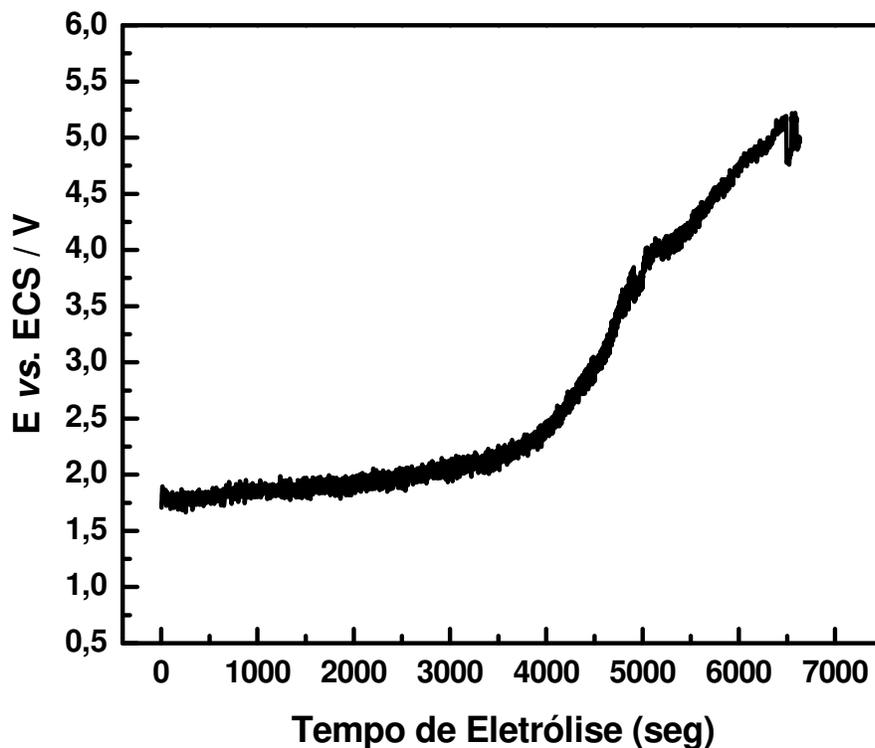


Figura 30 – Cronopotenciometria do EDG de óxidos com 20% de PTFE, com densidade de corrente aplicada de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  Eletrólito: 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 30 pode-se observar a avaliação do tempo de vida em condições de trabalho, a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , onde o potencial se manteve estável em aproximadamente 2 V vs. ECS por 70 minutos, seguido de um aumento rápido no potencial, alcançando aproximadamente 5,5 V vs. ECS em menos de 100 minutos. Esse aumento do potencial pode estar associado ao aumento da resistividade do eletrodo durante o experimento devido a perda de rutênio e conseqüente aumento da proporção de  $\text{TiO}_2$  na interface eletrodo/eletrólito.

Diante dos resultados apresentados, nota-se uma ótima estabilidade das cargas anódicas e catódicas observada na relação entre as cargas (Figura 28). Observa-se também que o potencial referente à reação de desprendimento de  $\text{O}_2$  é de aproximadamente 1,5 V vs. ECS (Figura 29). No ensaio de vida em serviço, o eletrodo manteve o potencial de aproximadamente 2 V vs. ECS por 70 minutos (Figura 30). Devido a estes resultados apresentados, o eletrodo de difusão gasosa construído com o pó dos óxidos metálicos se mostrou pronto para os ensaios preliminares de oxidação eletroquímica do gás metano.

#### 4.4 Oxidação Eletroquímica do gás Metano

Para os testes iniciais de oxidação eletroquímica do gás metano utilizou-se o EDG de  $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$  polarizado na faixa de potencial de 1,4 V a 2,2 V vs. ECS. O início da faixa de potencial para o experimento foi determinada observando o perfil de corrente da reação de desprendimento de  $\text{O}_2$  (Figura 29) onde ocorre o aumento a corrente em aproximadamente 1,5 V vs. ECS. Para determinar o fim da faixa de potencial para os experimentos, foram observados os resultados de eficiência do processo, a redução da eficiência em comparação à eficiência do potencial anterior. Para os experimentos utilizando o metano foi determinada a pressão aproximada de 0,08 Bar, valor que evita a formação de bolhas na superfície do eletrodo. O acúmulo excessivo de bolhas na superfície do eletrodo poderia causar a diminuição da superfície ativa do EDG. Para a análise das amostras eletrolisadas foi inserida uma amostra de padrão de metanol, principal produto esperado, no GC-MS e o espectro de massa é apresentado na Figura 31.

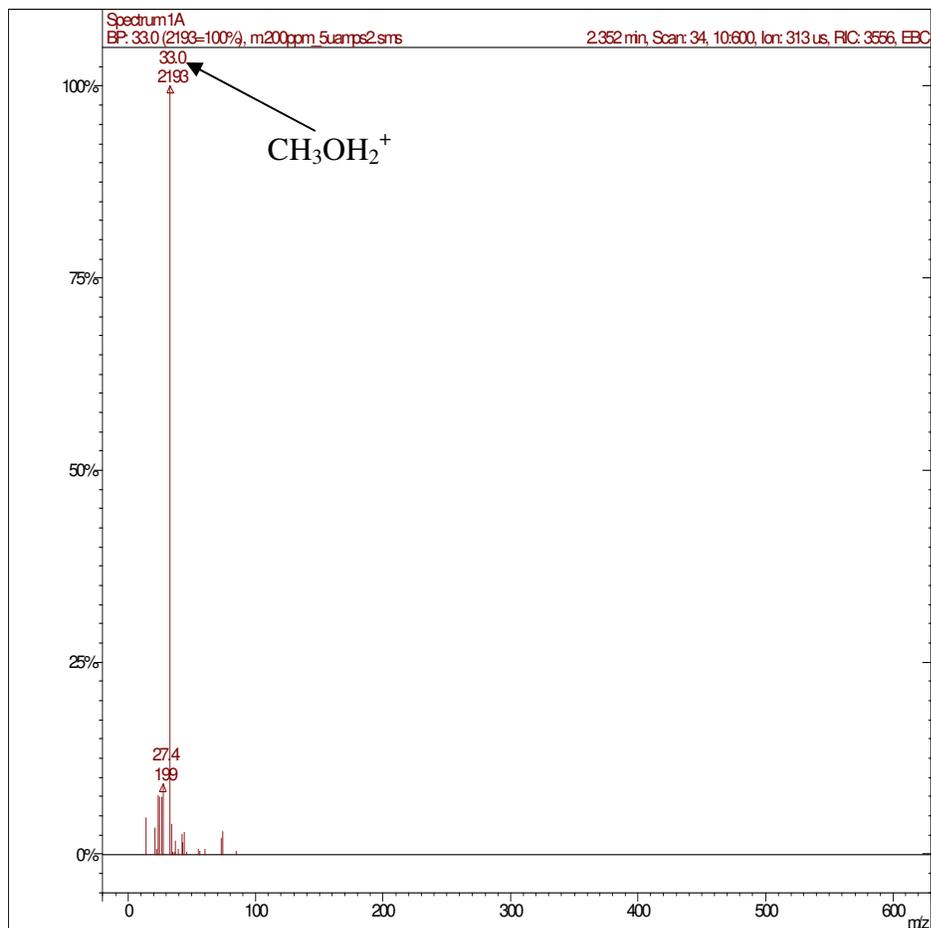


Figura 31 – Espectro de massa da amostra de metanol padrão

Na Figura 31 pode-se observar o espectro de massas da amostra de metanol padrão, com a presença da massa 33  $m/z$  referente a molécula do metanol protonada, fenômeno característico de algumas moléculas no *iontrap* do espectrômetro de massa.

Durante os experimentos a potencial constante, a concentração de metanol, resultante da oxidação do metano, aumentou com o potencial aplicado, conforme pode ser observado na Figura 32. No potencial de 2,2V vs. ECS, a concentração atingiu 148  $\text{mg L}^{-1}$ .

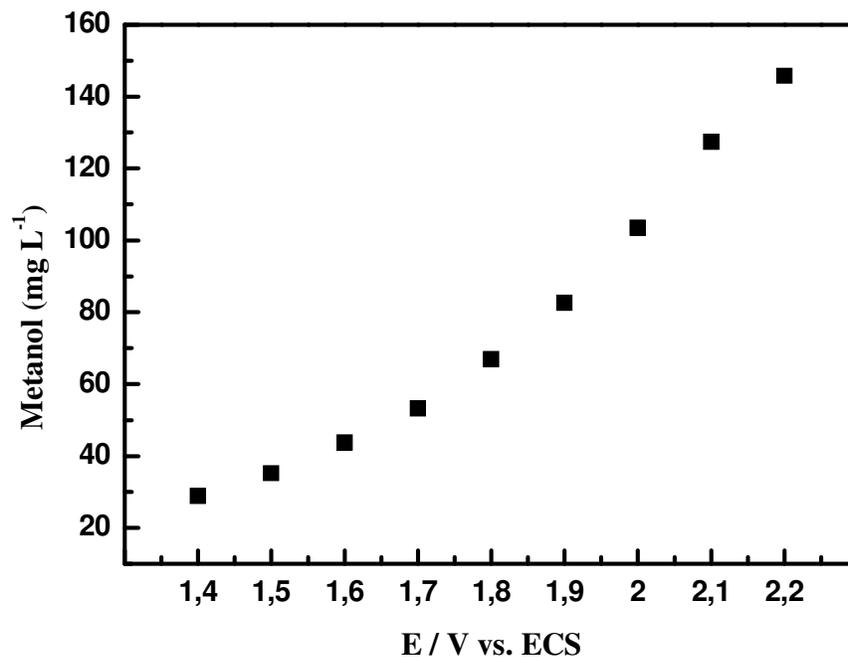


Figura 32 – Variação da concentração do metanol em função do potencial aplicado. Faixa de potencial de 1,4 V a 2,2 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

As amostras foram então inseridas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa, e na Figura 33 pode-se observar o espectro de massa da amostra obtida no experimento a 2,1 V vs. ECS.

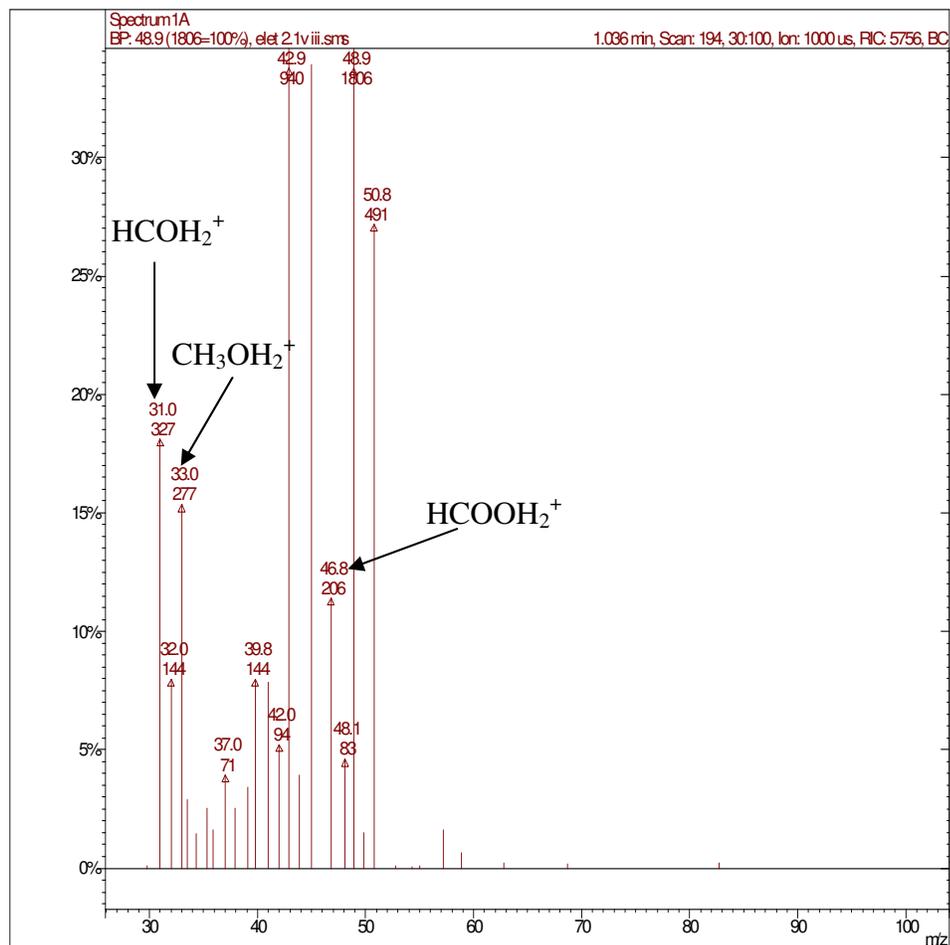


Figura 33 – Espectro de massa da amostragem final do experimento a 2,1 V vs. ECS

Analisando a Figura 33, observam-se determinadas massas possivelmente originadas da reação de oxidação do metano no EDG de óxidos: 31  $m/z$ , referente ao formaldeído protonado; 33  $m/z$ , referente ao metanol protonado; 46,8  $m/z$ , referente ao ácido fórmico protonado. Observa-se ainda, outras massas no espectro de massa, provavelmente fragmentos da ionização no filamento do espectrômetro de massas. Com relação aos valores das massas expressas no espectro de massas, alguns valores não são exatos, como 46,8  $m/z$  do ácido fórmico protonado. Essa variação é esperada e determinada na calibração do CG-MS e, por isso, para efeito de análise dos resultados, o valor de massa/carga do ácido fórmico protonado considerado e calibrado foi 47  $m/z$ .

Uma vez quantificado o metanol resultante da oxidação do metano, é necessário determinar a eficiência química do processo. Para este cálculo foi necessário determinar a quantidade de gás metano fornecido à reação através da estrutura do eletrodo, usando a equação 13. Com o volume definido, foi utilizada a lei geral dos gases sob condições normais de temperatura e pressão

(CNTP:  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P = 1\text{ atm}$ ) para calcular o número de mols equivalente ao volume de gás calculado.

Com o número de mols de metano definido, foi comparado com o número de mols de metanol formado, e essa comparação determinou a taxa de metanol formado a partir do metano fornecido, cujos resultados são apresentados na Figura 34.

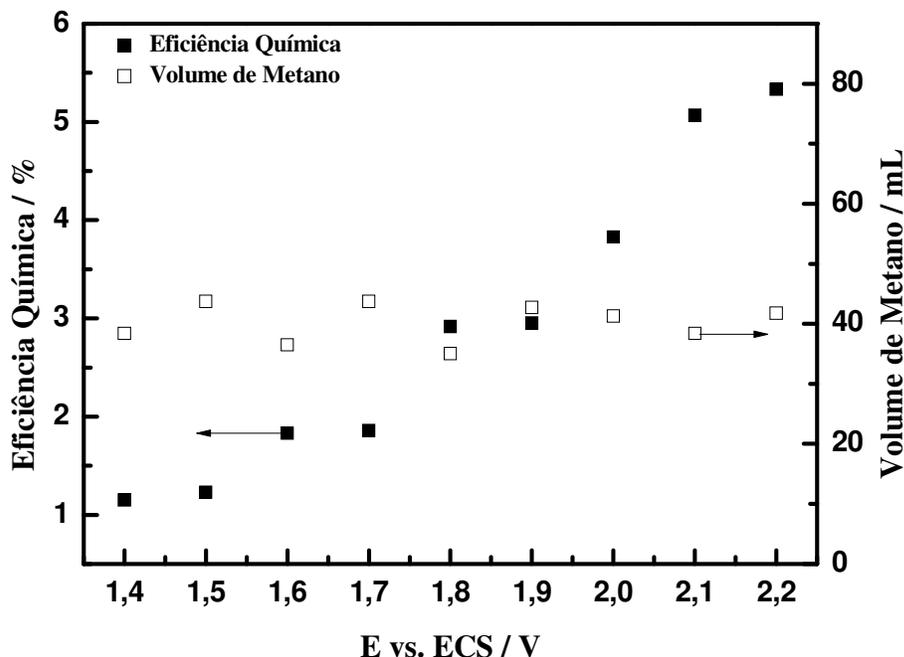
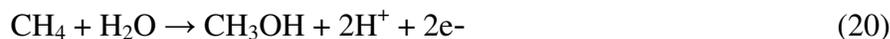


Figura 34 – Variação da eficiência química (%) e o volume de metano fornecido (mL) ambos em relação ao potencial aplicado

Na Figura 34 observa-se a variação dos valores de eficiência química em função do potencial aplicado, com valores são relativamente baixos, alcançando máximo de 5,5 % para o potencial de 2,2 V vs. ECS. Estes baixos valores de eficiência química podem estar associados ao excesso de gás fornecido ao EDG durante o experimento.

Observa-se ainda na Figura 34, que o aumento na eficiência química está associado ao aumento do potencial aplicado. Outro ponto a ser observado nos experimentos de oxidação do gás metano é a eficiência na transferência de carga elétrica para a reação de oxidação do metano formando metanol, considerando que esta reação transfere 2 (Equação 20) elétrons foi calculada a carga elétrica necessária para formar as devidas concentrações de metanol (Figura 32).



A carga elétrica específica do metanol foi comparada com os valores de carga elétrica total do experimento (dados informados pelo programa GPES de gerenciamento do potenciostato) e os resultados são apresentados na Figura 35.

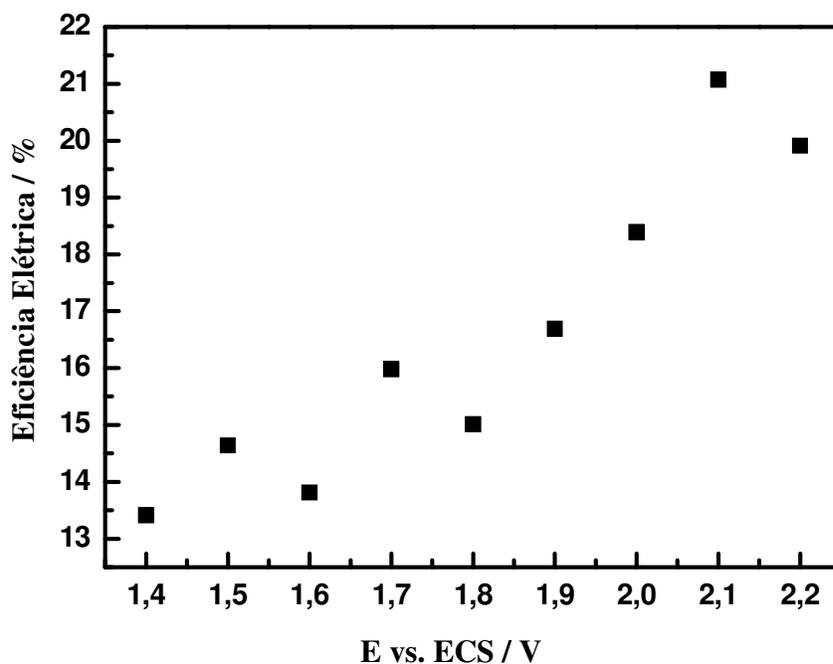


Figura 35 – Variação da Eficiência Elétrica (%) em função do potencial aplicado

Na Figura 35 pode-se observar a variação da eficiência elétrica em função do potencial aplicado, nota-se que a eficiência aumenta com o aumento do potencial aplicado até 2,1 V vs. ECS, no potencial superior, 2,2 V vs. ECS observou-se uma pequena diminuição na eficiência elétrica.

Com relação ao consumo de energia elétrica envolvida na reação de oxidação do metano a metanol, a Figura 36 mostra o consumo energético em função do potencial aplicado.

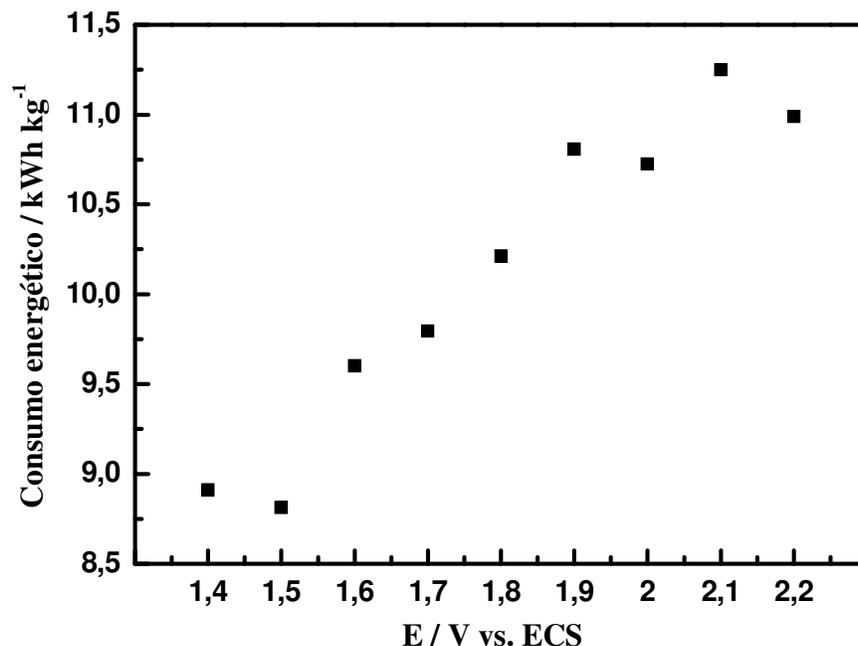


Figura 36 – Variação do Consumo Energético (kWh kg<sup>-1</sup>) em função do potencial aplicado

Pode-se observar na Figura 36 a variação do consumo energético em função do potencial aplicado nos experimentos de oxidação do metano a metanol. Nota-se que o consumo de energia, de uma forma geral, aumenta com o aumento do potencial aplicado, alcançando 11,2 kWh kg<sup>-1</sup> de metanol formado. Com os resultados apresentados, pode-se observar que o eletrodo de difusão gasosa construído com óxido de titânio e rutênio possui a capacidade de oxidar o gás metano formando metanol e outros subprodutos da reação, por isso foi planejado um novo experimento a corrente constante, 8,5 mA cm<sup>-2</sup>, com EDG de óxidos para a oxidação do metano, essa corrente foi escolhida diante da corrente máxima alcançada no experimento a 2,0 V vs. ECS. Os resultados a corrente constante são apresentados na Figura 37.

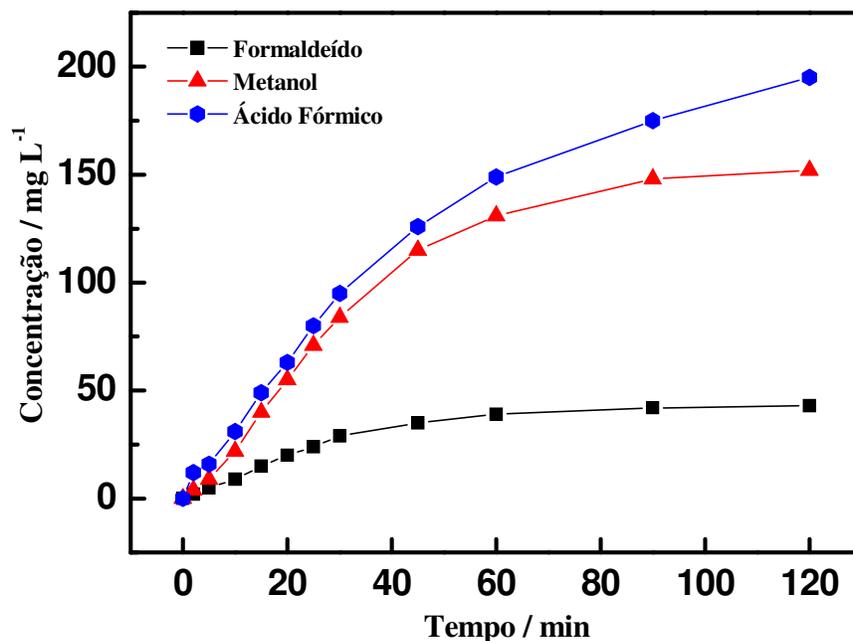


Figura 37 – Variação da concentração do metanol, formaldeído e ácido fórmico a densidade de corrente de  $8,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 37 pode-se observar a variação da concentração do metanol, formaldeído e ácido fórmico em função do tempo de experimento. Nota-se a formação de  $43 \text{ mg L}^{-1}$  de formaldeído,  $152 \text{ mg L}^{-1}$  de metanol e  $195 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido fórmico, ao final de duas horas de experimento à  $8,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Pode-se observar na Figura 37 que o experimento a corrente constante formou maior concentração de ácido fórmico, se comparado com o metanol e formaldeído, essa maior formação do ácido pode estar associada à densidade de corrente aplicada no experimento, promovendo a maior formação do ácido e menor formação do aldeído.

Com os resultados apresentados, o EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  é eficiente na oxidação do gás metano, formando metanol, formaldeído e ácido fórmico. Devido aos resultados obtidos, foram realizados experimentos de oxidação do metano utilizando EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  com diferentes quantidades de óxido de vanádio.

#### 4.4.1 Oxidação do metano utilizando EDG de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$

Em função dos resultados obtidos, decidiu-se adicionar o vanádio (na forma de óxido) no EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ , em diversas concentrações, como estratégia para estudar a influência do óxido de vanádio na formação dos sub-produtos e na eficiência da oxidação do metano.

Nos experimentos com o EDG com vanádio utilizou-se a pressão de aproximadamente 0,04 Bar, com o objetivo de fornecer uma quantidade menor de gás, próxima a quantidade estequiométrica da reação de oxidação do metano.

Outro ponto avaliado foi a faixa de potencial aplicado: nos experimentos com EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  foi utilizada a faixa de 1,4 V a 2,2 V vs. ECS e observou-se que a concentração do metanol aumentou com o aumento do potencial aplicado, assim como a eficiência de corrente. Para se observar a evolução da eficiência de corrente numa faixa mais ampla de potencial, usou-se o intervalo de 1,3 V a 2,3 V vs. ECS.

##### **- EDG com 20% de óxido de vanádio**

Nos experimentos de oxidação do metano utilizando o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,056}$ , optou-se por quantificar todos os produtos identificados no processo de oxidação do metano.

Na Figura 38 pode-se observar a variação da concentração do metanol em função do potencial aplicado durante uma hora de experimento onde nota-se que, com o aumento do potencial aplicado, ocorre o aumento na formação do metanol. No potencial de 1,3 V vs. ECS formou-se  $150 \text{ mg L}^{-1}$  e no potencial de 2,3 V vs. ECS formou-se  $340 \text{ mg L}^{-1}$ .

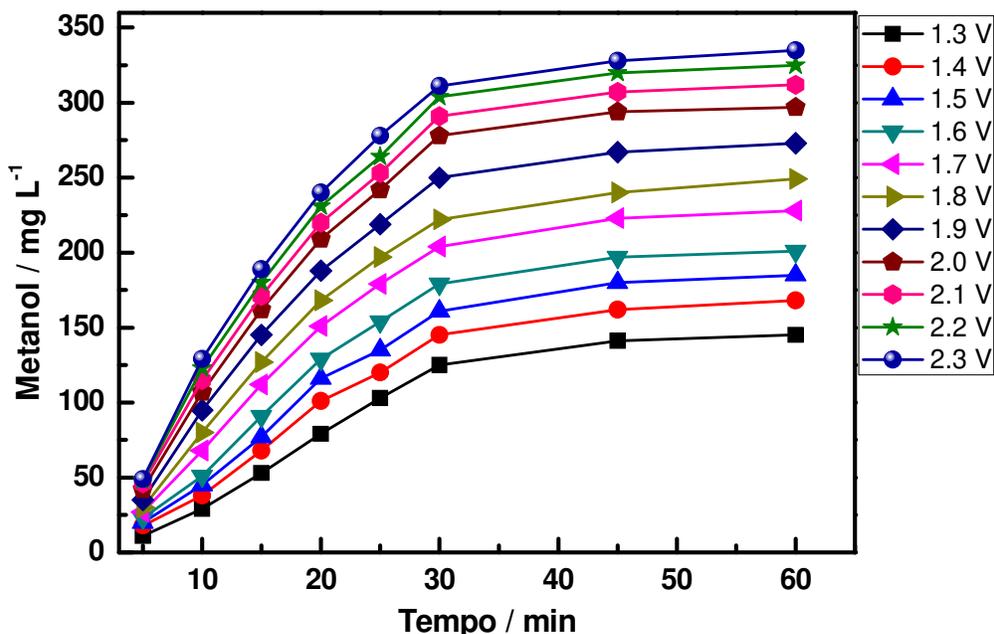


Figura 38 – Variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Pode-se observar ainda na Figura 38 a variação da concentração do metanol durante os experimentos onde nota-se o perfil de estabilização da variação da concentração do metanol em função do tempo. A concentração em todos os experimentos aumenta rapidamente até 30 minutos, seguida de uma estabilização das concentrações nos últimos 30 minutos de experimento. Esse perfil de estabilização pode estar associado com as reações paralelas à reação de formação do metanol, como a formação do formaldeído e do ácido fórmico. Além disso, a oxidação do metanol em tempos maiores de eletrólise pode contribuir para a limitação dos valores de concentração obtidos.

Analisando a Figura 39 pode-se verificar a variação da concentração do formaldeído em função do tempo de experimento onde nota-se que não ocorreu formação deste produto até 1,9 V vs. ECS. Em potenciais mais positivos ocorreu o aumento da concentração do formaldeído com o aumento do potencial aplicado, alcançando concentração máxima em 2,3 V vs. ECS com  $19 \text{ mg L}^{-1}$  de formaldeído.

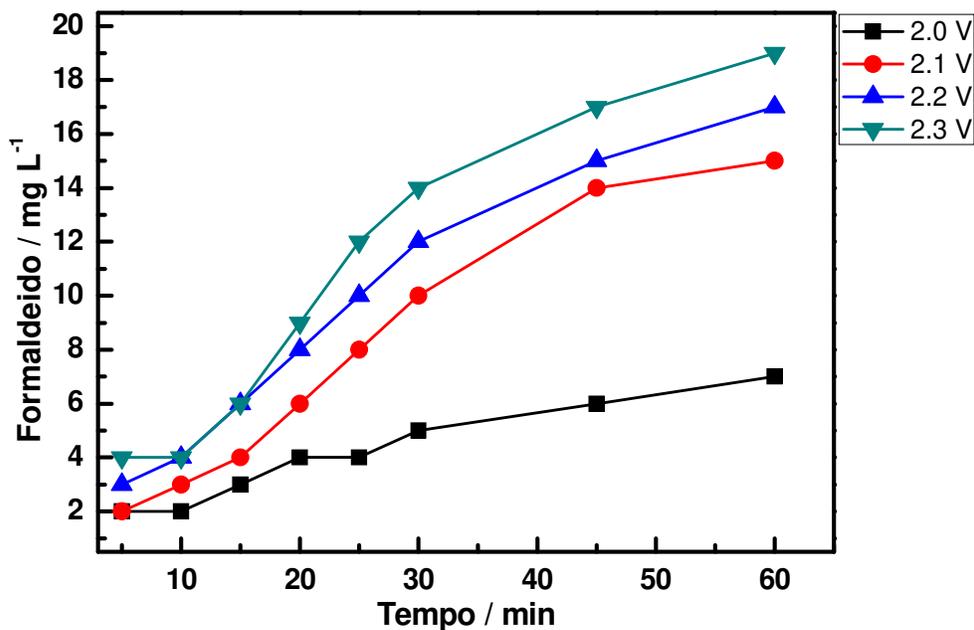


Figura 39 – Variação da concentração do formaldeído em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de vanádio

Observando ainda a Figura 39, nota-se que a variação da concentração do formaldeído também apresenta um perfil de estabilização da concentração a partir de 30 minutos de reação provavelmente em função do processo paralelo de oxidação do composto, conforme observado por BOBROVA e colaboradores, que citam diversas reações possíveis durante a oxidação catalítica do metano (Bobrova *et al*, 2007).

#### - EDG com 10% de óxido de vanádio

Nos experimentos de oxidação do metano utilizando o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,679}(\text{RuO}_2)_{0,292}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,029}$ , optou-se por quantificar todos os produtos identificados no processo de oxidação do metano.

Na Figura 40 pode-se observar a variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento quando se utilizou o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,679}(\text{RuO}_2)_{0,292}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,029}$ , onde nota-se o aumento da concentração final do metanol com o aumento do potencial aplicado, alcançando o valor máximo de  $240 \text{ mg L}^{-1}$  em 2,3 V vs. ECS.

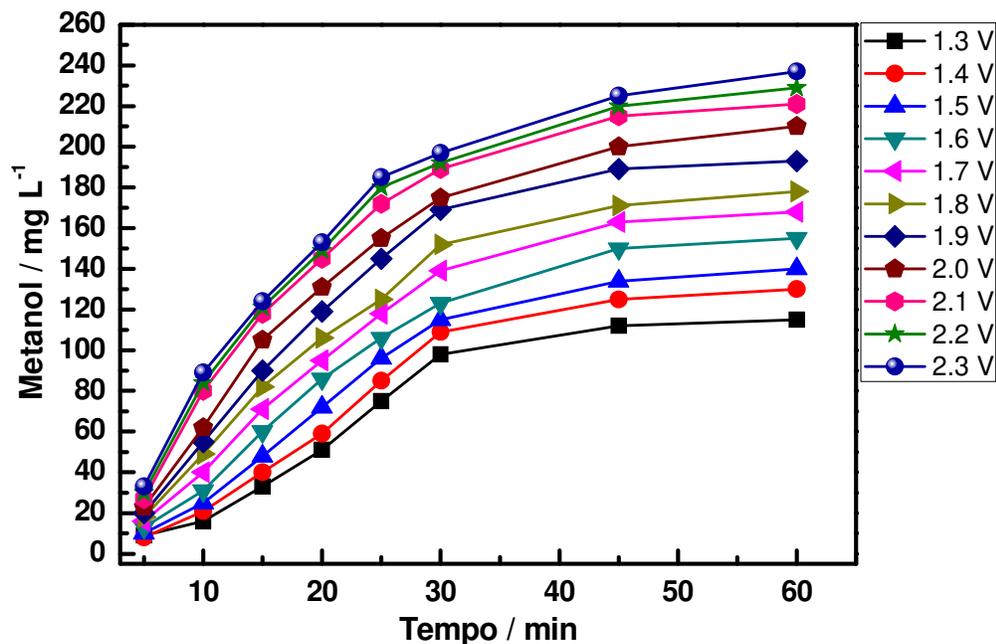


Figura 40 – Variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Observando ainda a Figura 40, nota-se uma tendência de estabilização da variação da concentração de metanol em função do tempo de experimento a partir de 30 minutos. A mesma tendência observada nos experimentos com EDG com 20% de vanádio, essa estabilização pode estar associada com reações paralelas ocorridas no sistema (Bobrova *et al*, 2007).

Na Figura 41 pode-se observar a variação da concentração do formaldeído em função do tempo de experimento, nota-se que a detecção do formaldeído ocorre somente em potenciais superiores a 1,7 V vs. ECS, alcançando o máximo de concentração de  $24 \text{ mg L}^{-1}$  em 2,3 V vs. ECS em 1 hora de experimento.

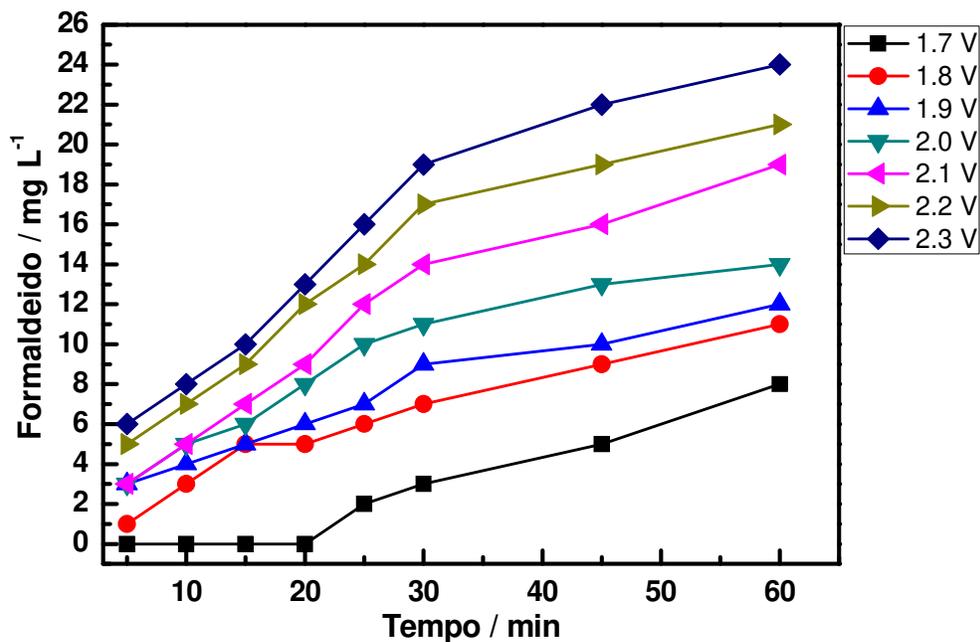


Figura 41 – Variação da concentração do formaldeído em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$

Comparando as Figuras 39 e 41, nota-se que com a diminuição da quantidade de óxido de vanádio, utilizado no EDG, aumentou as concentrações máximas de formaldeído, de 19  $\text{mg L}^{-1}$  com 20% de vanádio para 24  $\text{mg L}^{-1}$  com 10% de vanádio. Outro ponto observado foi a faixa de potencial com detecção de formaldeído, com 20% de vanádio foi detectado o formaldeído a partir de 2,0 V vs. ECS e com 10% de óxido de vanádio foi detectado o formaldeído a partir de 1,7 V vs. ECS.

Outra diferença entre os eletrodos de difusão gasosa com 20% e 10%, foi a detecção do ácido fórmico nos experimentos com EDG catalisado com 10% de vanádio, que não havia aparecido usando o eletrodo com 20%. Os resultados da quantificação do ácido fórmico são apresentados na Figura 42.

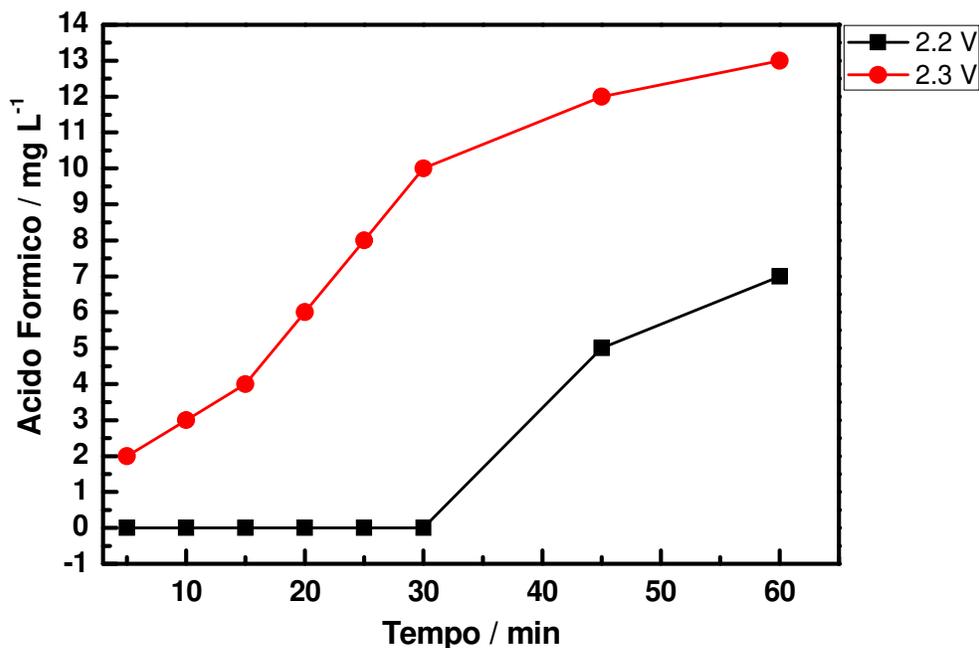


Figura 42 – Variação da concentração do ácido fórmico em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Pode-se observar na Figura 42 a variação da concentração do ácido fórmico em função do tempo de experimento. Nota-se que a detecção do ácido fórmico ocorreu somente nos potenciais de 2,2 V e 2,3 V vs. ECS, sendo que no potencial de 2,2 V o ácido fórmico só foi detectado a partir de 30 minutos de experimento e a concentração máxima foi alcançada, com EDG com 10% de vanádio, no experimento a 2,3 V vs. ECS com 13 mg L<sup>-1</sup>.

Comparando os resultados obtidos com os eletrodos com 20% e 10% de vanádio, pode-se observar que com a redução do óxido de vanádio ocorreu uma diminuição na formação do metanol, porém ocorreu um aumento na formação do formaldeído e a detecção do ácido fórmico no eletrodo com 10% de vanádio. Com a análise dos resultados apresentados planejou-se a utilização de eletrodos de difusão gasosa com 5% de vanádio, com o objetivo de estudar a influência da diminuição do óxido na formação dos produtos de oxidação do metano.

### - EDG com 5% de óxido de vanádio

Nos experimentos de oxidação do metano utilizando do EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,689}(\text{RuO}_2)_{0,296}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,015}$ , foram detectados o metanol, formaldeído e o ácido fórmico, os resultados são apresentados a seguir.

Os resultados com EDG catalisado com 5% de vanádio indicaram que a geração do metanol foi ainda menor se comparado aos experimentos catalisados com 20% e 10% de óxido de vanádio, no maior potencial aplicado (2,3 V vs. ECS) se alcançou  $200 \text{ mg L}^{-1}$  e no menor potencial aplicado  $90 \text{ mg L}^{-1}$ .

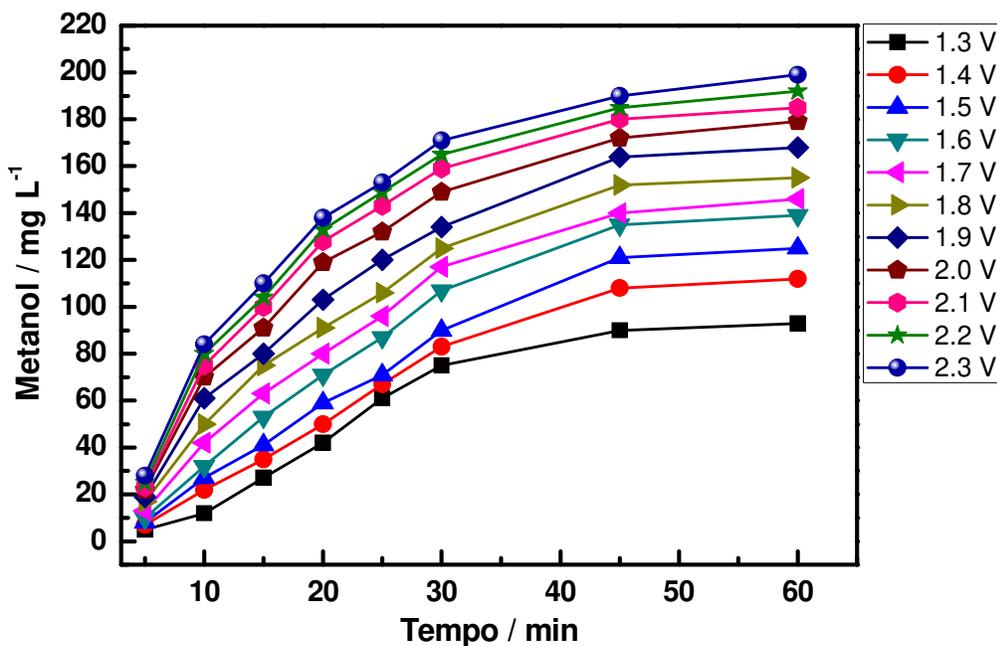


Figura 43 – Variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 43, nota-se a mesma tendência de estabilização na variação da concentração de metanol em função do tempo de experimento a partir de 30 minutos, observada nos EDG com 20% e 10% de vanádio, a exemplo dos experimentos anteriores essa estabilização pode estar associada com reações paralelas ocorridas no sistema. Comparando ainda os resultados dos eletrodos com 20% e 10% de vanádio, nota-se que a diminuição do óxido de vanádio influenciou também a formação do formaldeído, como pode ser observado na Figura 44.

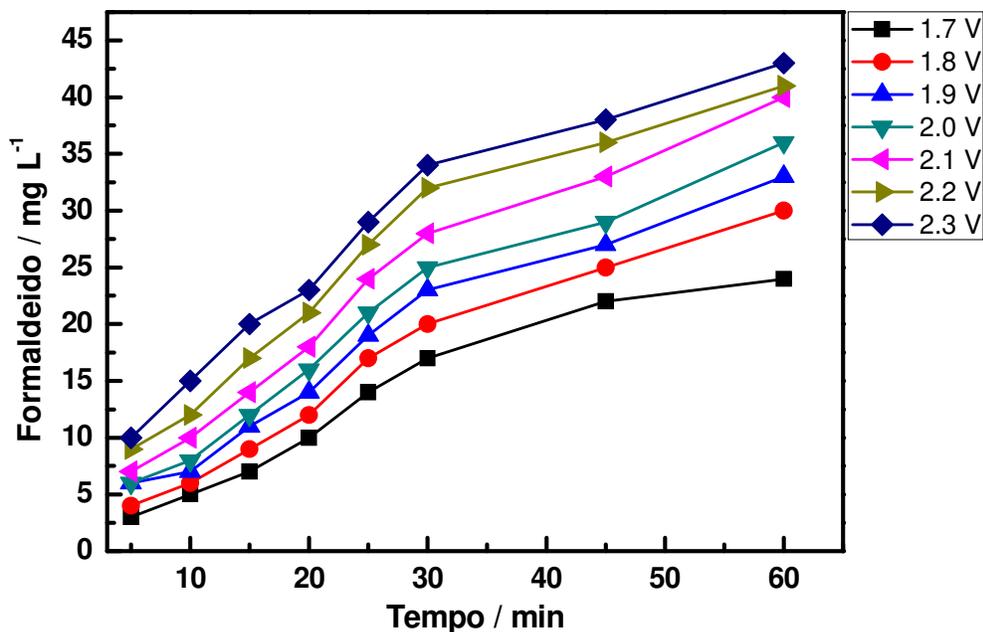


Figura 44 – Variação da concentração do formaldeído em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$

Observando a Figura 44 nota-se que com o aumento do potencial aplicado ocorreu um aumento nas concentrações finais em cada experimento, alcançando o máximo de 43  $\text{mg L}^{-1}$  de formaldeído em 1 hora de experimento. A exemplo dos resultados dos EDG com 20% e 10% de vanádio, o perfil de formação do formaldeído não apresentou uma tendência clara de estabilização, como observado em todos os resultados do metanol.

Analisando os resultados da formação do formaldeído apresentados na Figura 44, nota-se que com a diminuição da porcentagem do catalisador ocorreu um aumento nas concentrações finais de formaldeído, porém na mesma faixa de potencial, 1,7 V a 2,3 V vs. ECS, se comparado com o EDG catalisado com 10% de óxido de vanádio. Foi observado também, com a diminuição do vanádio, a detecção do ácido fórmico, como pode-se observar na Figura 45.

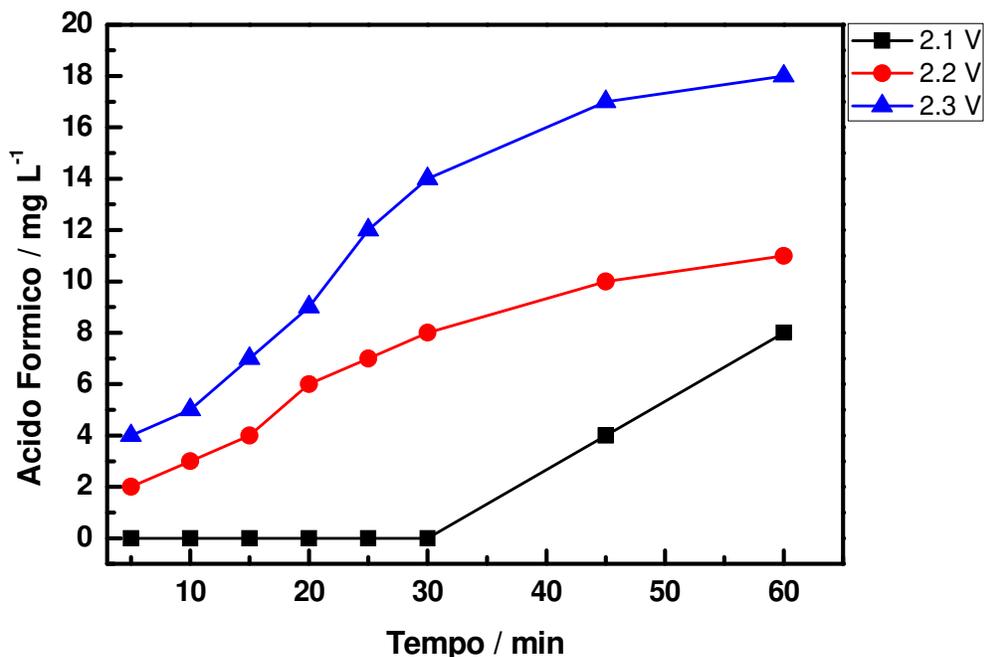


Figura 45 – Variação da concentração do ácido fórmico em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Pode-se observar na Figura 45 a variação da concentração do ácido fórmico em função do tempo de experimento, nota-se que a concentração do ácido aumenta com o aumento do potencial aplicado, alcançando 18 mg L<sup>-1</sup> de ácido fórmico no potencial aplicado de 2,3 V vs. ECS em 1 hora de experimento.

Nas Figuras 42 e 45, nota-se que o início da detecção do ácido fórmico ocorre a partir de 30 minutos, tanto no EDG com 10% de vanádio quanto no EDG com 5% de catalisador. Observa-se ainda que o ácido fórmico foi detectado somente nos potenciais 2,1V, 2,2V e 2,3V vs. ECS, diferente do EDG com 10% de vanádio com detecção em 2,2 V e 2,3 V vs. ECS e do EDG com 20% de vanádio, onde o ácido fórmico não foi detectado em nenhum potencial.

A análise dos resultados da oxidação do metano utilizando EDG, com 20%, 10% e 5% de óxido de vanádio, mostrou a formação de metanol, formaldeído e ácido fórmico. As Figuras 46 a 48 apresentam a variação dos produtos da oxidação do metano no potencial 2,2 V vs. ECS.

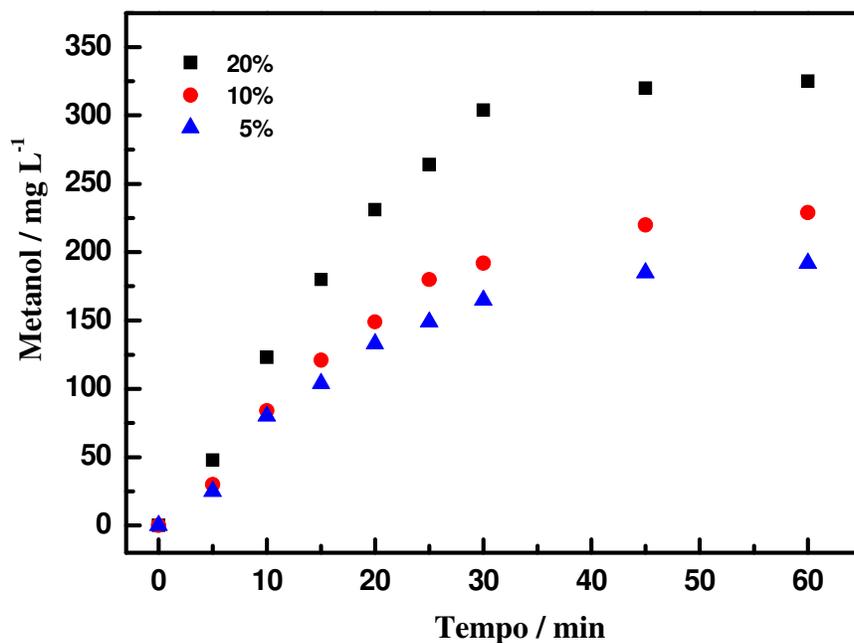


Figura 46 – Variação da concentração do metanol em função do tempo de experimento no potencial de 2,2 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

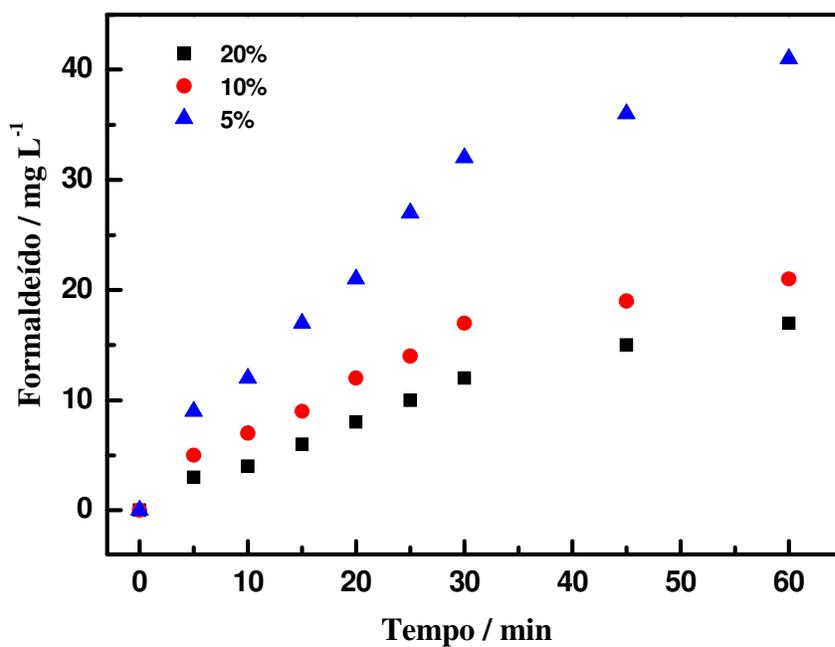


Figura 47 – Variação da concentração do formaldeído em função do tempo de experimento no potencial de 2,2 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

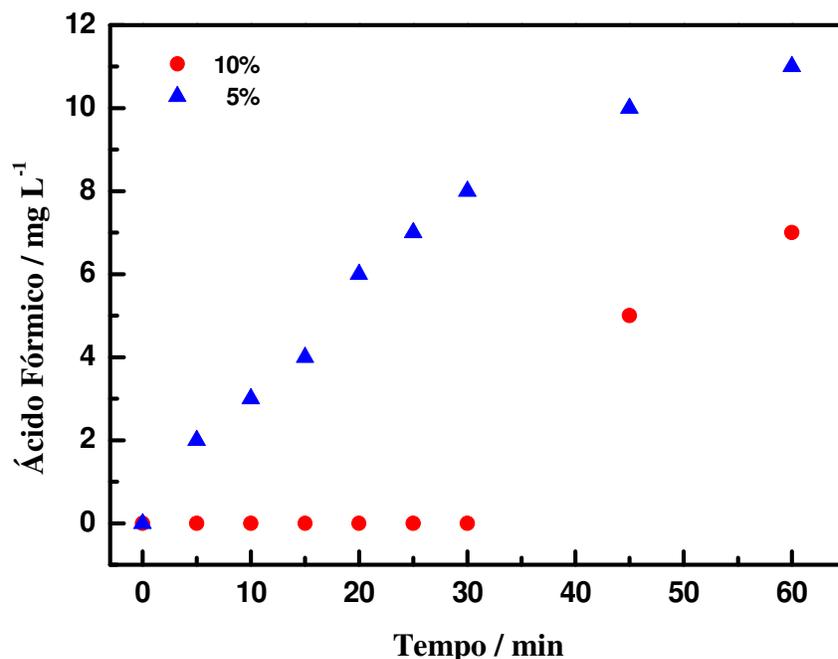


Figura 48 – Variação da concentração do ácido fórmico em função do tempo de experimento no potencial de 2,2 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Com relação à formação de metanol, o melhor eletrodo foi com 20% de vanádio, alcançando, conforme Figura 46, 325 mg L<sup>-1</sup> no potencial de 2,2 V vs. ECS. Com relação à formação do formaldeído e do ácido fórmico, o EDG com melhor resultados foi com 5% de vanádio, alcançando 43 mg L<sup>-1</sup> de formaldeído, Figura 47 e 18 mg L<sup>-1</sup> de ácido fórmico, Figura 48, ambos em 2,2 V vs. ECS.

Observando a Figura 46, nota-se que o aumento da quantidade do óxido de vanádio promoveu um aumento na formação do metanol, porém esse mesmo aumento na quantidade promoveu uma diminuição nas concentrações do formaldeído e ácido fórmico, conforme as Figuras 47 e 48 respectivamente. Essas variações nas concentrações do metanol, formaldeído e ácido fórmico podem estar associadas à variação na quantidade do óxido de vanádio, promovendo a formação do metanol em detrimento à formação do formaldeído e ácido fórmico.

Os resultados apresentados são promissores se comparados com as técnicas e processos descritos na literatura, pois o EDG com 20% de óxido de vanádio obteve resultados superiores, 10,4 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de metanol, se comparado com os resultados descritos na literatura utilizando diferentes técnicas. KHOKHAR e colaboradores alcançaram 2,7 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de metanol e 2,4 x

$10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de formaldeído em 180 minutos de experimento utilizando volume de 100 mL com catálise heterogênea de um complexo de rutênio. Com relação à formação do formaldeído, os autores alcançaram melhores resultados, pois o EDG com 1% de óxido de vanádio alcançou  $1,4 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de formaldeído (Khokhar *et al*, 2009). TABATA e OKURA utilizaram o bioprocesso utilizando *M. trichosporium* OB3b e alcançaram aproximadamente  $1,6 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> de metanol em 120 minutos de experimento (Tabata e Okura, 2008). RAZUMOVSKY e colaboradores também utilizaram o bioprocesso, mas com a bactéria *M. sporium* B-2121 e alcançaram  $8,5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de metanol em 180 horas de experimento (Razumovsky *et al*, 2008)

Com relação a formação do ácido fórmico, PARK et al alcançaram  $7,4 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> do ácido em um reator do tipo autoclave com volume de 300 mL catalisado com PdCl<sub>2</sub>, esse resultado é superior ao EDG catalisado com 1% de óxido de vanádio com  $3,9 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (Park *et al*, 2000)

Na comparação dos resultados do EDG com os resultados descritos na literatura, observou-se que os eletrodos de difusão gasosa são eficientes na oxidação do gás metano, porém é necessário quantificar a eficiência química na conversão das moléculas do metano formando metanol e a eficiência da aplicação da carga elétrica na reação de formação do metanol.

O estudo da eficiência química na oxidação do metano e formação do metanol é importante para se estabelecer o mínimo de gás que deve ser fornecido ao EDG durante o experimento, para que se possa diminuir ao máximo o consumo desse reagente durante do processo de síntese. Os resultados de eficiência dos EDG com diferentes quantidades de catalisador são apresentados na Figura 49.

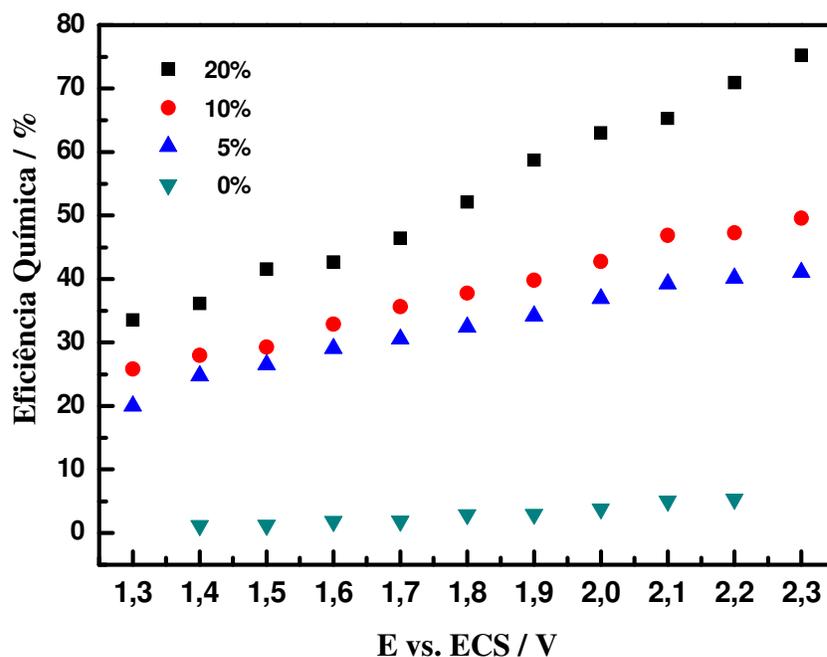


Figura 49 – Variação da eficiência química na formação do metanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com e sem óxido de vanádio

Na figura 49 são apresentados os resultados do EDG com 20%, 10% e 5% de vanádio, pode-se observar que a eficiência química aumenta com o aumento do potencial aplicado, sendo a menor eficiência de 35% no potencial de 1,3V vs. ECS e a maior eficiência de 75% no potencial de 2,3V vs. ECS, para o EDG com 20% de vanádio. Nos experimentos com EDG com 10% de vanádio, observou-se que com a diminuição da concentração do óxido de vanádio ocorreu a diminuição da eficiência química na conversão do metano à metanol, alcançando máximo de 50% no potencial de 2,3 V vs. ECS. Com relação aos experimentos com EDG com 5% de vanádio, observou-se uma nova diminuição dos valores de eficiência, alcançando máximo de 42% em 2,3 V vs. ECS. Os eletrodos com óxido de vanádio obtiveram melhores resultados se comparado com o EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ , onde o melhor potencial, 2,2 V vs. ECS alcançou 5,5% de eficiência química para a reação de formação do metanol.

Pode-se observar na Figura 49 o aumento da eficiência química com o aumento na concentração do vanádio no EDG, porém esse aumento pode estar associado com a melhora no processo de oxidação do metano e não tem relação direta com o volume de gás fornecido ao EDG durante os experimentos, pois os volumes de gás metano utilizados durante os experimentos

variaram próximo a  $7,5 \pm 0,4$  mL em 1 hora de experimento, enquanto os valores de eficiência aumentam com o aumento do potencial aplicado e com o aumento do óxido de vanádio.

Os valores de eficiência química apresentados podem ser considerados promissores se comparados com as técnicas e processos descritos na literatura. FOULDS e GRAY estudaram a oxidação do metano em fase gasosa homogênea, os autores alcançaram o máximo de 2% de eficiência na conversão do metano para metanol com temperatura reacional de 420°C em um reator de fluxo tubular (Foulds e Gray, 1995). RAJA e RATNASAMY também estudaram a conversão do metano para metanol em reator do tipo autoclave, alcançando aproximadamente 5% de eficiência na formação do metanol e 2% na formação do formaldeído no mesmo experimento (Raja e Ratnasamy, 1997). AOKI e colaboradores utilizaram um reator de fluxo para estudar a conversão direta do metano para metanol, os melhores resultados mostraram uma eficiência de 13% na formação do metanol (Aoki *et al*, 1998). ZHANG e colaboradores estudaram a conversão do metano em metanol e formaldeído e demonstraram que o reator de quartzo formou metanol e formaldeído com um eficiência de aproximadamente 4,7% para os dois produtos (Zhang *et al*, 2002)

Em comparação com os resultados apresentados, a eficiência química apresentada pelos eletrodos com  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  está próxima aos valores descritos na literatura, porém quando se utilizou o óxido de vanádio, os valores apresentados foram muito superiores aos descritos na literatura, mostrando a melhora na eficiência quando se associa os eletrodos de difusão gasosa com o óxido de vanádio como catalisador.

Com relação aos resultados de eficiência química, quando foi utilizado EDG catalisado, observou-se a mesma tendência da variação da concentração do metanol (Figuras 38, 40 e 43), onde o aumento da quantidade do catalisador aumentou a formação do metanol em todos os potenciais estudados, com isso o aumento do óxido de vanádio promoveu um aumento da eficiência química. O aumento da formação do metanol com o aumento da quantidade do vanádio está associado com o aumento da eficiência no processo, pois quanto maior o número de moléculas de metano oxidadas à metanol, maior a concentração final do álcool e maior os valores de eficiência química.

No estudo da oxidação do metano formando metanol utilizando eletrodos de difusão gasosa é importante determinar a quantidade de carga elétrica aplicada exclusivamente na reação

de formação do metanol, para isso foi determinada a eficiência elétrica para a reação de formação do álcool e os resultados são apresentados na Figura 50.

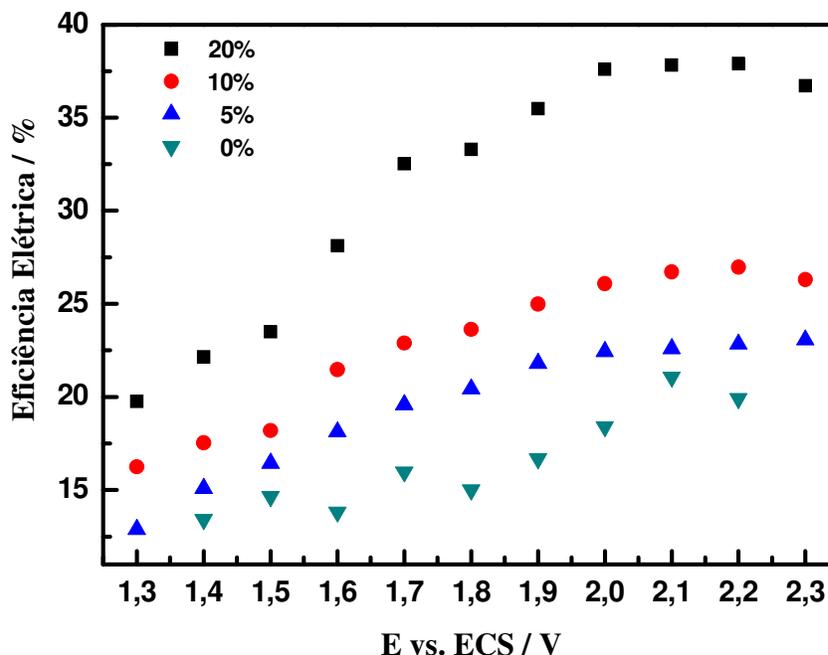


Figura 50 – Variação da eficiência elétrica na formação do metanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com e sem óxido de vanádio

A Figura 50 apresenta os valores de eficiência elétrica em função do potencial aplicado para as três porcentagens de óxido de vanádio estudadas em comparação com o EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ . Os valores de eficiência elétrica são calculados comparando a carga elétrica total do experimento com a carga elétrica teórica necessária para a formação de metanol, considerando 2 elétrons trocados na reação de oxidação

Nota-se que os experimentos com o EDG com 20% de vanádio têm a melhor eficiência elétrica, no potencial em 2,0V vs. ECS com aproximadamente 38% se comparado com o EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ , porém no potencial de 2,3V vs. ECS observa-se uma diminuição na eficiência.

Analisando os resultados dos outros eletrodos (10% e 5% de vanádio) nota-se uma diminuição da eficiência elétrica com a diminuição da quantidade de vanádio no eletrodo, alcançando, nos melhores potenciais, 26% e 22% utilizando os eletrodos com 10% e 5% de vanádio, respectivamente, essa diminuição pode estar associada à menor formação do metanol aplicando os mesmos valores de potencias.

Na formação do metanol pela oxidação do metano é necessário determinar a quantidade de energia consumida pelo sistema na reação de formação do álcool, para isso foi determinado o consumo energético por quilo de metanol formado e os resultados são apresentados na Figura 51.

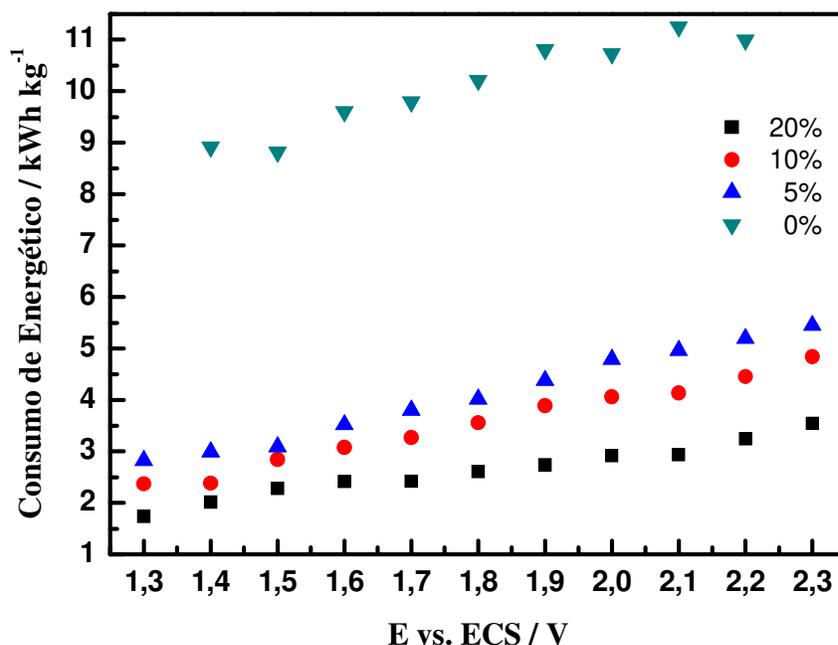


Figura 51– Variação do consumo energético por quilo de metanol formado em função do potencial aplicado utilizando o EDG com e sem óxido de vanádio

Na figura 51 são apresentados os valores referentes ao consumo energético na formação do metanol, nota-se que o aumento na quantidade de óxido de vanádio promove um consumo menor de energia na formação do metanol. Observa-se o consumo de energia para o EDG com 20% de vanádio apresenta o menor valor, alcançando 3,5 kWh kg<sup>-1</sup> de metanol, enquanto os outros eletrodos apresentam valores superiores nos mesmos potenciais aplicados, 4,9 kWh kg<sup>-1</sup> e 5,5 kWh kg<sup>-1</sup> para os eletrodos com 10% e 5% de vanádio, respectivamente. Os valores mais elevados para o consumo de energia para os eletrodos com 5% de vanádio podem estar associados com a menor formação de metanol mesmo fornecendo quantidades aproximadas de energia, ou seja todos os eletrodos foram estudados na mesma faixa de potencial, porém o EDG com 5% de vanádio formou uma quantidade menor de metanol se comparado com os outros eletrodos. Analisando os resultados dos experimentos com EDG com óxido de vanádio, nota-se que a adição do óxido de vanádio promoveu uma diminuição no consumo de energia para a formação do metanol, porém

nos experimentos com EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  foi observado um aumento no consumo de energia para a mesma reação.

#### **4.5 Oxidação do etileno utilizando EDG de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$**

Analogamente aos experimentos de oxidação do metano formando metanol, os estudos da oxidação do gás etileno tem por objetivo se utilizar a característica única dos eletrodos de óxidos metálicos que é a adsorção de espécies atômicas e radicalares, intermediárias da reação de evolução de oxigênio, para isso, é possível modular o sobrepotencial para a reação de evolução de  $\text{O}_2$ , formando preferencialmente óxidos superiores,  $\text{RuO}_3$  (Comninellis, 1997).

Para os experimentos de eletroxidação do etileno foi determinada a faixa de potencial de 1,3 V a 2,3 V vs. ECS. O início da faixa de potencial para o experimento foi determinada observando o perfil de corrente da reação de desprendimento de  $\text{O}_2$  (Figura 29) onde ocorre o aumento da corrente em aproximadamente 1,5 V vs. ECS e foi observado também os resultados dos experimentos de oxidação do metano, que mostraram um aumento na concentração do metanol e na eficiência dos experimentos com o aumento do potencial aplicado. Para determinar o fim da faixa de potencial para os experimentos, foram observados os mesmos parâmetros que os experimentos com metano, ou seja, a redução da eficiência em comparação à eficiência do potencial anterior definiria o potencial limite para os experimentos.

Para os experimentos utilizando o etileno foi determinada a pressão aproximada de 0,04 Bar, esta pressão é necessária para que possa se formar pequenas bolhas na superfície do eletrodo, o acúmulo excessivo de bolhas na superfície do eletrodo poderia causar a diminuição da superfície ativa do EDG. Para a análise das amostras foi inserida uma amostra de padrão de etilenoglicol (principal produto esperado nos experimento) no GC-MS e o espectro de massa é apresentado na Figura 52.

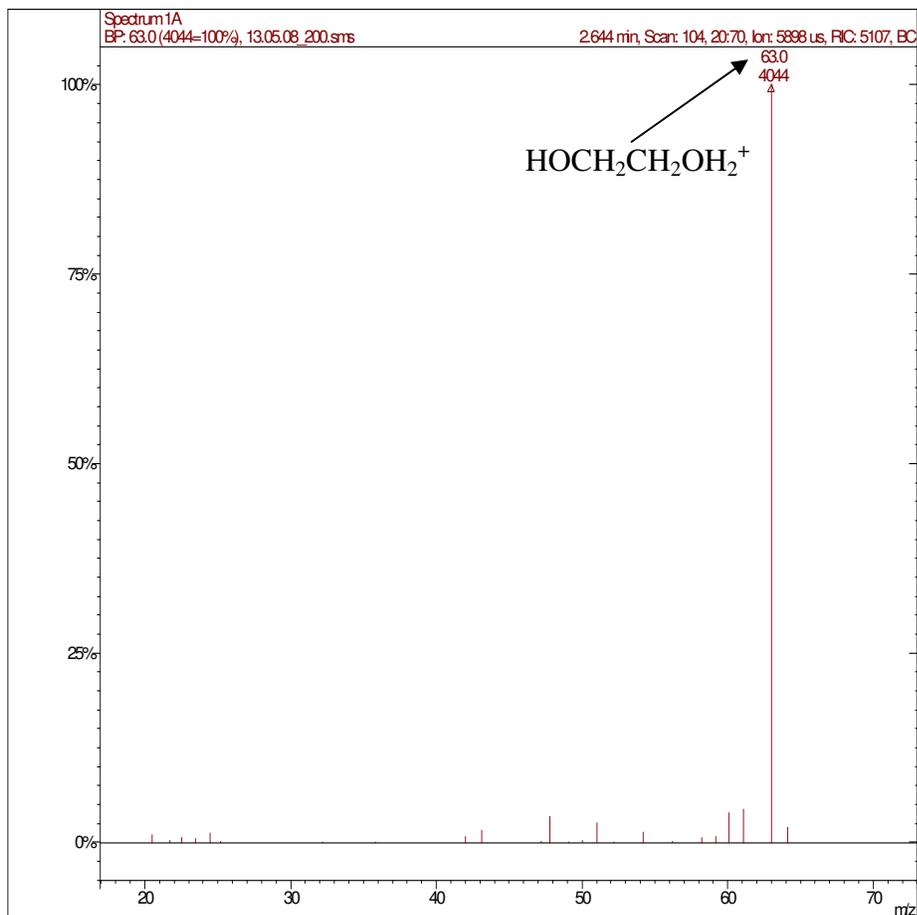


Figura 52 - Espectro de massas da amostra de etilenoglicol padrão

Na Figura 52 pode-se observar o resultado da inserção da amostra de etilenoglicol padrão no GC-MS. Nota-se a massa 63  $m/z$  referente a molécula do etilenoglicol protonada, esse fenômeno é característico de algumas moléculas no *iontrap* do espectrometro de massa.

Na Figura 53 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol em função do potencial aplicado em 1 hora de experimento, nota-se que a menor concentração foi de aproximadamente 12 mg L<sup>-1</sup> no potencial de 1,3 V vs. ECS, com o aumento do potencial aplicado observou-se um aumento na concentração do etilenoglicol, alcançando o valor máximo de aproximadamente 161 mg L<sup>-1</sup> em 2,3 V vs. ECS.

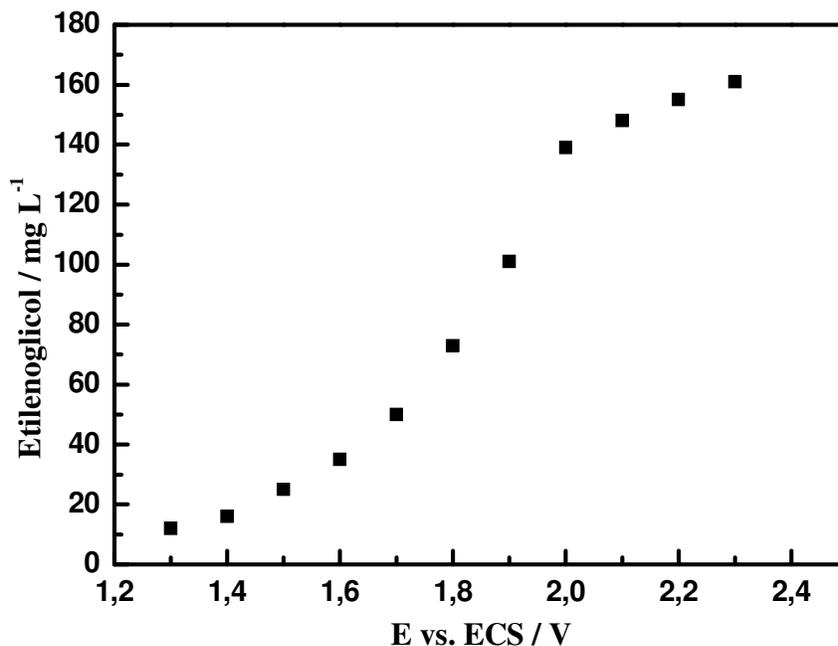


Figura 53 – Variação da Concentração do etilenoglicol em função do potencial aplicado. Faixa de potencial de 1,3 V a 2,3 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Pode-se observar também na Figura 53 um perfil de estabilização da velocidade de formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado, nota-se que até o potencial 2,0 V vs. ECS a variação na formação é maior se comparada com as variações nos potenciais superiores, alcançando 161 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol, a 2,0 V vs. ECS. Essa variação na formação do etilenoglicol em função ao potencial aplicado pode estar associado com a melhor faixa de potencial para a reação de oxidação do etileno a etilenoglicol.

As amostras foram inseridas em um cromatográfico gasoso acoplado a um espectrômetro de massa, na Figura 54 pode-se observar o espectro de massa da amostra do experimento a 2,0 V vs. ECS, nota-se a massa 63 m/z com intensidade de 7808 *counts* referente à molécula do etilenoglicol protonada.

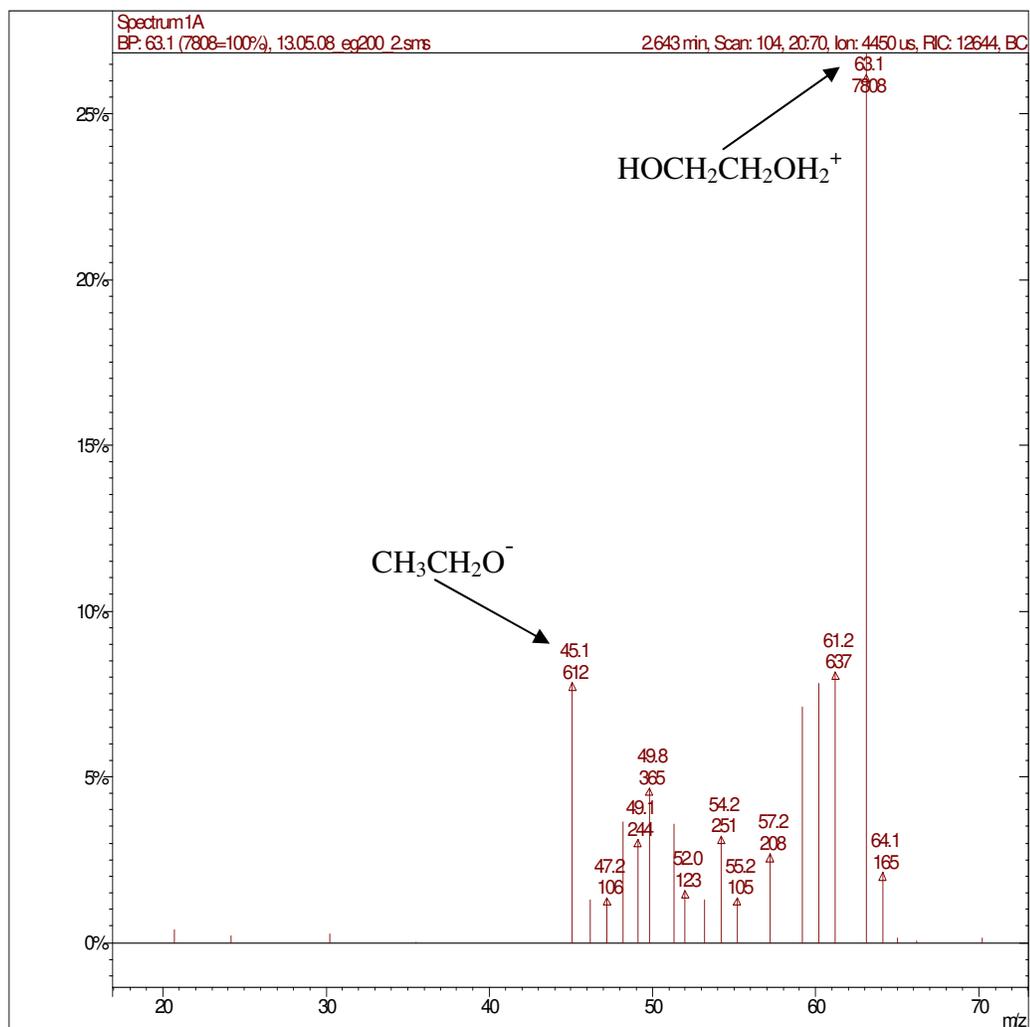


Figura 54 – Espectro de massa da amostragem final do experimento a 2,0 V vs. ECS

Analisando a Figura 54, pode-se observar outra massa, valor 45  $m/z$ , possivelmente associada a molécula do etanol desprotonada. Para a confirmação desta molécula, foi inserida uma amostra de etanol padrão e o espectro de massas correspondente é apresentado na Figura 55.

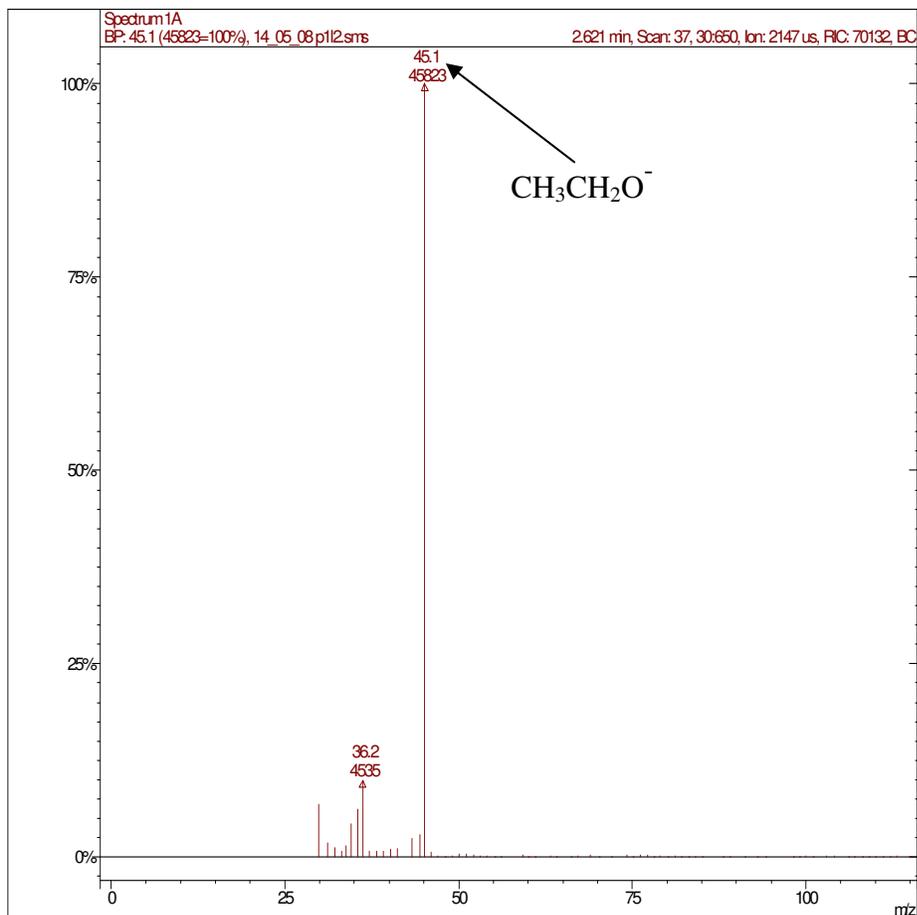


Figura 55 – Espectro de massas da amostra de etanol padrão

Como pode ser observada na Figura 55, a amostra do etanol padrão gerou um íon de massa 45 m/z referente a molécula do etanol desprotonada. A confirmação da estrutura através da técnica de Ms/Ms, sucessíveis fragmentações da estrutura molecular, não pôde ser realizada porque os fragmentos formados teriam massas muito pequenas, o que inviabilizaria a leitura correta dos resultados.

Com a inserção dos padrões de etilenoglicol e etanol (Figuras 52 e 55, respectivamente) não foi confirmada a formação de ácido acético, produto esperado na oxidação do etileno, mas que não foi detectado no processo utilizado EDG de óxidos térmicos.

Na Figura 56 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol e do etanol em função do potencial aplicado em 1 hora de experimento, nota-se que a menor concentração de etanol foi de aproximadamente  $12 \text{ mg L}^{-1}$  no potencial de 1,3 V vs. ECS, com o aumento do

potencial aplicado observou-se um aumento na concentração do etanol, alcançando o valor máximo de aproximadamente 41 mg L<sup>-1</sup> em 1,7 V vs. ECS.

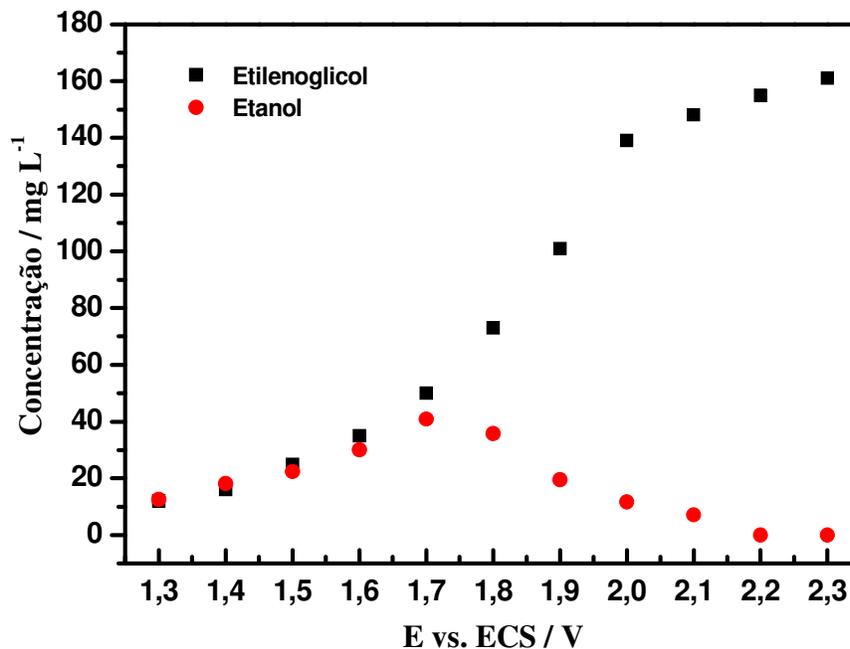


Figura 56 – Variação da Concentração do etilenoglicol e do etanol em função do potencial aplicado. Faixa de potencial de 1,3 V a 2,3 V vs. ECS. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M

Pode-se observar também na Figura 56, que em potenciais superiores a 1,7 V vs. ECS, a concentração do etanol diminui com o aumento do potencial aplicado e nos potenciais 2,2 V e 2,3 V vs. ECS não se observa o íon 45 m/z nas amostras analisadas, indicando que a concentração está próxima a zero ou abaixo do limite de detecção do equipamento, evidenciando a formação preferencial do etilenoglicol frente a formação do etanol. Essa diminuição da concentração do etanol em potenciais superiores a 1,7 V vs. ECS pode estar associada a sua degradação anódica e/ou a continuidade da reação de oxidação na superfície do EDG.

Com a quantificação do etilenoglicol e etanol nas eletrólises com etileno no EDG de óxidos foi necessário determinar a eficiência química na modificação do etileno à etilenoglicol e etanol, para este cálculo foi necessário determinar a quantidade de etileno fornecido à reação através da estrutura do eletrodo, com essa informação pode-se saber a quantidade total de gás fornecido ao sistema em função de uma determinada pressão.

Para o cálculo da vazão do etileno foi utilizada a Equação 14, onde a pressão de gás durante o experimento foi utilizada para calcular o volume equivalente de etileno. Com o volume definido foi utilizada a lei geral dos gases sob condições normais ambientais de temperatura e pressão (CNATP:  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=1\text{ atm}$ ) para calcular o número de mols equivalente ao volume de gás calculado.

Com o número de mols de etileno definido, foi comparado com o número de mols de etilenoglicol formado, essa comparação determinou a taxa de etilenoglicol formado a partir do etileno fornecido, os resultados de eficiência química são apresentados na Figura 57.

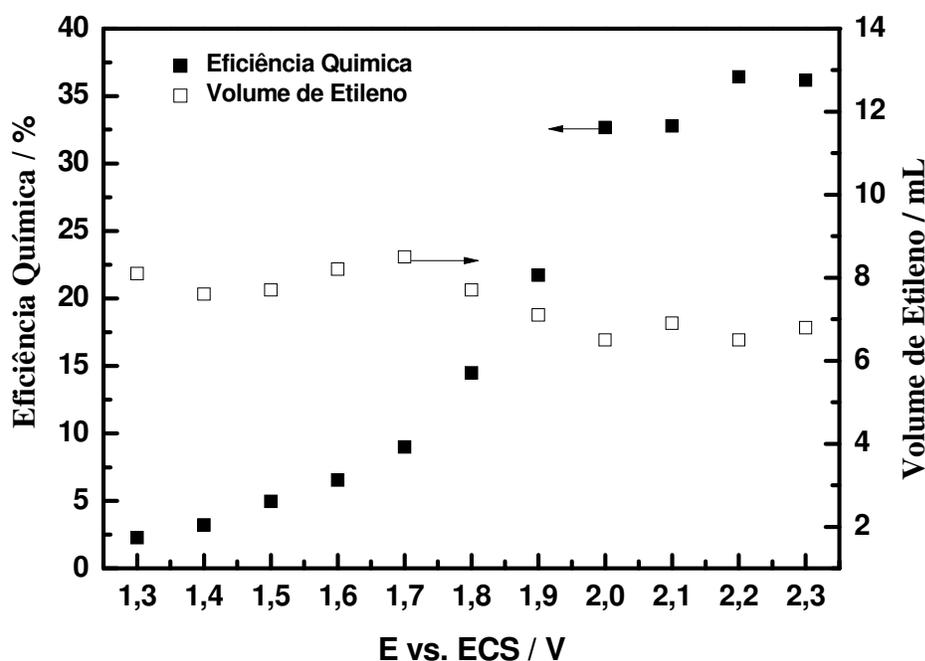


Figura 57 – Variação da eficiência química do etilenoglicol comparado com o volume de etileno (mL) fornecido em função do potencial aplicado

Na Figura 57 observam-se as variações dos valores de eficiência química do etilenoglicol em função do potencial aplicado, nota-se que o valor de eficiência do etilenoglicol alcançou, em 2,2 V vs. ECS, aproximadamente 36 % na conversão etileno em etilenoglicol.

Analisando a Figura 57, nota-se que a partir de 2,2 V vs. ECS a eficiência química do etilenoglicol, ocorre uma pequena diminuição no valor de eficiência no potencial 2,3 V vs. ECS em comparação ao potencial 2,2 V vs. ECS, possivelmente relacionada a pequenas variações no fornecimento de gás (ajuste da pressão do etileno) para esta eletrólise.

Observa-se ainda na Figura 57 que o aumento na eficiência química está associado ao aumento do potencial aplicado e não relacionado à variação do volume do gás durante os experimentos, isso porque o volume de etileno fornecido apresentou pequenas variações entre 7 e 8 mL por hora de experimento, enquanto os valores de eficiência aumentam com o aumento do potencial aplicado, no caso do etilenoglicol.

Outro ponto a ser observado nos experimentos de oxidação do gás etileno é a eficiência na transferência de carga elétrica para a reação de oxidação do etileno formando etilenoglicol, essa carga elétrica foi comparada com os valores de carga elétrica total do experimento (dados informados pelo programa de gerenciamento do potenciostato) e os resultados são apresentados na Figura 58.

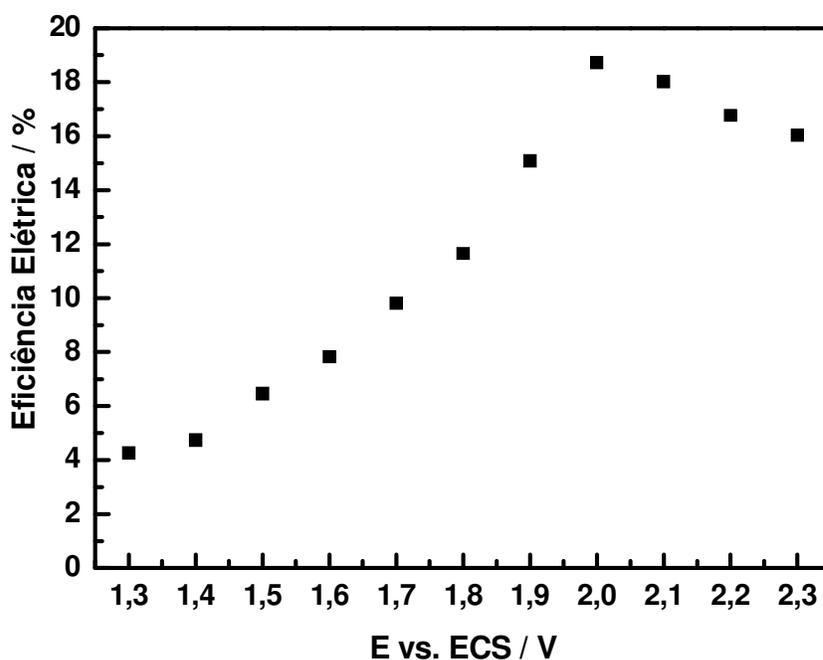


Figura 58 – Variação da Eficiência Elétrica (%) do etilenoglicol em função do potencial aplicado

Na Figura 58 pode-se observar a variação da eficiência elétrica em função do potencial aplicado para o etilenoglicol. Nota-se que a eficiência aumenta com o aumento do potencial aplicado até 2,0 V vs. ECS com 18% para a reação de formação do etilenoglicol. Observando da reação de oxidação do etileno para etilenoglicol, nota-se diminuição na eficiência elétrica, a partir de 2,0 V vs. ECS. Essa diminuição pode estar associada ao melhor potencial de oxidação do etileno mesmo com o aumento da concentração do etilenoglicol até o potencial 2,3 V vs. ECS

(Figura 56), indicando que mesmo aplicando potenciais com valores mais positivos, a reação obteve uma menor eficiência na aplicação da carga elétrica para a reação de formação do etilenoglicol.

Com relação a aplicação da carga elétrica, outro ponto a ser observado é o consumo de energia elétrica envolvida na reação de oxidação do etileno, a Figura 59 mostra o consumo energético em função do potencial aplicado.

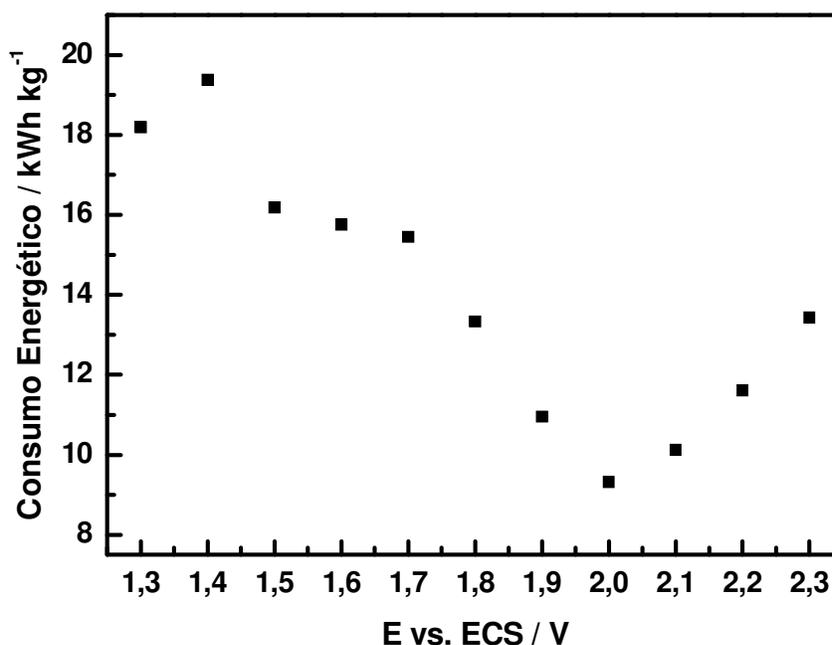


Figura 59 – Variação do Consumo Energético (kWh kg<sup>-1</sup>) do etilenoglicol em função do potencial aplicado

Pode-se observar na Figura 59 a variação do consumo energético em função do potencial aplicado nos experimentos de oxidação do etileno. Nota-se que o consumo de energia diminui com o aumento do potencial aplicado, alcançando o mínimo de aproximadamente 9 kWh kg<sup>-1</sup> de etilenoglicol formado e em potenciais mais positivos observou-se um aumento no consumo de energia, alcançando o máximo de 14 kWh kg<sup>-1</sup> de etilenoglicol em 2,3 V vs. ECS. Nota-se pequenas variações nos valores de energia consumida para a reação de formação do etilenoglicol. Isso pode estar associado a montagem da célula eletroquímica, pois entre cada experimento, a célula eletroquímica era desmontada para limpeza e troca do eletrólito, na montagem da célula

para o próximo experimento não era possível posicionar os eletrodos de forma idêntica ao experimento anterior, interferindo assim na queda ôhmica entre cada experimento.

Observando os resultados das eletrólises com etileno, nota-se um aumento da concentração de etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado, porém nestas eletrólises foram feitas amostragens somente no final do experimento, impossibilitando analisar a variação da concentração do etilenoglicol e etanol durante a eletrólise. Devido a esta impossibilidade foi alterado o plano de amostragem para os experimentos de oxidação do gás etileno. As novas amostragens foram realizadas durante os experimentos a cada 5 minutos nos trinta primeiros minutos e a cada 15 minutos nos últimos trinta minutos, essa alteração tem por objetivo analisar a variação da concentração dos produtos durante todo o experimento.

Analisando os resultados apresentados nas Figuras 56, 57 e 58, nota-se o aumento da concentração do etilenoglicol e da eficiência química e elétrica com o aumento do potencial aplicado, porém nota-se que a eficiência elétrica é inferior se comparado com a eficiência química na geração do etilenoglicol. Para se estudar melhor as variações da eficiência química e elétrica, foram planejados experimentos com corrente constante, utilizando as densidades de correntes de  $0,15 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0,70 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1,50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $5,00 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $10,00 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $20,00 \text{ mA cm}^{-2}$ . Os valores de densidade de corrente foram estabelecidos a partir do valor da corrente limite,  $0,25 \text{ mA}$ , do experimento com maior eficiência elétrica,  $2,0 \text{ V vs. ECS}$ . Esse valor de corrente limite foi convertido para densidade de corrente,  $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$  e para completar a seqüência de experimentos foram estabelecidos os demais valores de densidade de corrente. Os resultados dos experimentos a corrente constante são apresentação da Figura 60.

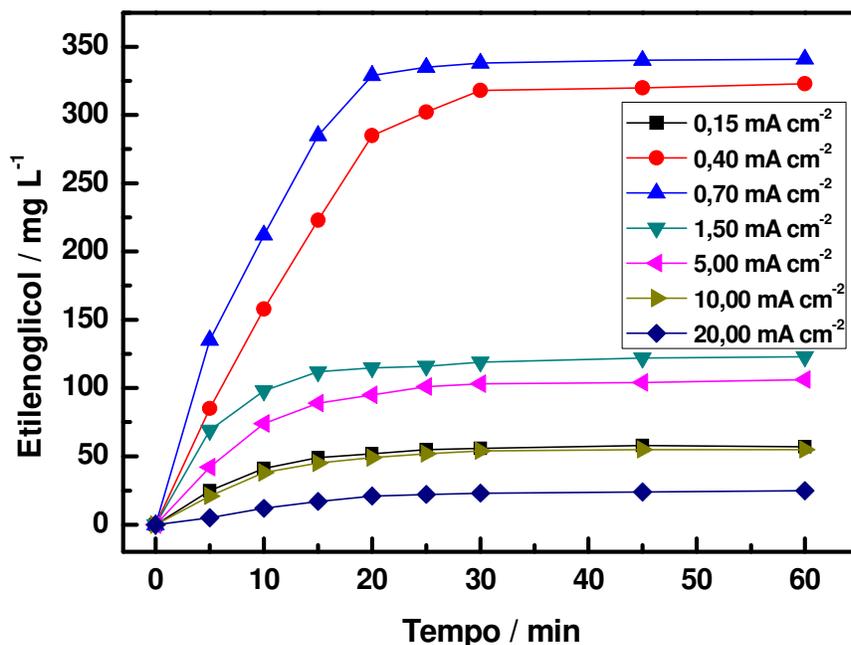


Figura 60 – Variação da Concentração do etilenoglicol em função da densidade de corrente aplicada. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Como pode ser observado na Figura 60, todas as eletrólises obtiveram o mesmo perfil de variação da concentração do etilenoglicol, aumento da concentração do etilenoglicol no início do experimento até 30 minutos seguido de uma estabilização na variação da concentração até o fim dos experimentos.

Nota-se na Figura 60 o aumento da concentração do etilenoglicol com o aumento da densidade de corrente aplicada até 0,7 mA cm<sup>-2</sup>, a partir deste potencial a concentração diminui com o aumento da densidade de corrente aplicada, essa variação pode ser melhor observada na Figura 61.

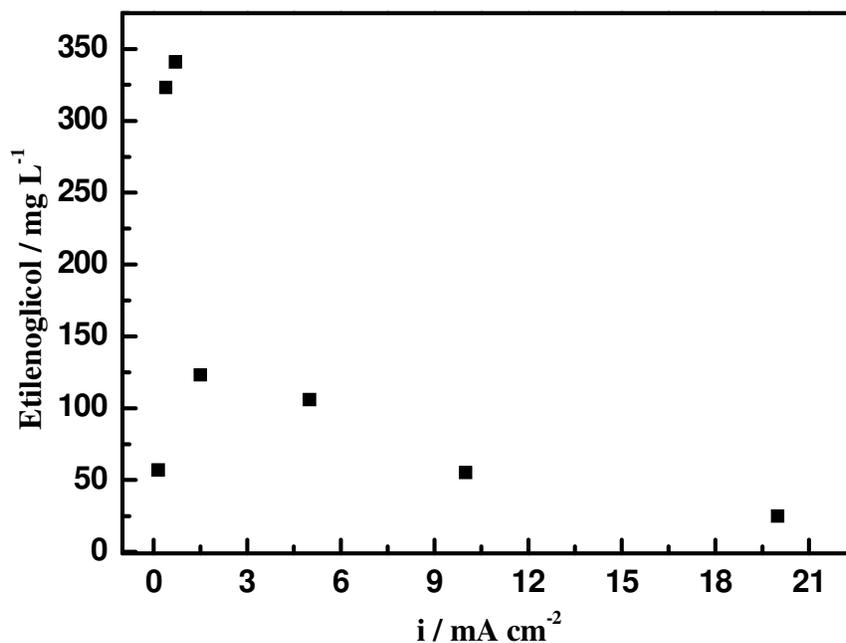


Figura 61 – Variação da concentração final de etilenoglicol em função da densidade de corrente aplicada. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 61 pode-se observar a variação da concentração final do etilenoglicol em função da densidade de corrente aplicada. Nota-se o aumento da concentração final do etilenoglicol com o aumento da corrente aplicada até a corrente de  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $341 \text{ mg L}^{-1}$  de etilenoglicol), nas correntes superiores foi observada a diminuição da concentração do etilenoglicol com o aumento da densidade de corrente aplicada, alcançando o menor valor em  $20,00 \text{ mA cm}^{-2}$  com a concentração de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de etilenoglicol.

Essa diminuição da concentração do etilenoglicol nas correntes acima de  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  pode estar associada ao excesso de densidade de corrente aplicada para a relação volume de gás e área ativa do EDG, assim o excesso de densidade de corrente poderia estar gerando outras reações paralelas a formação do etilenoglicol, como por exemplo a reação de desprendimento de  $\text{O}_2$ . A diminuição da formação do etilenoglicol com o aumento da densidade de corrente também pode ser observada na variação a eficiência química, Figura 62.

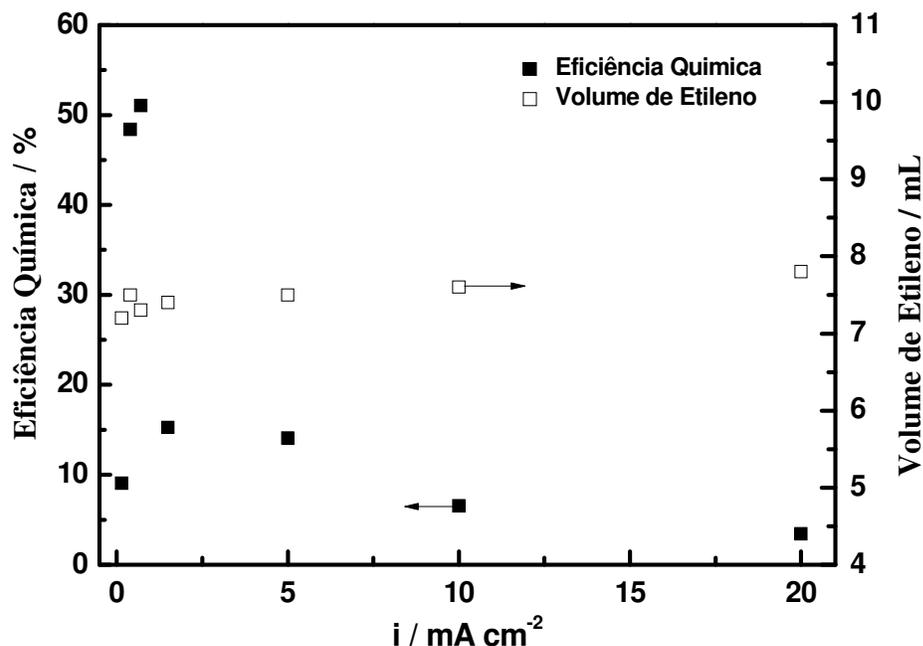


Figura 62 – Variação da eficiência química (%) e o volume de etileno fornecido (mL) ambos em função da densidade de corrente aplicada

Na Figura 62 observa-se a variação dos valores de eficiência química em função do potencial aplicado, nota-se que os valores alcançaram máximo de aproximadamente 51 % para a densidade de corrente de  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ . Observa-se ainda que o aumento na eficiência química está associado ao aumento da densidade de corrente aplicada e não relacionado à variação do volume do gás durante os experimentos, isso porque o volume de etileno fornecido foi de  $7,6 \pm 0,3 \text{ mL}$  por hora de experimento, enquanto os valores de eficiência aumentam com o aumento da densidade de corrente aplicada até  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Outro ponto a ser observado nos experimentos de oxidação do gás etileno é a eficiência na transferência de carga elétrica para a reação de oxidação do etileno formando etilenoglicol, foi calculada a carga elétrica necessária para formar as devidas concentrações finais de etilenoglicol (Figura 60), essa carga elétrica específica do etilenoglicol foi comparada com os valores de carga elétrica total do experimento (dados informados pelo programa de gerenciamento do potenciostato) e os resultados são apresentados na Figura 63.

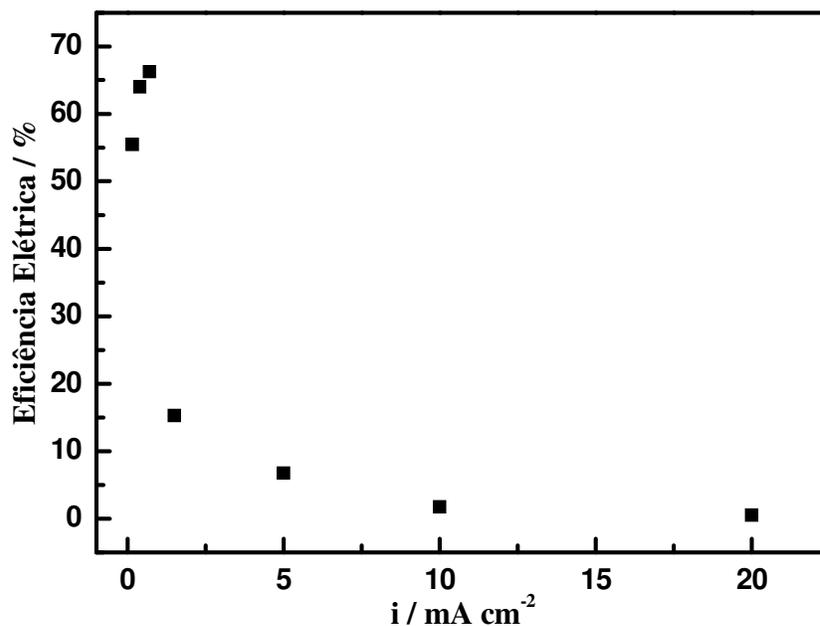


Figura 63 – Variação da Eficiência Elétrica (%) em função da corrente aplicada

Na Figura 63 pode-se observar a variação da eficiência elétrica em função da densidade de corrente aplicada, nota-se que a eficiência aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada até  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  alcançando a eficiência aproximada de 66%, em densidades de corrente superiores observou-se uma diminuição na eficiência elétrica, alcançando o valor mínimo de 0,5% em  $20,00 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Essa diminuição pode estar associada a melhor densidade de corrente de  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  para a oxidação do etileno e em densidades de corrente superiores diminui a formação de etilenoglicol impondo assim uma rápida diminuição da eficiência em densidade de corrente superiores.

Os resultados de eficiência elétrica mostram que a transferência de carga para a reação de oxidação do etileno a etilenoglicol é mais eficiente se comparada com transformação química da molécula do etileno em etilenoglicol, isso pode ser mais um indicativo do excesso de gás passando pelo EDG, mesmo com a transferência de carga em aproximadamente 66 % ( $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a conversão química foi de 51 %, indicando que mesmo aplicando 66% da carga total do experimento, o EDG converteu 51% das moléculas de etileno.

Com relação a aplicação da carga elétrica, outro ponto a ser observado é o consumo de energia elétrica envolvida na reação de oxidação do etileno em etilenoglicol, a Figura 64 mostra o consumo energético em função da densidade de corrente aplicada.

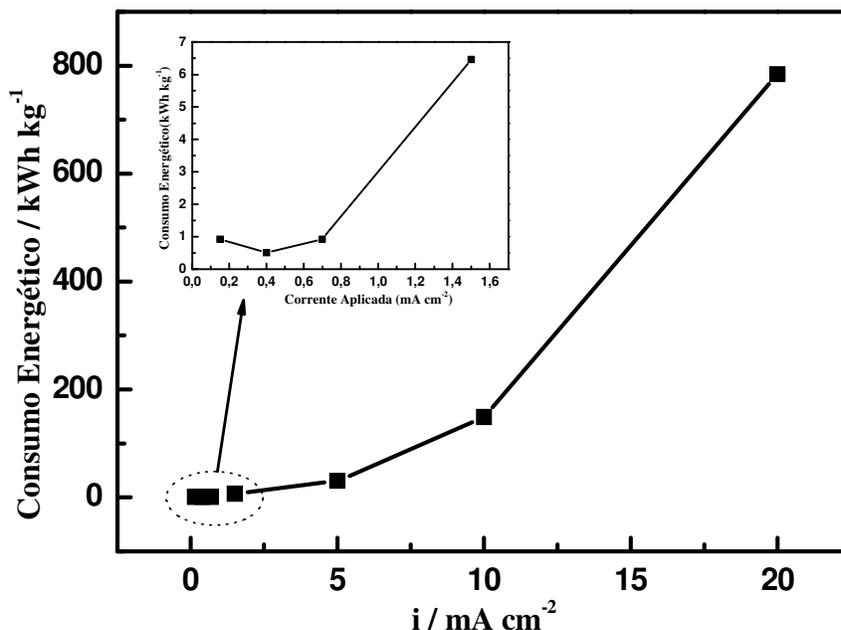


Figura 64 – Variação do Consumo Energético ( $\text{kWh kg}^{-1}$ ) em função da densidade de corrente aplicada

Pode-se observar na Figura 64 a variação do consumo energético em função da densidade de corrente aplicada nos experimentos de oxidação do etileno a etilenoglicol. Nota-se que o consumo de energia, aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada, com uma maior taxa a partir de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  conforme destaque da Figura 64, alcançando valor máximo de aproximadamente  $780 \text{ kWh kg}^{-1}$  de etilenoglicol em  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ . No destaque da Figura 64 pode-se observar a variação do consumo energético até a densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , nota-se que o menor consumo energético foi em  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  com  $0,5 \text{ kWh kg}^{-1}$  seguido das correntes  $0,15 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  ambas com  $0,9 \text{ kWh kg}^{-1}$  de etilenoglicol formado em um hora de experimento.

#### **4.5.1 Oxidação do etileno utilizando EDG de $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ com óxido de vanádio**

A análise dos resultados da oxidação do gás etileno mostrou a capacidade do EDG de  $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$  em formar etilenoglicol e etanol. O processo de oxidação apresentou uma eficiência química de aproximadamente 51% na conversão do etileno para etilenoglicol, com relação à aplicação da carga elétrica na formação do etilenoglicol, a eficiência elétrica alcançou aproximadamente 66% e um consumo energético de  $0,5 \text{ kWh kg}^{-1}$  de etilenoglicol formado.

Com os resultados apresentados, objetivou-se adicionar o vanádio (na forma de óxido) no EDG de  $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$  em determinadas concentrações, para se estudar a interferência da adição do vanádio na formação dos produtos e na eficiência da oxidação do etilenoglicol, os resultados dos experimentos catalisados com vanádio são apresentados a seguir.

##### **- EDG com 20% de óxido de vanádio**

Nos experimentos de oxidação do etilenoglicol utilizando o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,056}$ , foram quantificados o etilenoglicol e o etanol seguindo as curvas de calibração das Figuras 50 e 54, respectivamente. Os resultados da oxidação do etileno catalisada com 20% de óxido de vanádio são apresentados nas Figuras 65 e 66.

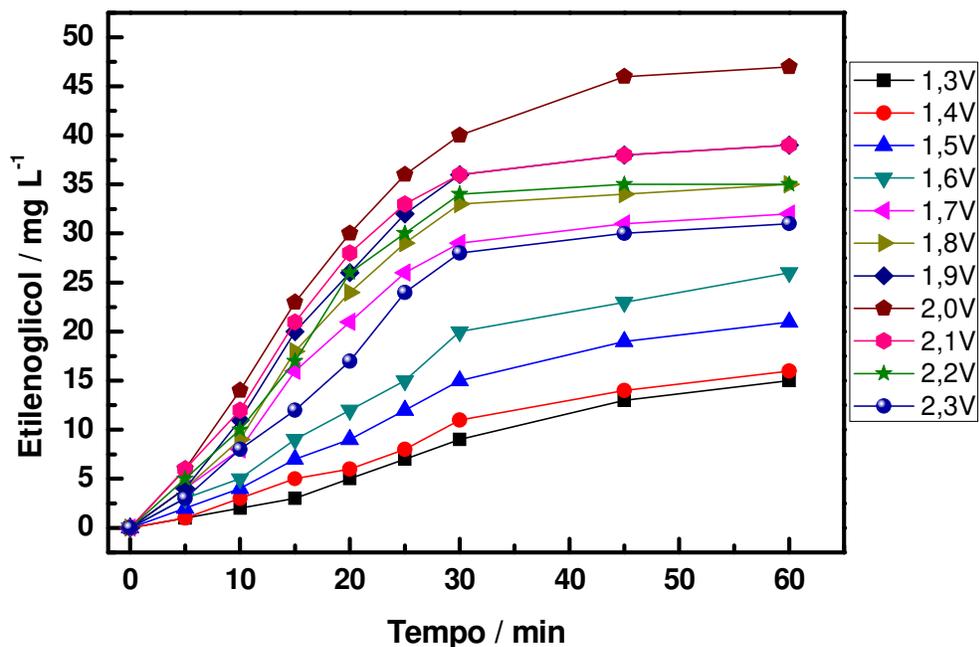


Figura 65 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$

Na Figura 65 observa-se a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na concentração final do etilenoglicol até o potencial de 2,0 V vs. ECS, alcançando 47  $\text{mg L}^{-1}$  e em potenciais mais positivos observou-se uma diminuição da concentração final do etilenoglicol alcançando 31  $\text{mg L}^{-1}$  em 2,3 V vs. ECS. Nota-se ainda na Figura 65 que ocorre um aumento rápido do etilenoglicol até aproximadamente 30 minutos de experimento, após esse período ocorre um perfil de estabilização da concentração em função do tempo de experimento. Em conjunto ao etilenoglicol, foi quantificado também o etanol e os resultados são apresentados na Figura 66.

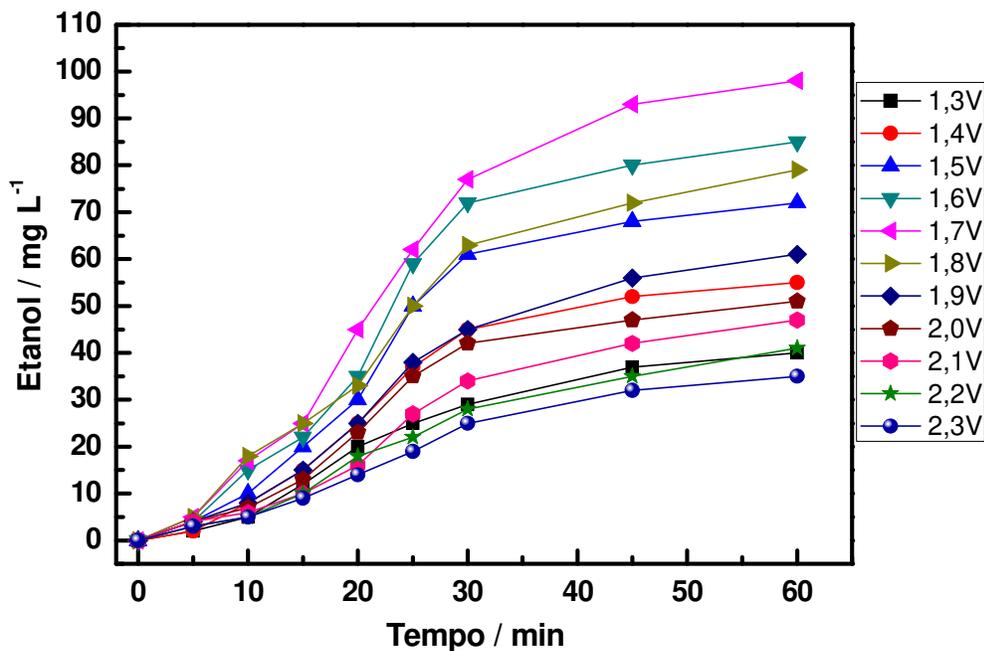


Figura 66 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$

Observa-se na Figura 66 a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento. Nota-se que as concentrações do álcool mudam rapidamente nos trinta primeiros minutos de experimento, apresentando um perfil de estabilização nos trinta minutos finais do experimento. Esse processo de estabilização foi observado também na quantificação do etilenoglicol (Figura 65).

Na Figura 66 pode-se observar que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento nas concentrações finais do etanol até o potencial de 1,7 V vs. ECS alcançando 98 mg  $\text{L}^{-1}$ . Em potenciais mais positivos, o aumento do potencial aplicado promoveu uma diminuição das concentrações final, onde o experimento à 2,3 V vs. ECS alcançou 35 mg  $\text{L}^{-1}$  ao final do experimento de uma hora. Essa variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado pode ser melhor observada na Figura 67.

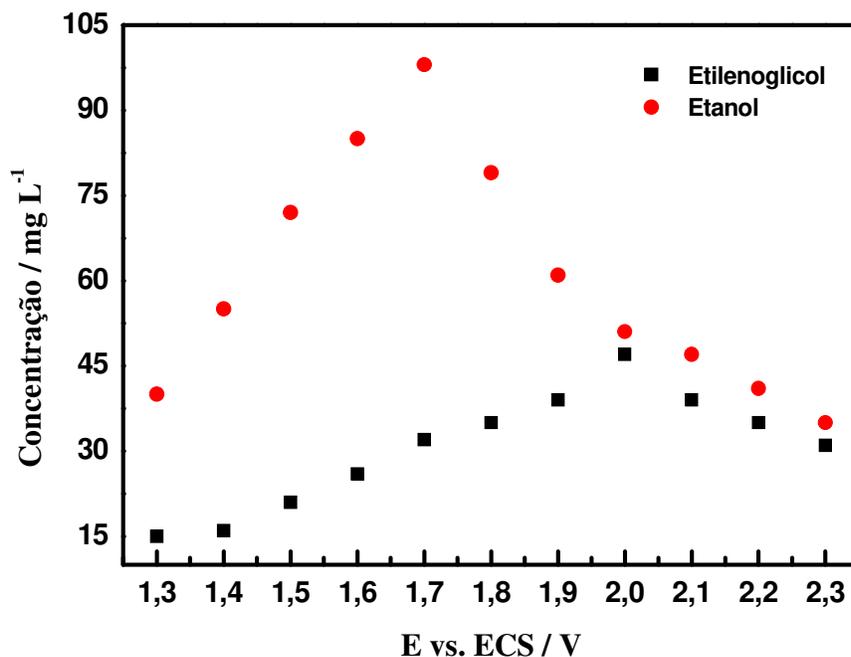


Figura 67 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 20% de vanádio

Na Figura 67 pode-se comparar a variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado, nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento nas concentrações finais dos produtos, porém o etanol alcançou maiores concentrações, 98 mg L<sup>-1</sup> a 1,7 V vs. ECS, enquanto o etilenoglicol alcançou a concentração máxima em 2,0 V vs. ECS com 47 mg L<sup>-1</sup>. Em potenciais mais positivos, ocorreu diminuição na concentração final dos dois produtos, possivelmente associado à melhor faixa de potencial de oxidação do etileno para cada um dos produtos.

#### - EDG com 10% de óxido de vanádio

Nas Figuras 68 e 69 são apresentados os resultados dos experimentos de oxidação do etileno utilizando do EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,679}(\text{RuO}_2)_{0,292}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,029}$ , com 10% de óxido de vanádio.

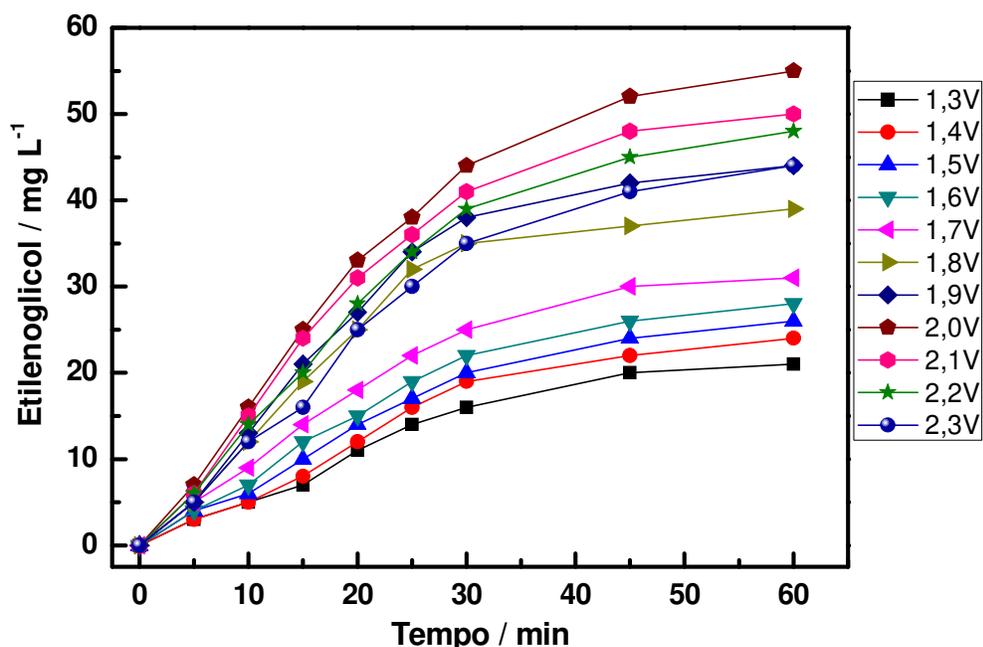


Figura 68 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 68 observa-se a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento. Nota-se que, a exemplo do EDG com 20% de óxido de vanádio, ocorreu um aumento na concentração do etilenoglicol com o aumento do potencial aplicado até 2,0 V vs. ECS com 55 mg L<sup>-1</sup>, em potenciais mais positivos observou-se uma diminuição das concentrações do etilenoglicol com o aumento do potencial aplicado, alcançando 44 mg L<sup>-1</sup> em 2,3 V vs. ECS. Analisando ainda a Figura 68 nota-se uma tendência de estabilização da concentração em função do tempo a partir de 30 minutos de experimento, esse processo foi também observado nos experimentos com 20% de óxido de vanádio e pode estar associado com as reações paralelas que ocorrem concomitante com a reação de formação do etilenoglicol. Nos experimentos com EDG com 10% de vanádio foi quantificado também o etanol e os resultados são apresentados na Figura 69.

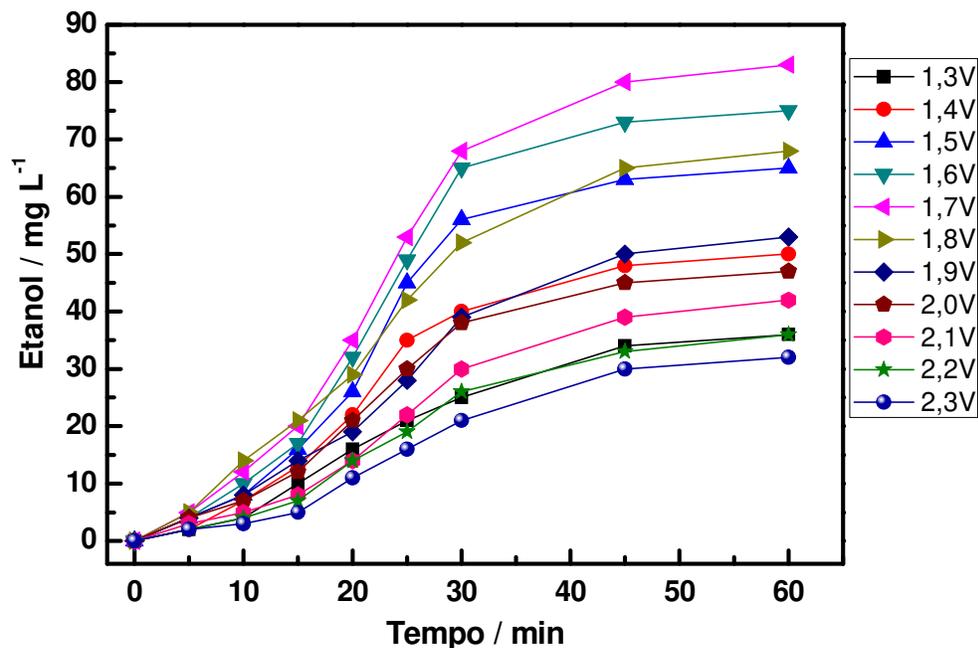


Figura 69 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$

Na Figura 69 pode-se observar a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu o aumento na concentração do etanol, alcançando 83  $\text{mg L}^{-1}$  em 1,7 V vs. ECS. Em potenciais mais positivos ocorreu uma diminuição na concentração do etanol, alcançando 32  $\text{mg L}^{-1}$  do álcool em 2,3 V vs. ECS, nota-se ainda que essa variação da concentração foi observada também nos experimentos com 20% de óxido de vanádio. A variação na concentração do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado pode ser melhor observada na Figura 70.

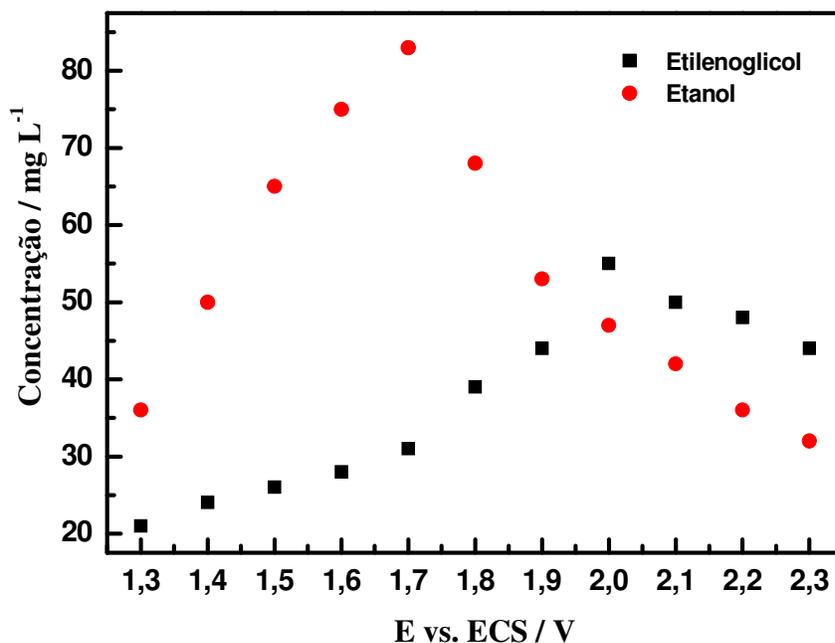


Figura 70 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 10% de vanádio

Na Figura 70 pode-se comparar a variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento nas concentrações finais dos produtos, porém o etanol alcançou maiores concentrações, 83 mg L<sup>-1</sup> a 1,7 V vs. ECS, enquanto o etilenoglicol alcançou a concentração máxima em 2,0 V vs. ECS com 55 mg L<sup>-1</sup>. Em potenciais mais positivos, ocorreu diminuição na concentração final dos dois produtos, possivelmente associado à melhor faixa de potencial de oxidação do etileno para cada um dos produtos. Nos experimentos com 10% de óxido de vanádio, observou-se que nos potenciais mais positivos (acima de 2,0 V vs. ECS) observou-se que as concentrações do etilenoglicol foram superiores as concentrações do etanol, como observado nos experimentos com 20% de óxido de vanádio, essa mudança pode estar associada à diminuição da concentração do vanádio.

### - EDG com 5% de óxido de vanádio

Para os experimentos de oxidação do gás etileno foi utilizado o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,689}(\text{RuO}_2)_{0,296}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,015}$  com 5% de óxido de vanádio e os resultados são apresentados a seguir.

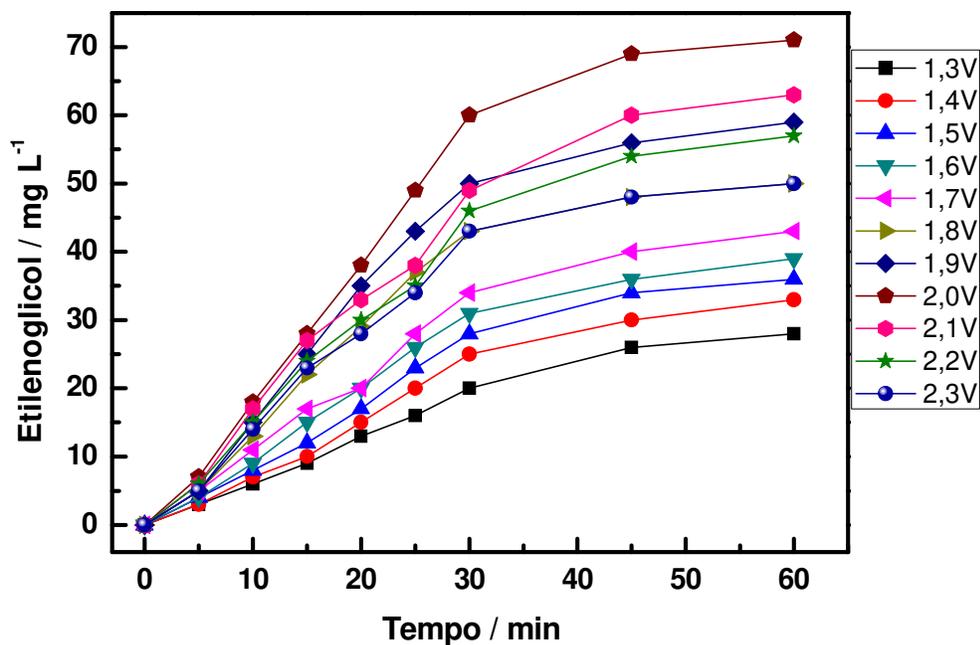


Figura 71 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 71 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento. Nota-se que a concentração aumenta com o aumento do potencial aplicado até 2,0 V vs. ECS alcançando 71 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol, em potenciais mais positivos ocorreu uma diminuição na concentração, alcançando 50 mg L<sup>-1</sup> em 2,3 V vs. ECS. Pode-se observar ainda a tendência de estabilização da concentração em função do tempo a partir de aproximadamente 30 minutos de experimento, esse processo foi observado também nos experimentos com 20% e 10%.

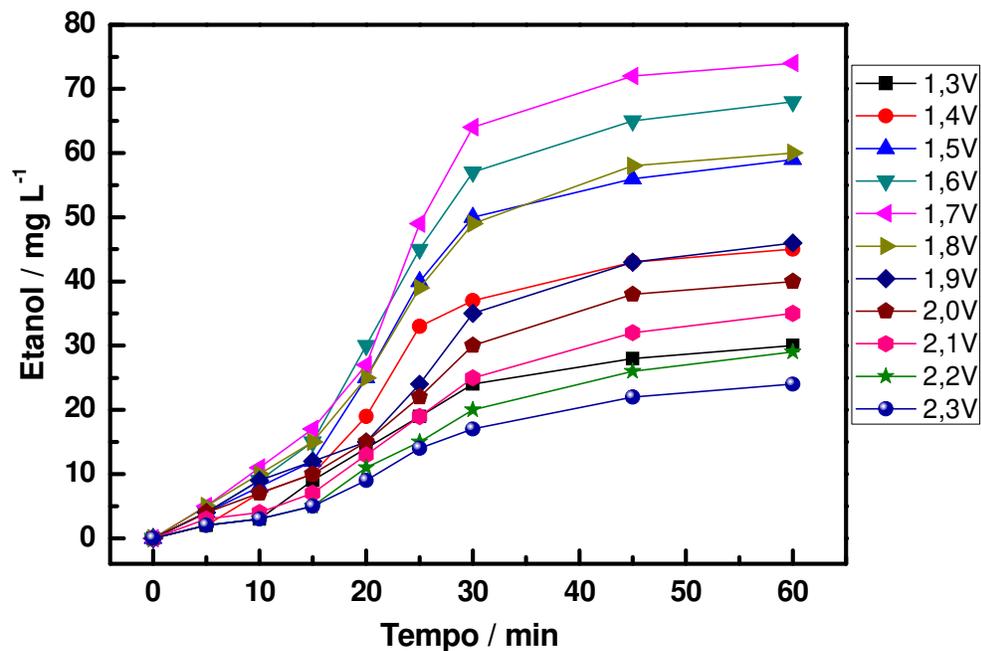


Figura 72 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 72 pode-se observar a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu o aumento na concentração do etanol, alcançando 74 mg L<sup>-1</sup> em 1,7 V vs. ECS. Em potenciais mais positivos ocorreu uma diminuição na concentração, alcançando 24 mg L<sup>-1</sup> do etanol em 2,3 V vs. ECS, nota-se ainda que essa variação da concentração foi observada também nos experimentos com 20% e 10% de óxido de vanádio, o que pode ser considerado uma tendência na formação do etanol a partir da oxidação do etileno. Observa-se ainda uma tendência de estabilização na concentração do etanol a partir de trinta minutos de experimentos, esta tendência também foi observada nos experimentos com diferentes quantidades de óxido de vanádio.

A variação da concentração do etilenoglicol e etanol utilizando EDG catalisado com 5% de óxido de vanádio pode ser melhor observado na Figura 73.

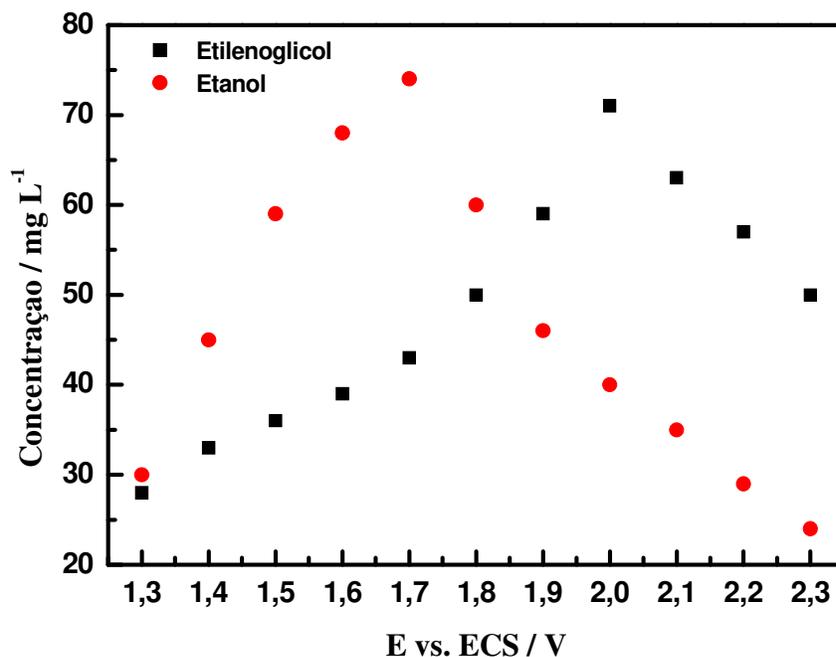


Figura 73 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 5% de vanádio

Na Figura 73 pode-se comparar a variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado, nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento nas concentrações finais dos produtos, porém o etanol alcançou maiores concentrações, 74 mg L<sup>-1</sup> a 1,7 V vs. ECS, enquanto o etilenoglicol alcançou a concentração máxima em 2,0 V vs. ECS com 71 mg L<sup>-1</sup>. Em potenciais mais positivos, ocorreu diminuição na concentração final dos dois produtos, possivelmente associado à melhor faixa de potencial de oxidação do etileno para cada um dos produtos.

Nos experimentos com 5% de óxido de vanádio, observou-se que nos potenciais mais positivos (acima de 2,0 V vs. ECS) concentrações do etilenoglicol foram superiores as concentrações do etanol, como observado nos experimentos com 20% e 10% de óxido de vanádio, essa mudança pode estar associada à diminuição da concentração do vanádio. Analisando ainda a Figura 73 pode-se observar que a concentração máxima do etanol (1,7 V vs. ECS) está muito próxima à concentração do etilenoglicol (2,0V vs. ECS), essa proximidade nos valores de concentração não foi observado nos experimentos com diferentes concentrações de vanádio e pode estar associado também à diminuição da quantidade do vanádio.

### - EDG com 1% de óxido de vanádio

Para os experimentos de oxidação do gás etileno foi utilizado o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,698}(\text{RuO}_2)_{0,299}(\text{V}_2\text{O}_5)_{0,003}$  com a menor quantidade de catalisador, 1% de óxido de vanádio e os resultados são apresentados a seguir.

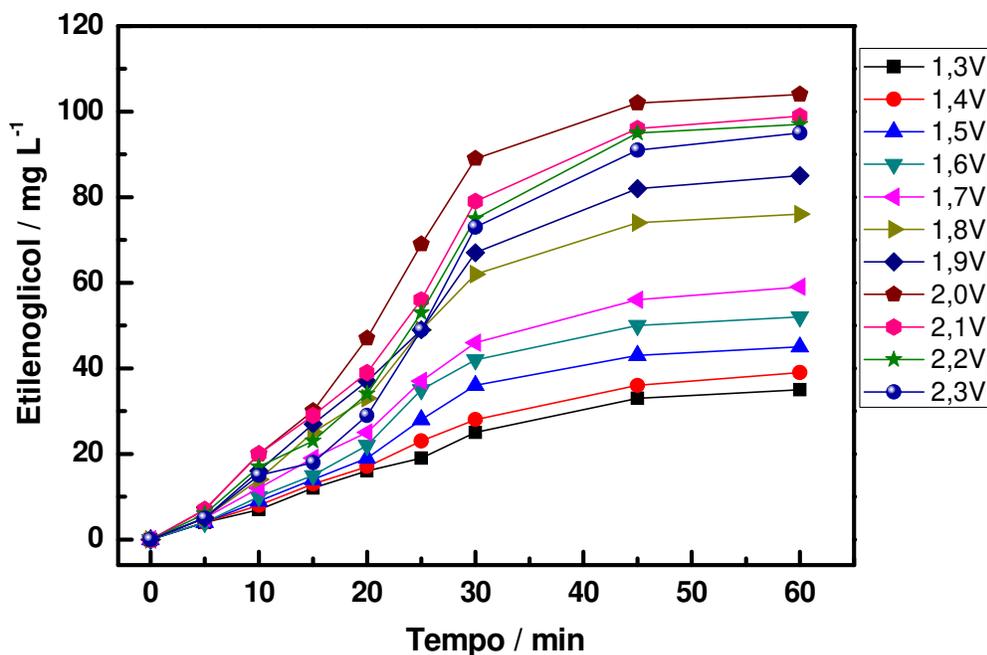


Figura 74 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 74 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento. Nota-se uma tendência de estabilização da concentração em função do tempo a partir de 30 minutos de experimentos, essa tendência pode estar associada as reações paralelas que ocorrem durante a oxidação do etileno.

Analisando ainda a Figura 74 observa-se que a concentração do etilenoglicol aumentou com o aumento do potencial aplicado até 2,0 V vs. ECS alcançando 104 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol. Em potenciais mais positivos observou-se uma diminuição da concentração final dos experimentos, essa diminuição foi observada em todos os experimentos com óxido de vanádio, mas não foi observado nos experimentos com EDG de  $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$  onde a concentração do etilenoglicol aumentou com o aumento do potencial aplicado até 2,3 V vs. ECS. Nos experimentos

com 1% de óxido de vanádio também foi quantificado o etanol e os resultados são apresentados na Figura 75.

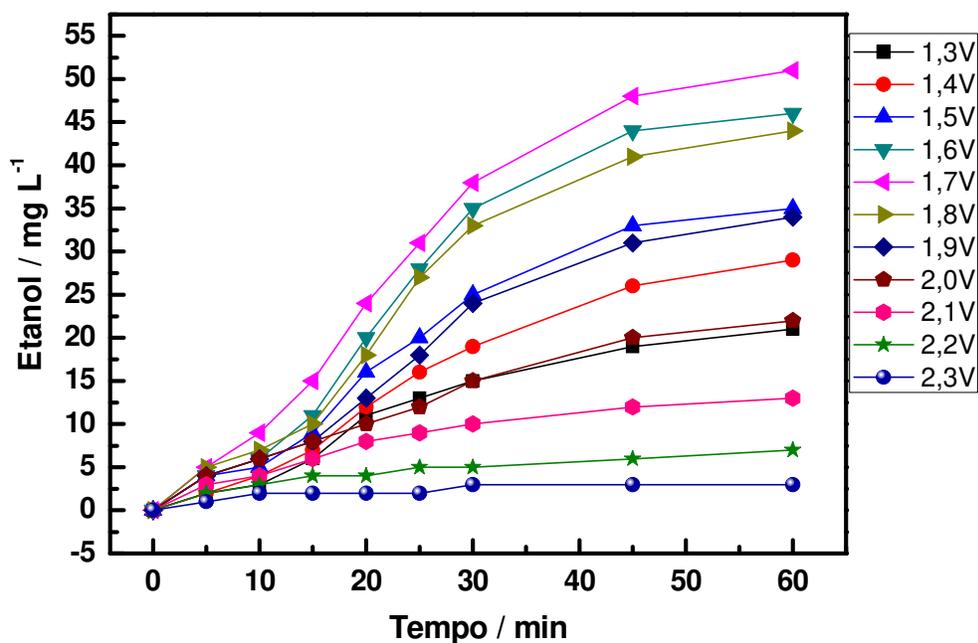


Figura 75 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de vanádio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 75 pode-se observar a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento. Nota-se que a concentração do etanol aumenta com o aumento do potencial aplicado até 1,7 V vs. ECS alcançando  $51 \text{ mg L}^{-1}$  de etanol, em potenciais mais positivos observou-se que as concentrações diminuíram alcançando  $3 \text{ mg L}^{-1}$  de etanol a 2,3 V vs. ECS. Observando ainda a Figura 75 nota-se a tendência de estabilização da concentração do etanol em função do tempo a partir de 30 minutos de experimento, essa tendência foi observada em todos os experimentos catalisados com óxido de vanádio.

Os resultados da oxidação do etileno e conseqüente formação do sub produto etanol alcançaram o máximo de  $98 \text{ mg L}^{-1}$  do álcool a 1,7 V vs. ECS com EDG com 20% de óxido de vanádio. Os resultados mostraram que o processo de oxidação do etileno utilizando EDG é eficiente. SHEVERDENKIN e colaboradores alcançaram  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de etanol em um reator de alta pressão com temperaturas máximas de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os autores relacionam também que a formação do etanol alcançou aproximadamente 5 g de etanol em 1000 L de etano pressurizado. Esse valor de

eficiência é inferior ao apresentado pelo EDG com 20% de óxido de vanádio no potencial de 1,7 V vs. ECS, alcançando aproximadamente 82 g de etanol em 1000 L de etileno (Sheverdenkin et al, 2004).

A variação da concentração do etilenoglicol e etanol utilizando EDG com 1% de óxido de vanádio pode ser melhor observado na Figura 76.

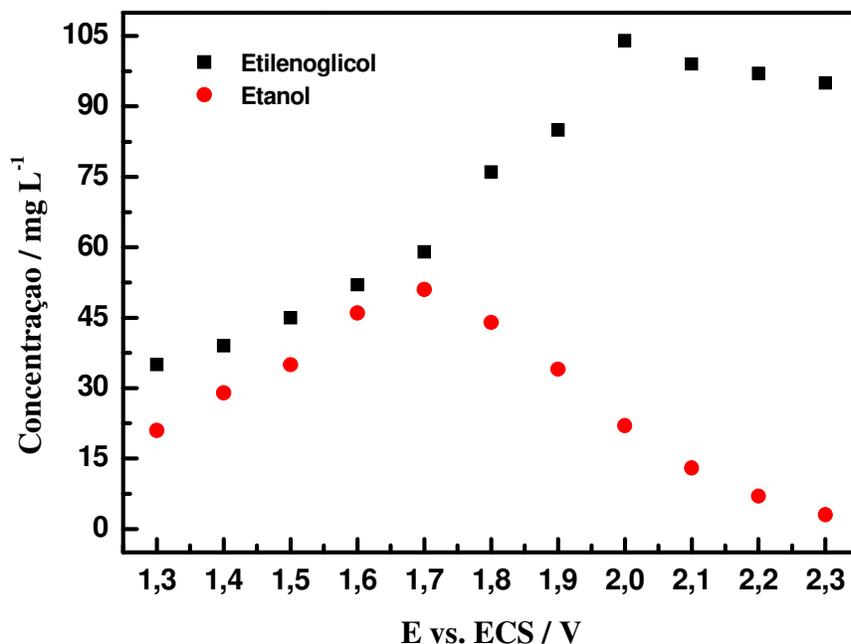


Figura 76 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 1% de vanádio

Na Figura 76 pode-se comparar a variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado, nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento nas concentrações finais dos produtos, porém o etilenoglicol alcançou maiores concentrações, 104 mg L<sup>-1</sup> a 2,0 V vs. ECS, enquanto o etanol alcançou a concentração máxima em 1,7 V vs. ECS com 51 mg L<sup>-1</sup>. Em potenciais mais positivos, ocorreu diminuição na concentração final dos dois produtos, possivelmente associado à melhor faixa de potencial de oxidação do etileno para cada um dos produtos.

Nos experimentos com 1% de óxido de vanádio, observou-se que o etilenoglicol apresentou concentrações superiores ao do etanol em todos os potenciais aplicados, essa relação não foi observada nos outros experimentos com quantidades diferentes de vanádio. A relação das

concentrações finais dos experimentos com 1% de óxido de vanádio apresentaram características próximas aos experimentos com EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  (Figura 56), isso pode estar relacionado com a quantidade mínima estudada do óxido de vanádio presente no EDG. Essa característica pode ser observada na comparação dos resultados de oxidação do etileno, com o aumento da quantidade de óxido de vanádio na estrutura do EDG aumentou a quantidade de etanol formado e diminuiu a quantidade de etilenoglicol, independente do potencial aplicado.

Na comparação dos resultados do EDG com óxido de vanádio, observou-se que os eletrodos de difusão gasosa são eficientes na oxidação do gás etileno, porém é necessário quantificar a eficiência química na conversão das moléculas do etileno formando etilenoglicol e etanol.

O estudo da eficiência química na oxidação do etileno e formação do etilenoglicol é importante para se estabelecer o valor de pressão mais indicado, fornecendo ao EDG somente a quantidade de gás suficiente para uma conversão estequiométrica durante o experimento, com o objetivo principal de diminuir ao máximo o consumo desse reagente durante do processo de síntese. Os resultados de eficiência dos EDG com diferentes quantidades de óxido de vanádio são apresentados na Figura 77.

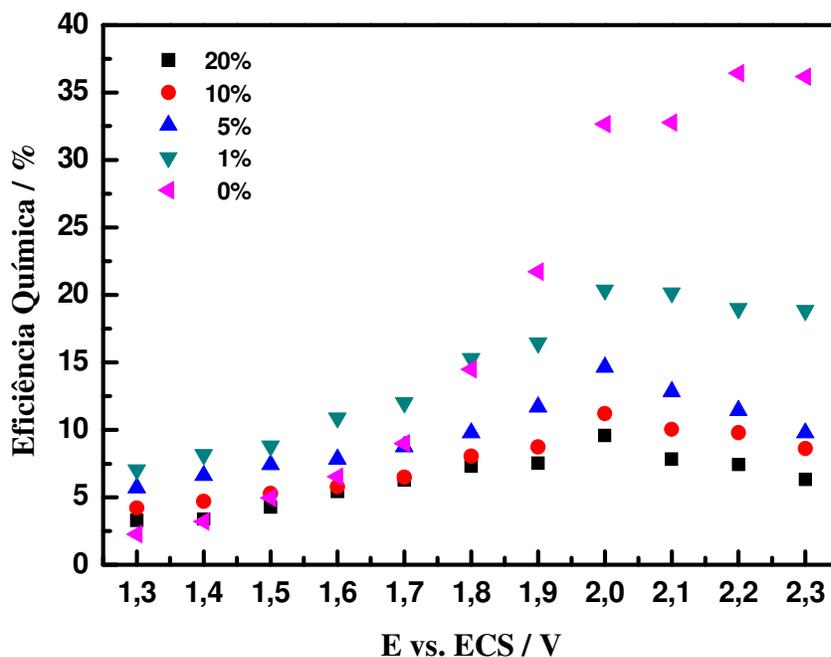


Figura 77 – Variação da eficiência química (%) do etilenoglicol em função do potencial aplicado

Na Figura 77 pode-se observar a variação da eficiência química da formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado nas quantidades de vanádio estudadas. Nota-se o aumento dos valores de eficiência química com o aumento do potencial aplicado até o potencial de 2,0 V vs. ECS em todos os experimentos, alcançando a eficiência mínima de aproximadamente 9% com 20% de óxido de vanádio e máximo de 20% de eficiência nos experimentos com 1% de óxido de vanádio. Observa-se na Figura 77 que o aumento da quantidade de vanádio promove uma diminuição da eficiência química na formação do etilenoglicol. Analisando a formação do etanol (Figuras 66, 69, 72 e 75) nota-se que o aumento da quantidade do vanádio promoveu um aumento na formação do etanol.

O aumento na formação do etanol associado com a diminuição da eficiência química do etilenoglicol pode ser um indicativo de que o óxido de vanádio interfira na oxidação do etileno promovendo uma maior formação do etanol em detrimento à formação do etilenoglicol. Observando ainda a Figura 77, nota-se a variação dos valores de eficiência química para a formação do etilenoglicol com o aumento do potencial aplicado e com o aumento da quantidade de óxido de vanádio utilizado, porém essas variações nos valores de eficiência não estão associadas ao volume de etileno utilizado, pois a quantidade de gás utilizado durante os experimentos foi 7,5

mL  $\pm$ 0,4 mL em média, assim a variação na eficiência química na formação do etilenoglicol está relacionada diretamente ao potencial aplicado e quantidade de óxido de vanádio.

No estudo da oxidação do etileno formando etilenoglicol utilizando eletrodos de difusão gasosa é importante determinar a quantidade de carga elétrica aplicada exclusivamente na reação de formação do etilenoglicol, para isso foi determinada a eficiência elétrica e os resultados são apresentados na Figura 78.

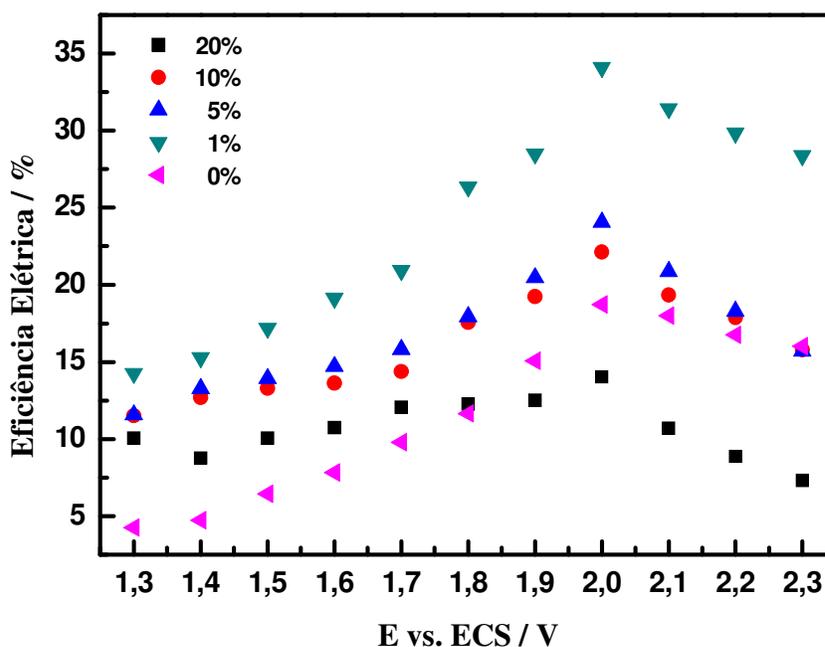


Figura 78 – Variação da eficiência elétrica (%) na formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado

Na Figura 78 pode-se observar a variação da eficiência elétrica na formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado nas quantidades de óxido de vanádio estudadas. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na eficiência elétrica até o potencial de 2,0 V vs. ECS, alcançando máximo de 34% quando se utilizou EDG com 1% de óxido de vanádio e mínimo de 14% de eficiência elétrica utilizando EDG com 20% de vanádio em 2,0 V vs. ECS. Com resultados apresentados, nota-se que o aumento na quantidade de vanádio promoveu uma diminuição da eficiência elétrica na formação do etilenoglicol, essa alteração, associada com os resultados da formação do etanol (Figuras 66, 69, 72 e 75), mostra novamente a tendência do

óxido de vanádio em melhor promover a formação do etanol a partir da oxidação do etileno, diminuindo a eficiência elétrica da reação de formação do etilenoglicol.

Na formação do etilenoglicol pela oxidação do etileno é necessário determinar a quantidade de energia consumida pelo sistema na reação de oxidação, para isso foi determinado o consumo energético por quilo de etilenoglicol formado e os resultados são apresentados na Figura 79.

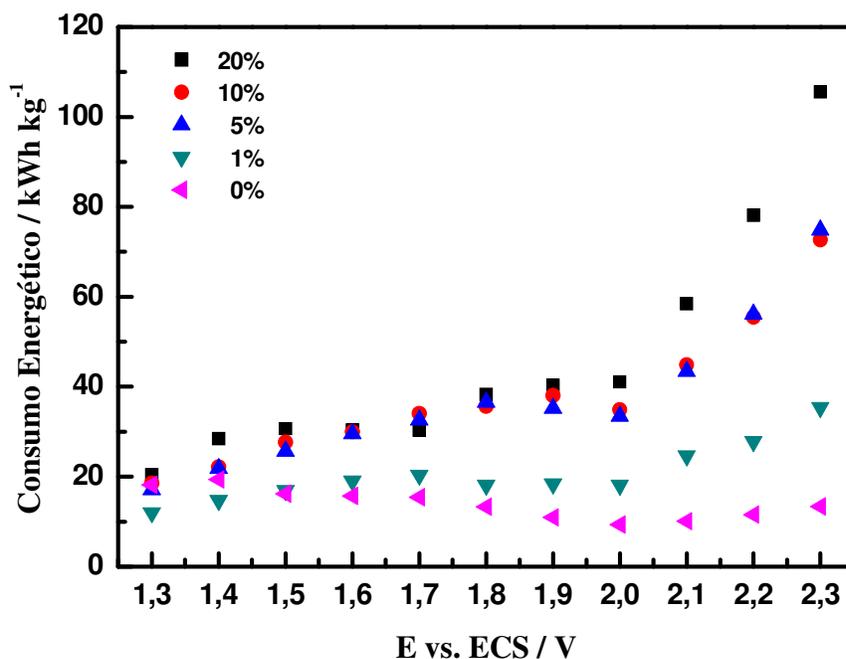


Figura 79– Variação do consumo energético ( $\text{kWh kg}^{-1}$ ) de etilenoglicol formado em função do potencial aplicado

Na Figura 79 pode-se observar a variação da energia consumida na reação de formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado nas quantidades de catalisador estudadas. Nota-se que as maiores quantidades de vanádio (20%, 10% e 5%) apresentaram consumo de energia com valores próximos até 1,9 V vs. ECS com aproximadamente  $40 \text{ kWh kg}^{-1}$  de etilenoglicol, em potenciais mais positivos observou-se um aumento maior no consumo no experimento com 20% e nos experimentos com 10% e 5% observou-se valores de consumo próximos até 2,3 V vs. ECS.

Nota-se ainda que os experimentos com 1% de óxido de vanádio apresentaram os menores valores de consumo, possivelmente relacionado a menor quantidade de óxido de vanádio, pois o

aumento da quantidade de óxido de vanádio promove um aumento na quantidade de etanol e a conseqüente diminuição na quantidade de etilenoglicol.

Com resultados dos experimentos com EDG com óxidos de vanádio em diferentes quantidades, notou-se a clara tendência de favorecimento da reação de formação do etanol em detrimento da formação do etilenoglicol. Os resultados mostraram ainda que o aumento da quantidade de vanádio promoveu um aumento na quantidade de etanol formado e diminuição do etilenoglicol. Os resultados mostraram ainda que o aumento do vanádio promoveu uma diminuição das eficiências química e elétrica na formação do etilenoglicol, com conseqüente aumento no consumo de energia para essa reação. Com os resultados apresentados, objetivou-se a mudança do óxido térmico adicionado ao EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  e utilização do óxido de paládio como novo óxido térmico, com o objetivo de alcançar melhores resultados na formação do etilenoglicol.

#### **4.5.2 Oxidação do etileno utilizando EDG de $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ com óxido de paládio**

Os resultados da oxidação do gás etileno apresentados, mostrou a capacidade do EDG de  $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$  em formar etilenoglicol e etanol. O processo de oxidação do etileno utilizando EDG com óxido de vanádio mostrou que a adição desse óxido promoveu um aumento na formação do etanol e diminuição do etilenoglicol, essas alterações foram observadas também na eficiência química e elétrica, onde os valores de eficiência para a reação de formação do etilenoglicol diminuíram com o aumento da quantidade de catalisador.

Com os resultados apresentados, objetivou-se adicionar o paládio (na forma de óxido de paládio) no EDG de  $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$  em determinadas concentrações, para se estudar a interferência da adição do óxido de paládio na formação dos produtos e na eficiência da oxidação do etilenoglicol, os resultados dos experimentos com óxido de paládio são apresentados a seguir.

### - EDG com 20% de óxido de paládio

Nos experimentos de oxidação do etileno utilizando o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{PdO}_2)_{0,056}$ , foram quantificados o etilenoglicol e o etanol seguindo as respectivas curvas de calibração. Os resultados da oxidação do etileno com EDG com 20% de óxido de paládio são apresentados a seguir.

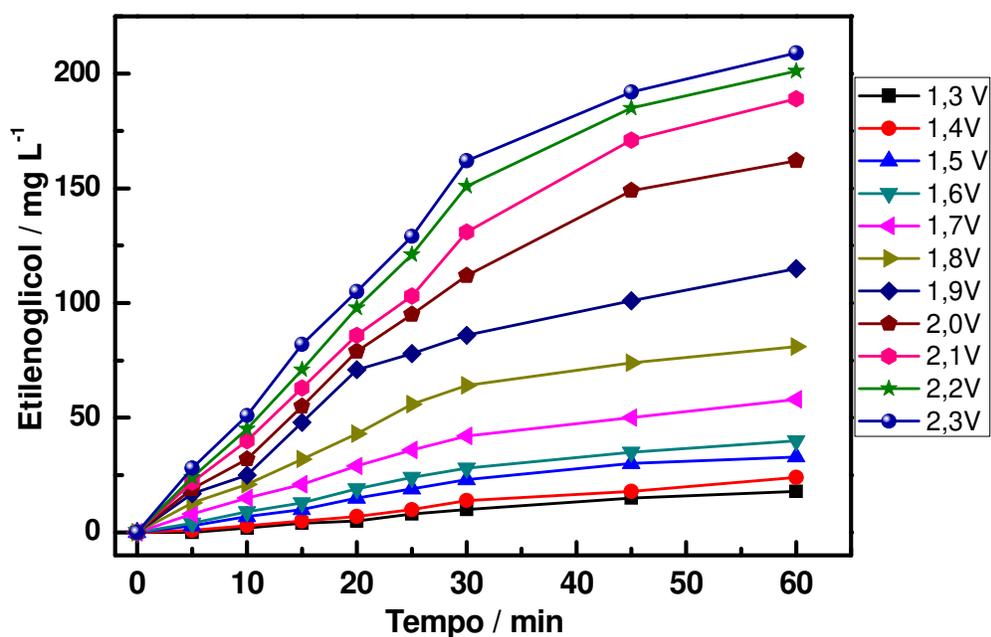


Figura 80 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de paládio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 80 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento. Nota-se o aumento da concentração do etilenoglicol com o aumento do potencial aplicado, alcançando 18 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol em 1,3 V VS. ECS e 209 mg L<sup>-1</sup> no potencial de 2,3 V VS. ECS. Observando ainda a Figura 80 nota-se que as concentrações de etilenoglicol apresentam uma tendência de estabilização das concentrações em função do tempo a partir de 30 minutos de experimento, essa estabilização pode estar associada com as reações paralelas que ocorrem na oxidação do etileno.

Na formação do etilenoglicol utilizando EDG com óxido de paládio, foi observado que a adição deste óxido promoveu um aumento na formação de etilenoglicol, em comparação com o EDG de  $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ , pois alcançou  $161 \text{ mg L}^{-1}$  e com EDG com óxido de paládio alcançou  $209 \text{ mg L}^{-1}$  de etilenoglicol, esses resultados podem estar associados com a melhora na reação de formação do etilenoglicol devido a ação do paládio na reação de oxidação do etileno. Uma das reações paralela à formação do etilenoglicol é a formação do etanol, para isso foi quantificado o etanol formado durante os experimentos de oxidação do etileno, os resultados da formação do etanol são apresentados na Figura 81.

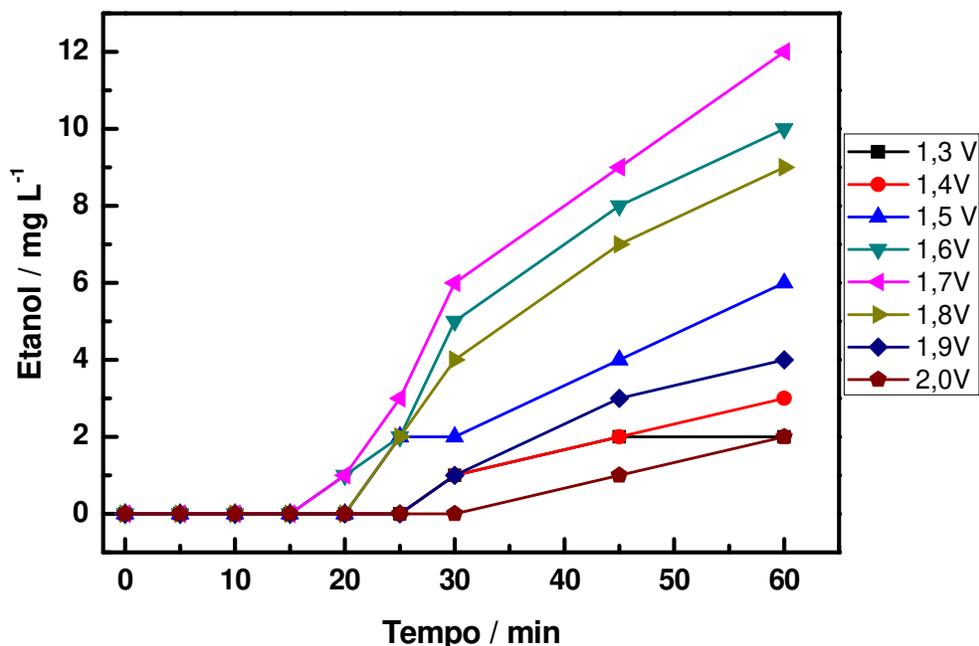


Figura 81 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de paládio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 81 observa-se a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na concentração do etanol, alcançando máximo de  $12 \text{ mg L}^{-1}$  no potencial de  $1,7 \text{ V vs. ECS}$ , nos potenciais mais positivos ocorre uma diminuição da concentração do álcool, alcançando mínimo de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  nos potenciais de  $1,3 \text{ V vs. ECS}$  e  $2,0 \text{ V vs. ECS}$ .

Observa-se ainda na Figura 81 que a detecção etanol inicia-se somente a partir dos 15 minutos nos experimentos até  $1,7 \text{ V vs. ECS}$ , a partir de 20 minutos no experimento com  $1,8 \text{ V vs. ECS}$ .

ECS e a partir de 30 minutos no experimento a 2,0 V vs. ECS, nos potenciais de 2,1 V, 2,2 V e 2,3 V vs. ECS não foi detectado o etanol nas amostras. A variação da concentração do etanol e etilenoglicol pode ser melhor observado na Figura 82.

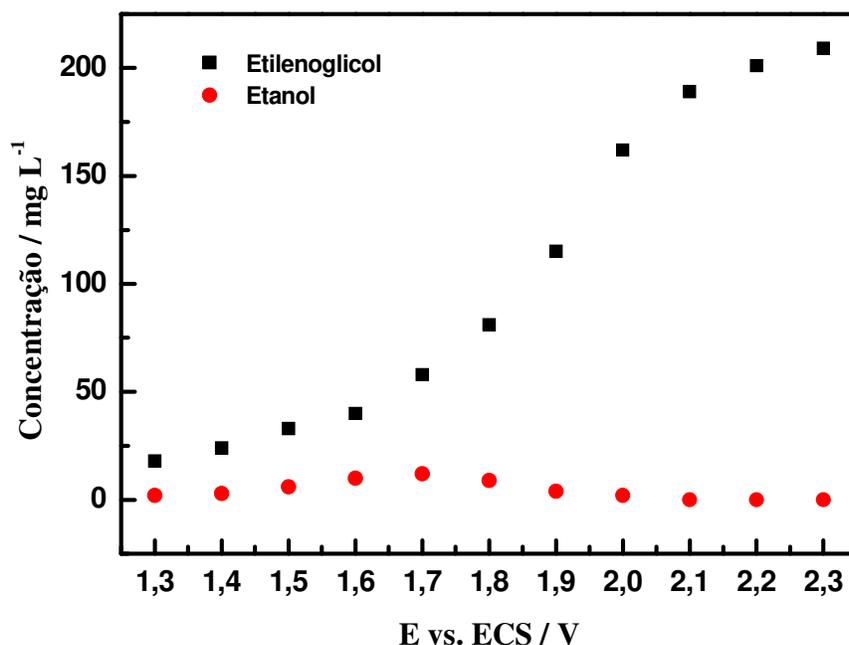


Figura 82 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 20% de paládio

Na Figura 82 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado. Nota-se que o aumento da concentração final do etilenoglicol apresenta uma tendência de estabilização nos potenciais mais positivos, essa tendência pode estar associada ao melhor potencial para a formação do etilenoglicol, 2,0 V vs. ECS. Com relação a variação das concentrações finais do etanol nota-se que a concentração máxima é obtida em 1,7 V vs. ECS, nos outros potenciais foram obtidas concentrações próxima a zero, possivelmente o uso do óxido de paládio pode estar melhorando o rendimento da reação do etilenoglicol em detrimento a reação do etanol.

Com relação aos resultados da oxidação do etileno formando etilenoglicol e etanol nota-se uma melhora nos resultados de formação do etilenoglicol e uma diminuição nas concentrações do etanol. Devido aos resultados apresentados, foram utilizados os EDG com 10% de óxido de paládio e os resultados são apresentados a seguir.

### - EDG com 10% de óxido de paládio

Nas Figuras 83 e 84 são apresentados os resultados dos experimentos de oxidação do etileno utilizando do EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,679}(\text{RuO}_2)_{0,292}(\text{PdO}_2)_{0,029}$ , com 10% de óxido de paládio.

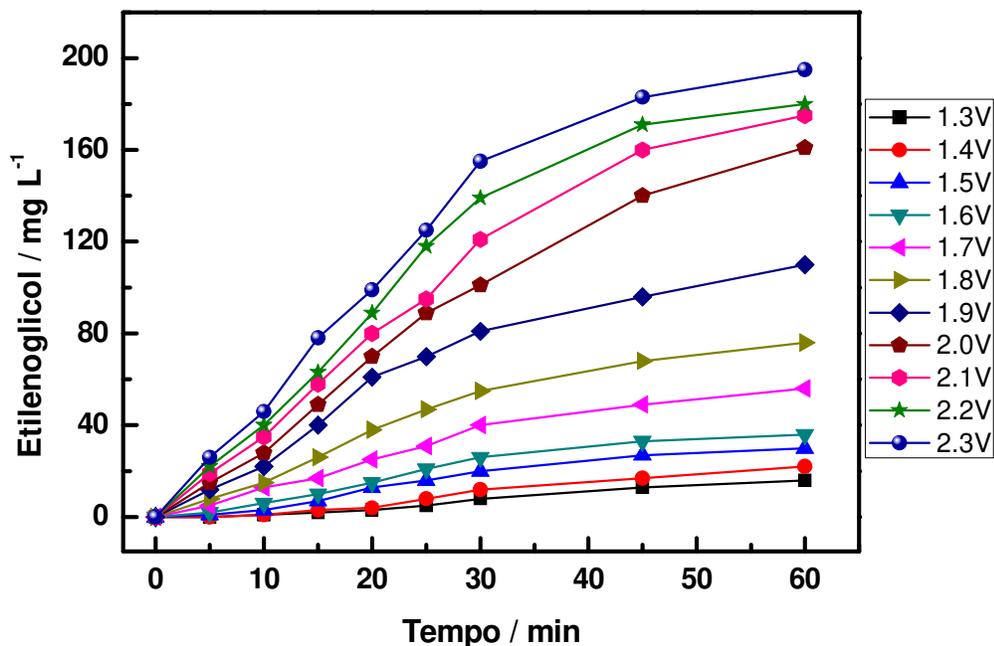


Figura 83 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de paládio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 83 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 10% de óxido de paládio. Nota-se que a concentração do etilenoglicol aumenta com o aumento do potencial aplicado até 2,3 V vs. ECS, alcançando 195 mg L<sup>-1</sup>, porém as concentrações obtidas nos experimentos com EDG com 10% de óxido de paládio alcançaram valores menores se comparado com os experimentos com 20% de óxido de paládio, essa redução pode estar associada a diminuição da quantidade de óxido de paládio. A exemplo do EDG com 20% de óxido de paládio, a Figura 83 apresenta um perfil de estabilização a partir de trinta minutos de experimento, esse perfil de estabilização pode estar associado às reações que ocorrem simultaneamente à reação de formação do etilenoglicol a partir da oxidação do etileno, um exemplo dessas reações paralelas é a reação de formação do etanol, que também se origina da

oxidação do etileno. Os resultados da formação do etanol a partir do etileno são apresentados na Figura 84.

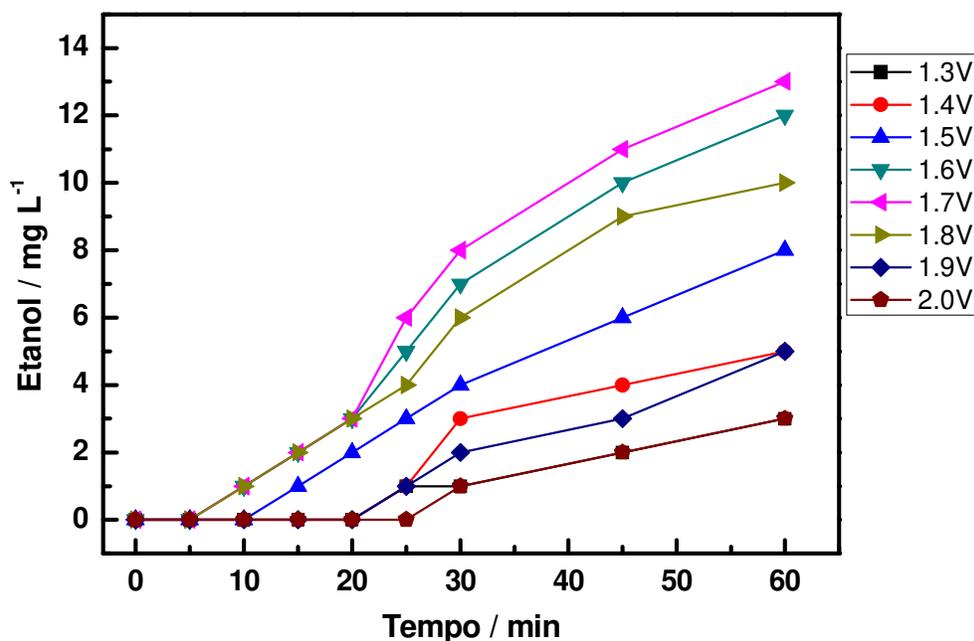


Figura 84 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de paládio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 84 pode-se observar a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 10% de paládio. Nota-se que ocorreu um aumento nas concentrações do etanol em todos os experimentos, possivelmente devido a diminuição da quantidade do paládio, porém a faixa de detecção do etanol continuou entre 1,3 V e 2,0 V vs. ECS, mantendo-se a mesma se comparada com a faixa de potencial com detecção do etanol nos experimentos com 20% de catalisador.

Observa-se ainda na Figura 84 que o início da detecção do etanol ocorreu em um menor tempo de experimento se comparado com os experimentos com maior quantidade de paládio, onde o etanol só foi detectado depois de quinze minutos de experimento. Com relação aos experimentos com 10% de óxido de paládio, a detecção do etanol ocorreu com 5 minutos de experimento, 1,6 V, 1,7 V e 1,8 V vs. ECS, alcançando concentração máxima de  $13 \text{ mg L}^{-1}$  de etanol em 1,7 V vs. ECS e em potenciais mais positivos ocorreu a diminuição da concentração do etanol, alcançando o

mínimo de  $3 \text{ mg L}^{-1}$  em 1,3 V e 2,0 V vs. ECS. A variação da concentração do etanol e etilenoglicol é melhor observada na Figura 85.

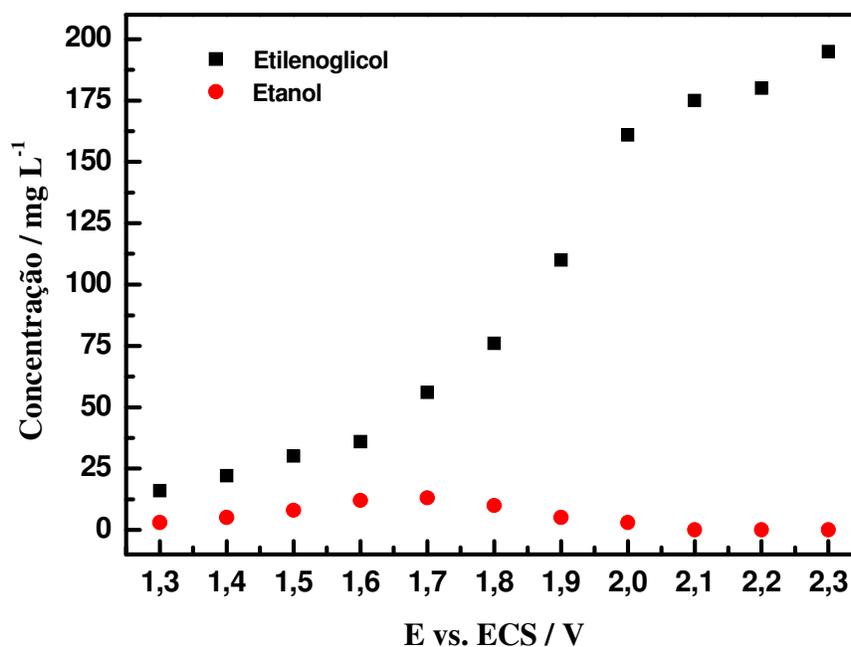


Figura 85 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 10% de paládio

Na Figura 85 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando eletrodos de difusão gasosa catalisados com 10% de óxido de paládio. Nota-se que o aumento da concentração final do etilenoglicol apresenta uma tendência de estabilização nos potenciais mais positivos a partir de 2,0 V vs. ECS, essa tendência pode estar associada ao melhor potencial para a formação do etilenoglicol.

Com relação a variação das concentrações finais do etanol nota-se que a concentração máxima é obtida em 1,7 V vs. ECS, nos outros potenciais foram obtidas concentrações próximas a zero, possivelmente o uso do óxido de paládio melhorou o rendimento da reação do etilenoglicol com diminuição na formação do etanol.

### - EDG com 5% de óxido de paládio

Para os experimentos de oxidação do gás etileno foi utilizado o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,689}(\text{RuO}_2)_{0,296}(\text{PdO}_2)_{0,015}$  com 5% de óxido de paládio e os resultados são apresentados a seguir.

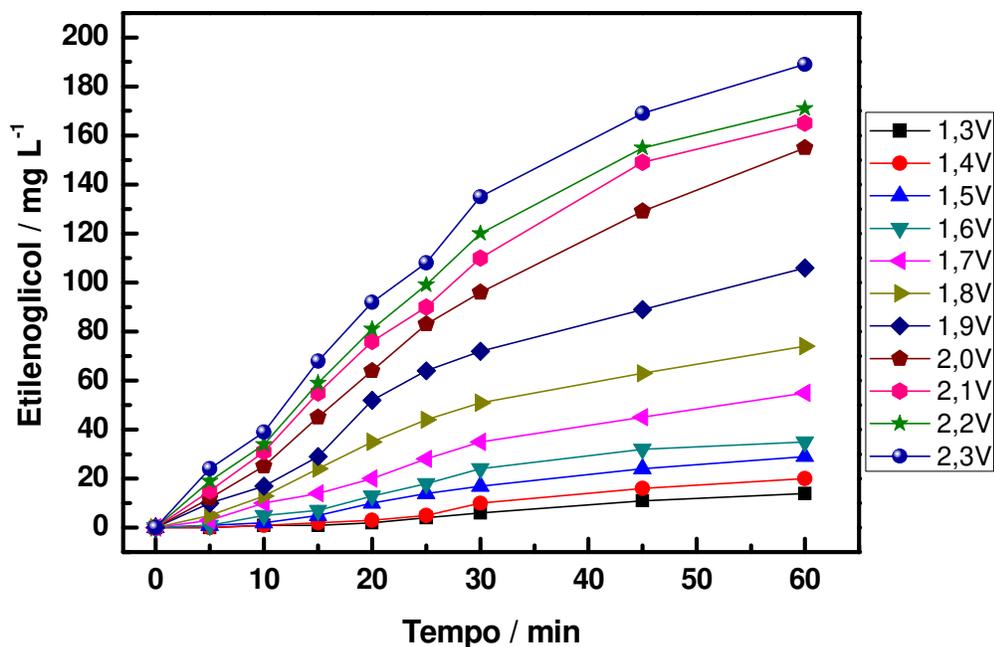


Figura 86 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de paládio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 86 pode-se observar a variação na concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 5% de óxido de paládio. Nota-se o aumento da concentração do etilenoglicol com o aumento do potencial aplicado até 2,3 V vs. ECS, alcançando 189 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol.

Observando a Figura 86 nota-se a diminuição das concentrações do etilenoglicol em todos os experimentos se comparado com os experimentos com 20% e 10% de óxido de paládio, essa diminuição pode estar associada a diminuição da quantidade de óxido de paládio utilizado em cada um dos eletrodos. Observa-se ainda a tendência de estabilização das concentrações em função do tempo a partir de 30 minutos, esse perfil de estabilização pode estar associado a ocorrência de reações paralelas à reação de formação do etilenoglicol.

Com a diminuição da quantidade de catalisador utilizado, ocorreu a diminuição das concentrações do etilenoglicol, porém foi observado o aumento nas concentrações do etanol nos experimentos com maior quantidade de óxido de paládio, os resultados da formação do etanol utilizando EDG catalisado com 5% de óxido de paládio são apresentados na Figura 87.

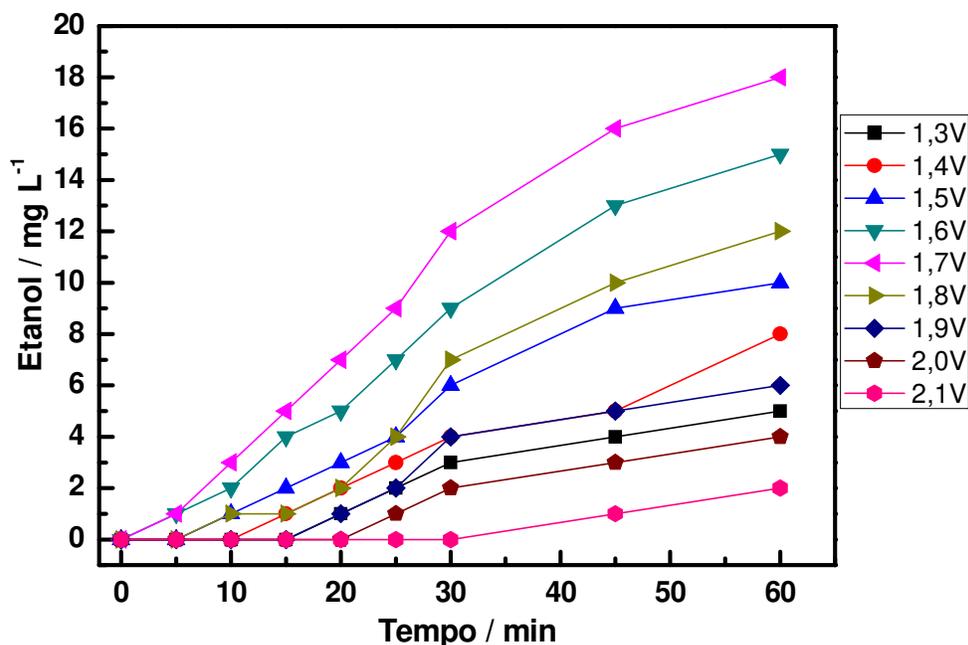


Figura 87 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de paládio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 87 pode observar a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando eletrodos de difusão gasosa com 5% de óxido de paládio. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento da concentração do etanol até 1,7 V vs. ECS, alcançando  $18 \text{ mg L}^{-1}$  ao final de uma hora de experimento, em potenciais mais positivos ocorreu uma diminuição na concentração do álcool, alcançando o mínimo de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  em 2,1 V vs. ECS.

Observando ainda a Figura 87 nota-se que a detecção do etanol ocorreu em todas as amostragens no experimento a 1,7 V vs. ECS, diferentemente do que ocorreu nos experimentos com 20% e 10%, onde não ocorreu a detecção do etanol nas primeiras amostragens, esse fato pode estar relacionado com a diminuição da quantidade de óxido de paládio utilizado e o conseqüente aumento na formação do etanol. Outra diferença observada nestes experimentos com 5% de

paládio foi a ampliação da faixa de potencial onde ocorreu a detecção do álcool, passando para 2,1 V vs. ECS o potencial mais positivo com detecção do etanol.

Com os resultados apresentados, nota-se que a diminuição da quantidade de paládio no EDG promoveu uma diminuição na concentração do etilenoglicol e um aumento na concentração do etanol, a variação da concentração do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado é apresentado na Figura 88.

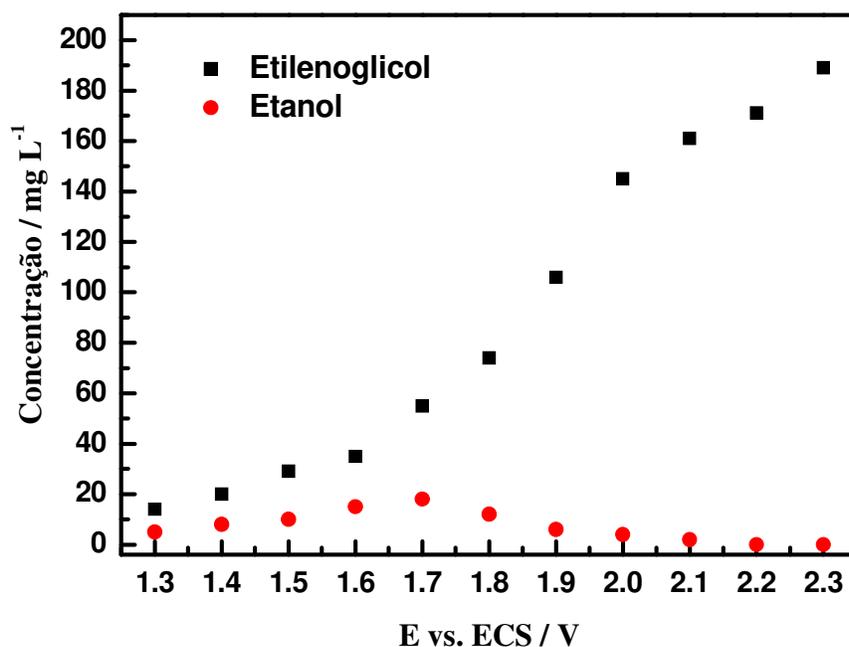


Figura 88 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 5% de paládio. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 88 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando eletrodos de difusão gasosa com 5% de óxido de paládio. Nota-se que o aumento da concentração final do etilenoglicol apresenta uma tendência de estabilização nos potenciais mais positivos a partir de 2,0 V vs. ECS, essa tendência pode estar associada ao melhor potencial para a formação do etilenoglicol em 2,0 V vs. ECS.

Com relação a variação das concentrações finais do etanol nota-se que a concentração máxima é obtida em 1,7 V vs. ECS, nos outros potenciais foram obtidas concentrações próximas a zero, possivelmente o uso do óxido de paládio melhorou o rendimento da reação do etilenoglicol com diminuição na formação do etanol.

### - EDG com 1% de óxido de paládio

Para os experimentos de oxidação do gás etileno foi utilizado o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,698}(\text{RuO}_2)_{0,299}(\text{PdO}_2)_{0,003}$  com 1% de óxido de paládio e os resultados são apresentados a seguir.

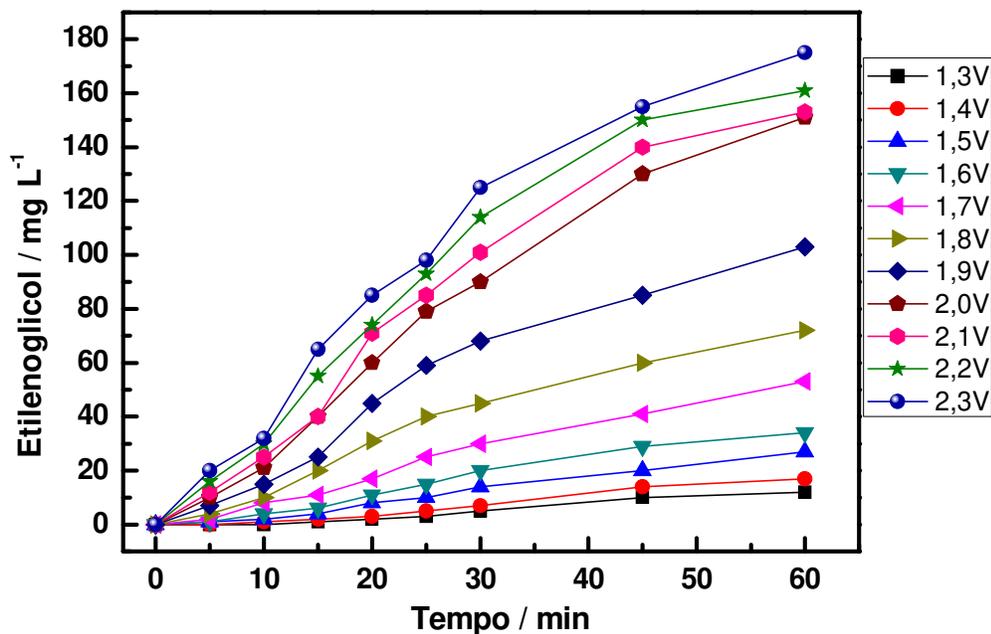


Figura 89 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de paládio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 89 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o eletrodo de difusão gasosa com 1% de óxido de paládio. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na formação do etilenoglicol até o potencial de 2,3 V vs. ECS, alcançando a concentração máxima de 175 mg L<sup>-1</sup> ao final de uma hora de experimento. Observando ainda a Figura, nota-se uma tendência de estabilização da concentração do etilenoglicol em função do tempo a partir de trinta minutos de experimento, essa tendência pode estar associada as reações que ocorrem paralelamente à reação de formação do etilenoglicol a partir da oxidação do etileno.

Comparando as concentrações da Figura 89 com os experimentos com as diferentes quantidades de óxido de paládio, nota-se que o aumento da quantidade de óxido de paládio

promoveu uma aumento na concentração de etilenoglicol em todos os potenciais estudados, alcançando  $209 \text{ mg L}^{-1}$  de etilenoglicol no experimento a  $2,3 \text{ V vs. ECS}$  utilizando o eletrodo de difusão gasosa com 20% de óxido de paládio, com a diminuição da quantidade do paládio observou-se a diminuição das concentrações do etilenoglicol, alcançando  $175 \text{ mg L}^{-1}$  no experimento a  $2,3 \text{ V vs. ECS}$  com 1% de paládio, porém estas concentrações foram superiores a concentração máxima alcançada pelo EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ ,  $161 \text{ mg L}^{-1}$  de etilenoglicol.

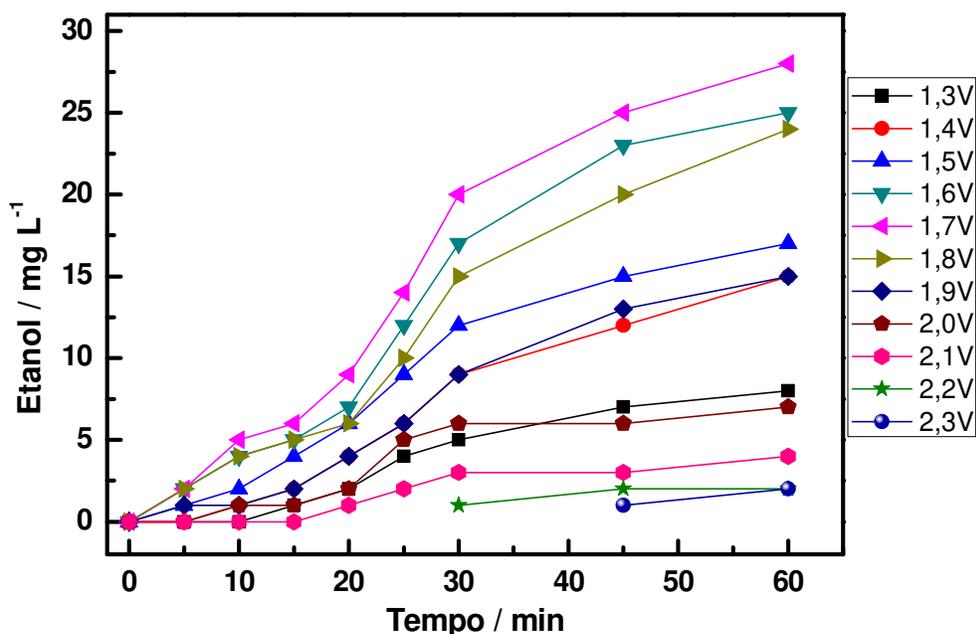


Figura 90 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de paládio. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 90 pode-se observar a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 1% de paládio. Nota-se o aumento da concentração do etanol com o aumento do potencial aplicado até  $1,7 \text{ V vs. ECS}$ , alcançando concentração máxima de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  ao final de uma hora de experimento, em potenciais mais positivos observou-se a diminuição da concentração do álcool, alcançando a concentração de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de etanol em  $2,3 \text{ V vs. ECS}$ .

Com a diminuição da concentração do óxido de paládio, observou-se que o etano foi detectado em todos os potenciais aplicados, porém no potencial de  $2,2 \text{ V vs. ECS}$  o álcool foi detectado somente a partir de 30 minutos e no potencial de  $2,3 \text{ V vs. ECS}$  o álcool foi detectado

somente a partir de 45 minutos, esse padrão na detecção do etanol pode estar associado a ação do óxido de paládio e também aos potenciais mais positivos, diferentes do melhor potencial para a formação do etanol, 1,7 V vs. ECS. A variação da concentração final do etanol e etilenoglicol em função do potencial aplicado podem ser observadas na Figura 91.

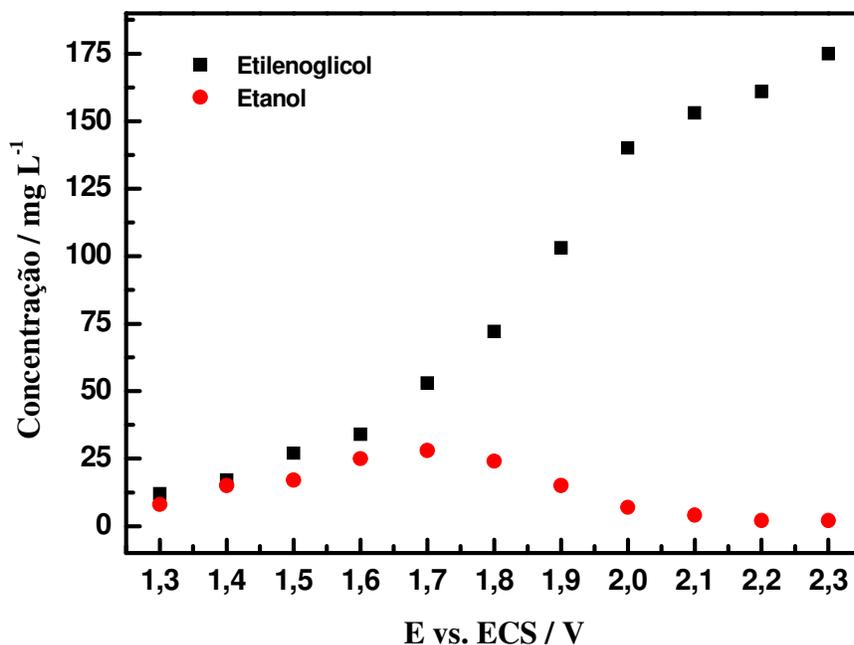


Figura 91 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 1% de paládio

Na Figura 91 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando eletrodos de difusão gasosa com 1% de óxido de paládio. Nota-se que o aumento da concentração final do etilenoglicol apresenta uma tendência de estabilização nos potenciais mais positivos a partir de 2,0 V vs. ECS, essa tendência pode estar associada ao melhor potencial para a formação do etilenoglicol em 2,0 V vs. ECS. Com relação ao etanol nota-se que a concentração máxima é obtida em 1,7 V vs. ECS, nos outros potenciais mais positivos foram obtidas concentrações próximas a zero, possivelmente o uso do óxido de paládio melhorou o rendimento da reação do etilenoglicol com diminuição na formação do etanol, porém a diminuição da quantidade promoveu um aumento na formação do etanol em todos os potenciais aplicados.

O estudo da eficiência química na oxidação do etileno e formação do etilenoglicol é importante para se estabelecer o valor de pressão mais indicado, fornecendo ao EDG somente a quantidade de gás suficiente para uma conversão estequiométrica durante o experimento, com o objetivo principal de diminuir ao máximo o consumo desse reagente durante do processo de síntese. Os resultados de eficiência dos EDG com diferentes quantidades de óxido de paládio são apresentados na Figura 92.

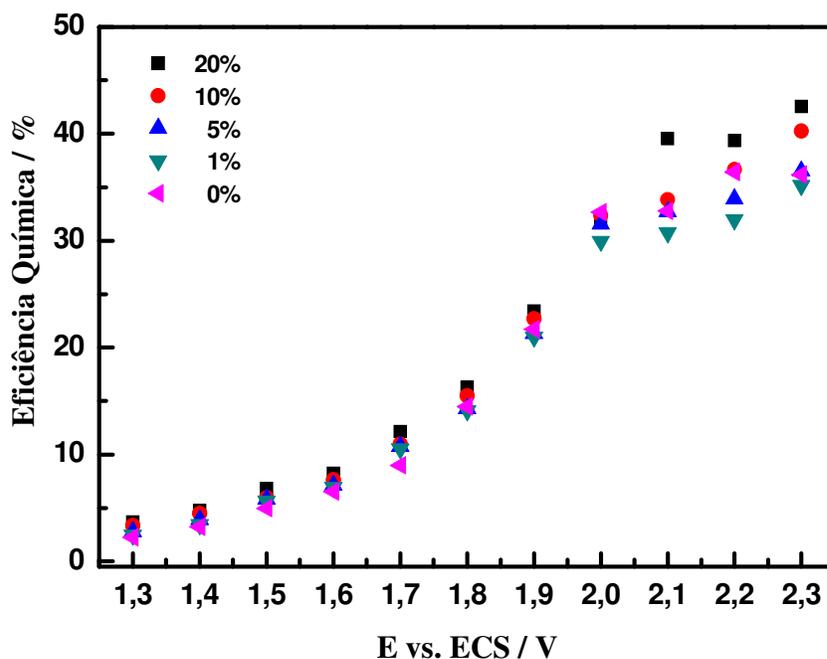


Figura 92 – Variação da eficiência química (%) do etilenoglicol em função do potencial aplicado

Na Figura 92 pode-se observar a variação da eficiência química na conversão das moléculas do etileno em etilenoglicol em função do potencial aplicado. Nota-se que a variação da quantidade de óxido de paládio não promoveu grandes variações na eficiência química em cada potencial aplicado, porém o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na eficiência de conversão do etileno para etilenoglicol até o potencial de 2,3 V vs. ECS, alcançando 42% de eficiência com 20% de óxido de paládio. Nos potenciais 2,1 V vs. ECS a 2,3 V vs. ECS, observou-se que os experimentos com 20% de paládio obtiveram maior eficiência se comparado com os experimentos com as demais quantidades, essa diferença pode estar associada com a melhor faixa de potencial para a formação do etilenoglicol.

Os resultados de eficiência química mostraram que a variação na quantidade de paládio pouco alterou a eficiência na conversão do etileno em etilenoglicol e que a eficiência na conversão é dependente do potencial aplicado. Com relação à reação de oxidação do etileno é necessário avaliar a eficiência da aplicação da carga elétrica na reação de formação do etilenoglicol. Os resultados da eficiência elétrica são apresentados na Figura 93.

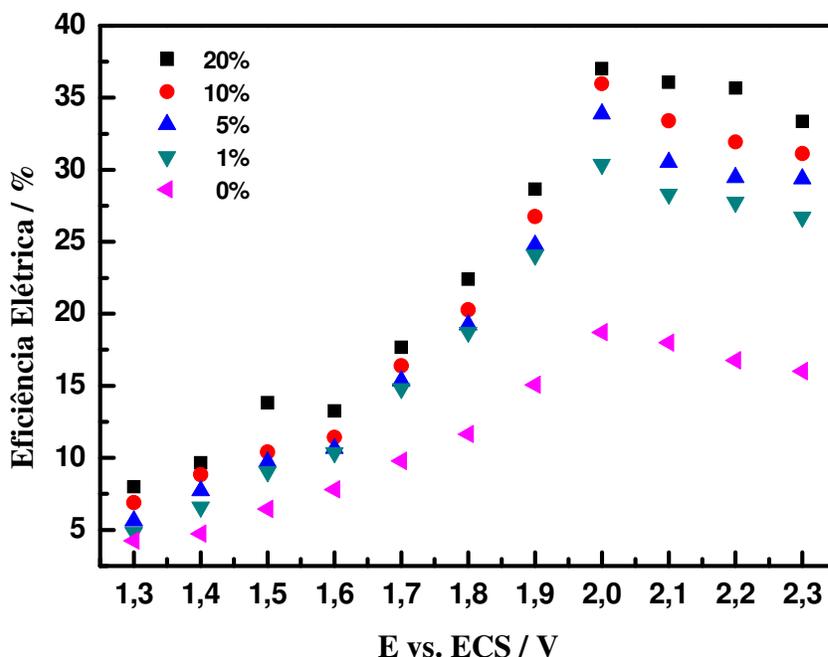


Figura 93 – Variação da eficiência elétrica (%) na formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado

Na Figura 93 pode-se observar a variação dos valores de eficiência elétrica da reação de formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado. Nota-se que, a exemplo da eficiência química, os valores de eficiência elétrica não apresentam grandes alterações com a variação da quantidade de óxido de paládio utilizado em cada experimento, nota-se que os experimentos com 20% apresentaram valores de eficiência um pouco superior às demais experiências.

Na variação dos valores de eficiência elétrica pode-se observar que nos potenciais de 2,1 V, 2,2 V e 2,3 V vs. ECS ocorreu uma diminuição da eficiência elétrica para a reação de formação do etilenoglicol, essa diminuição pode estar associada ao gasto de energia elétrica para as reações paralelas à reação de formação do etilenoglicol, essa diferença na eficiência elétrica em determinados potenciais aplicados pode ser observada na Figura 94.

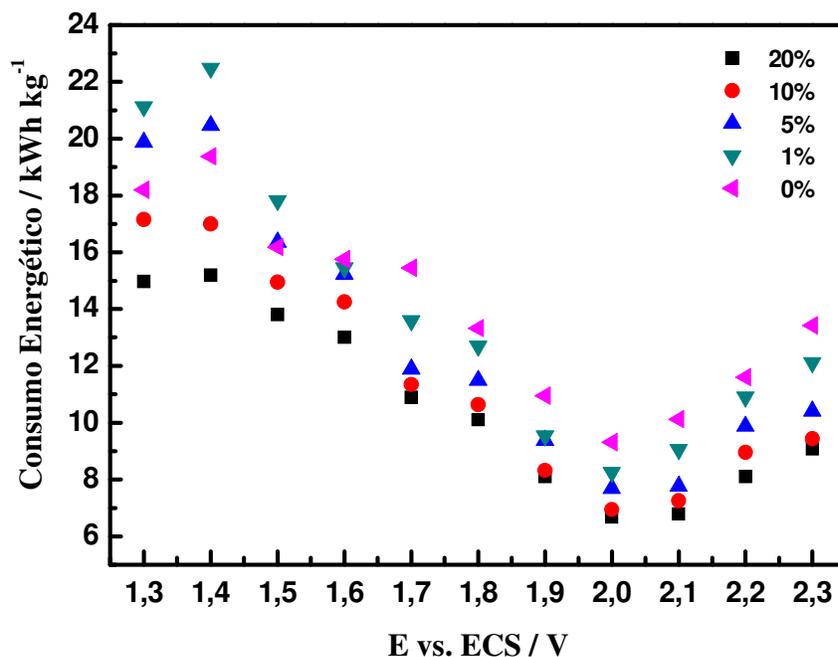


Figura 94– Variação do consumo energético ( $\text{kWh kg}^{-1}$ ) de etilenoglicol formado em função do potencial aplicado

Na Figura 94 pode-se observar a variação do consumo de energia da formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado. Nota-se que o consumo de energia diminui com o aumento do potencial aplicado até 2,0 V vs. ECS, alcançando o mínimo de aproximadamente 6  $\text{kWh kg}^{-1}$  de etilenoglicol utilizando o EDG com 20% de óxido de paládio. Nos potenciais mais positivos observa-se o aumento do consumo de energia a partir de 2,0 V vs. ECS, alcançando o máximo de 12  $\text{kWh kg}^{-1}$  de etilenoglicol utilizando o EDG com 1% de óxido de paládio. Nota-se ainda que, a exemplo da eficiência química e elétrica, os valores de consumo de energia não apresentam grandes alterações com a variação da quantidade de óxido de paládio utilizado em cada experimento, porém os experimentos com 20% apresentaram valores de consumo um pouco inferior aos demais experimentos.

A variação no consumo de energia nos potenciais mais positivos é semelhante à variação da eficiência elétrica na mesma faixa de potencial. Na Figura 93 observa-se a diminuição da eficiência elétrica da reação de formação do etilenoglicol entre os potenciais de 2,0 V e 2,3 V vs. ECS, nessa mesma faixa de potencial ocorre o aumento no consumo de energia por quilo de etilenoglicol formado. Essa diminuição na eficiência e aumento no consumo de energia, pode

estar associado as reações que ocorrem paralelamente à reação de formação do etilenoglicol, diminuindo assim a eficiência da aplicação da carga elétrica na reação principal e conseqüente aumento no consumo de energia.

Com relação aos resultados apresentados, o uso do óxido de paládio promoveu um aumento considerável na formação do etilenoglicol e uma diminuição da concentração do etanol, se comparado com os EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  e com o EDG catalisado com óxido de vanádio. Nota-se também que a variação da quantidade não promoveu grandes alterações nos valores de eficiência química, elétrica e no consumo de energia, sendo que os experimentos à 2,0 V vs. ECS apresentaram a melhor eficiência na aplicação da carga elétrica e o menor consumo de energia para a formação do etilenoglicol. Com os resultados dos experimentos catalisados com óxido de vanádio e óxidos de paládio, planejou-se a mudança para óxido de prata com o objetivo de se estudar as alterações na reação de oxidação do etileno.

#### **4.5.3 Oxidação do etileno utilizando EDG de $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$ com óxido de prata**

A análise dos resultados da oxidação do gás etileno mostrou a capacidade do EDG de  $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$  em formar etilenoglicol e etanol e a adição do óxido de paládio aumentou a formação de etilenoglicol e diminuiu a formação do etanol. Com os resultados apresentados, objetivou-se substituir o óxido de paládio pelo óxido de prata no EDG de  $\text{TiO}_2\text{RuO}_2$  em determinadas concentrações, para se estudar a interferência da adição do óxido de prata na formação dos produtos e na eficiência da oxidação do etilenoglicol, os resultados dos experimentos com óxido de prata são apresentados a seguir.

##### **- EDG com 20% de óxido de prata**

Nos experimentos de oxidação do etilenoglicol utilizando o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,661}(\text{RuO}_2)_{0,283}(\text{AgO})_{0,056}$ , foram quantificados o etilenoglicol e o etanol e os resultados dos experimentos com 20% de óxido de prata são apresentados a seguir.

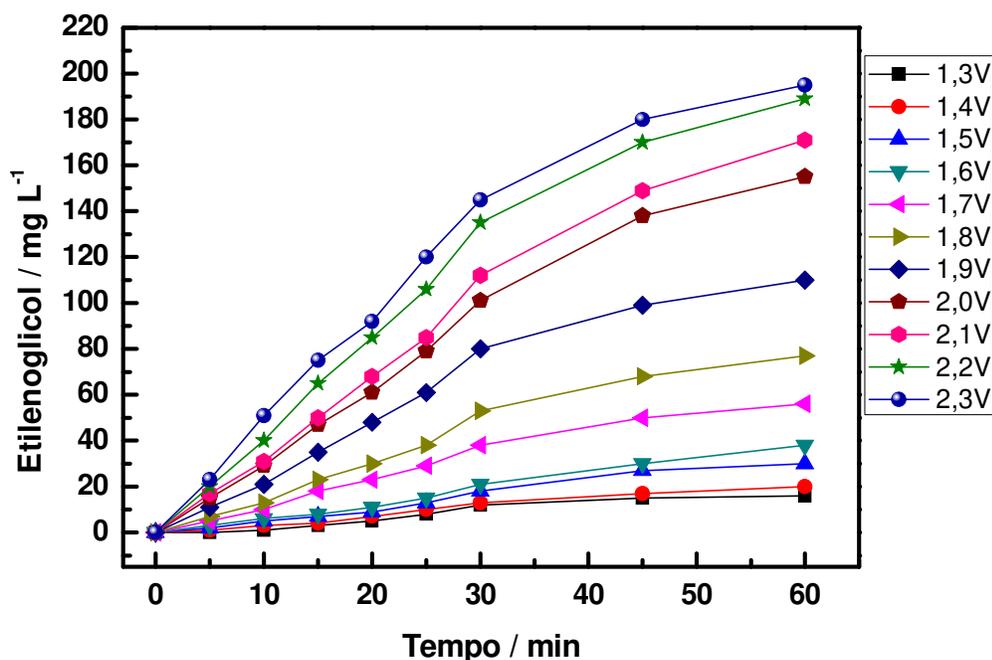


Figura 95 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 95 pode-se observar a variação da formação do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 20% de óxido de prata. Nota-se que a concentração do etilenoglicol aumentou com o aumento do potencial aplicado até 2,3 V vs. ECS alcançando 195 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol ao final de uma hora de experimento. Observa-se na Figura 95 a tendência de estabilização das concentrações do etilenoglicol em função do tempo a partir de 30 minutos de experimento, essa tendência de estabilização pode estar associada as reações que ocorrem paralelamente à reação de formação do etilenoglicol, uma das reações que ocorrem paralelamente à reação do etilenoglicol é a reação de formação do etanol a partir da oxidação do etileno, os resultados da formação do etanol são apresentados na Figura 96.

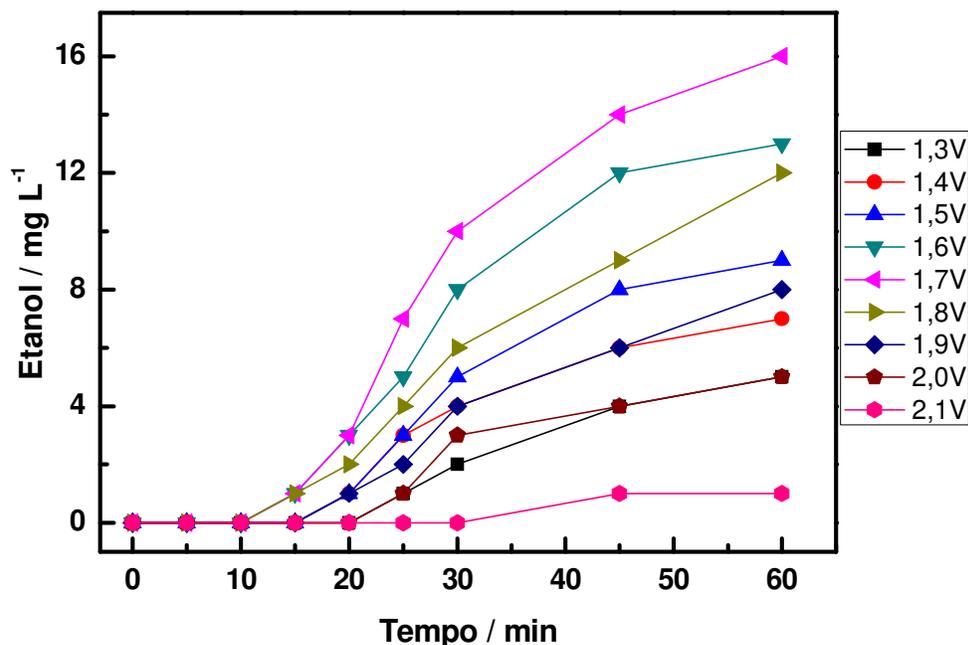


Figura 96 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 20% de prata. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$

Na Figura 96 pode-se observar a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 20% de óxido de prata. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na concentração do etanol até o potencial de 1,7 V vs. ECS alcançando 16 mg  $\text{L}^{-1}$  do álcool, em potenciais mais positivos observou-se a diminuição da concentração do etanol alcançando 2 mg  $\text{L}^{-1}$  em 2,1 V vs. ECS ao final de uma hora de experimento e nos potenciais de 2,2 V e 2,3 V vs. ECS não ocorreu a detecção do etanol.

Observando ainda a Figura 96, nota-se que a detecção do etanol ocorre somente a partir de 15 minutos para os experimentos a 1,6 V, 1,7 V e 1,8 V vs. ECS, possivelmente devido a adição do óxido de prata, pois o uso do óxido de vanádio promoveu a detecção do etanol desde o início dos experimentos. A variação da concentração do etanol e do etilenoglicol pode ser observada também na Figura 97.

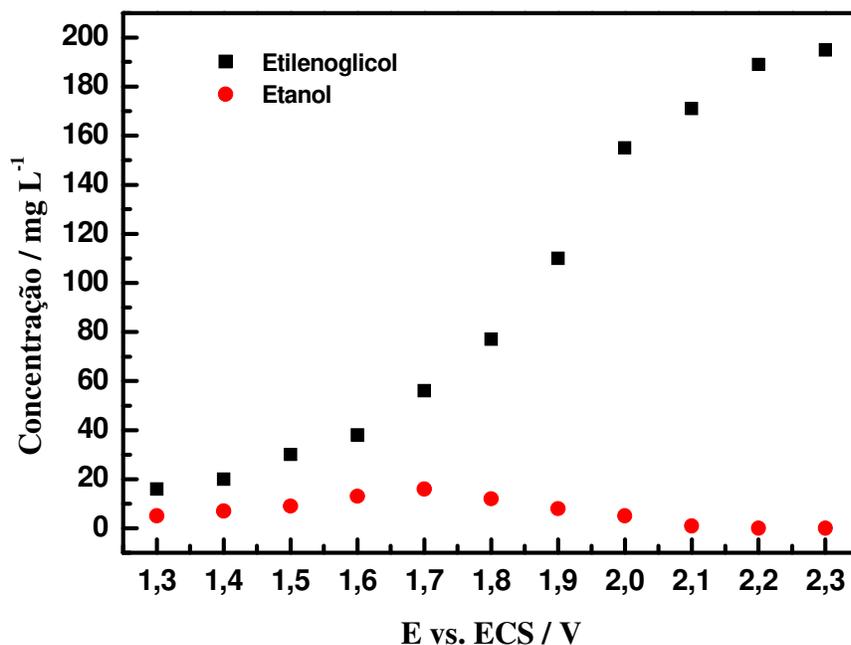


Figura 97 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 20% de prata

Na Figura 97 pode-se observar a variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 20% de óxido de prata. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na formação do etilenoglicol até o potencial de 2,3 V vs. ECS, porém pode-se observar uma tendência de estabilização da concentração em função do potencial aplicado, possivelmente associado à melhor faixa de potencial para a formação do etilenoglicol. Essa variação não se observa para a formação do etanol, pois a concentração do álcool aumenta com o aumento do potencial aplicado até 1,7 V vs. ECS, mas em potenciais mais positivos observa-se uma diminuição da concentração final, não sendo detectado nos potenciais 2,2 V e 2,3 V vs. ECS, possivelmente devido o melhor potencial de formação do etanol ser 1,7 V vs. ECS.

Os resultados da formação do etanol e etilenoglicol utilizando EDG com 20% de óxido de prata mostraram que a adição do óxido de prata aumentou a formação do etilenoglicol se comparado com o EDG de TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>, por isso foi utilizado o EDG com 10% de óxido de prata e os resultados são apresentados a seguir.

### - EDG com 10% de óxido de prata

Nos experimentos de oxidação do etilenoglicol utilizando o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,679}(\text{RuO}_2)_{0,292}(\text{AgO})_{0,029}$ , foram quantificados o etilenoglicol e o etanol e os resultados dos experimentos com 10% de óxido de prata são apresentados nas Figuras 98 a 100.

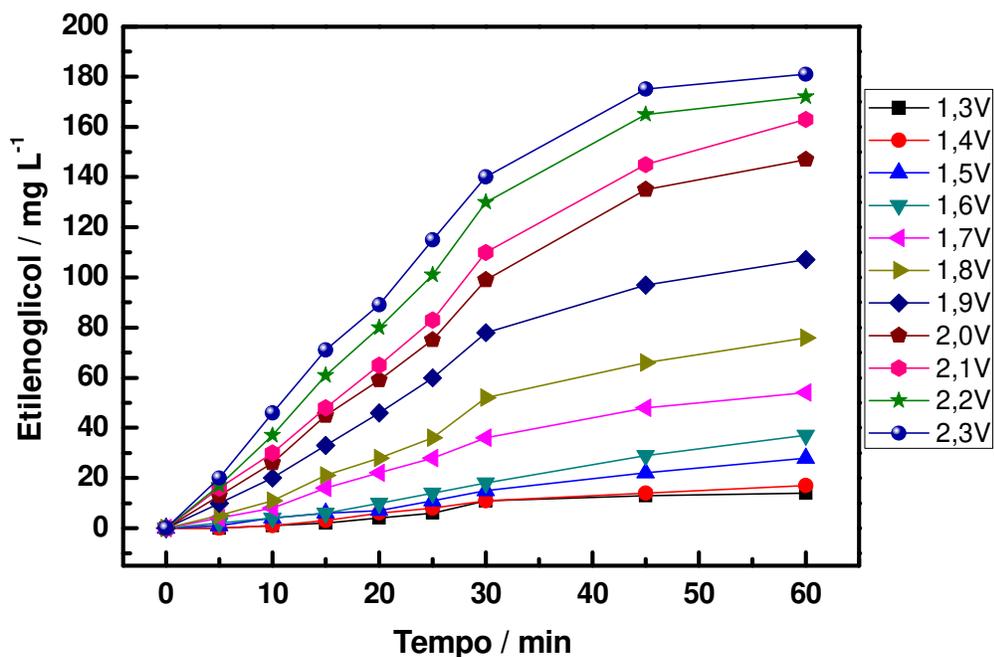


Figura 98 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de prata. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 98 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 10% de óxido de prata. Nota-se que a concentração do etilenoglicol aumenta com o aumento do potencial aplicado até 2,3 V vs. ECS, alcançando 181 mg L<sup>-1</sup>, porém as concentrações obtidas nos experimentos com EDG com 10% de óxido de prata alcançaram valores menores se comparado com os experimentos com 20% de óxido de prata, essa redução pode estar associada a diminuição da quantidade de óxido de prata. A exemplo dos demais experimentos, a Figura 98 apresenta um perfil de estabilização a partir de trinta minutos de experimento, esse perfil de estabilização pode estar associado às reações que ocorrem simultaneamente à reação de formação do etilenoglicol a partir da oxidação do etileno, um

exemplo dessas reações paralelas é a reação de formação do etanol, que também se origina da oxidação do etileno. Os resultados da formação do etanol a partir do etileno são apresentados na Figura 99.

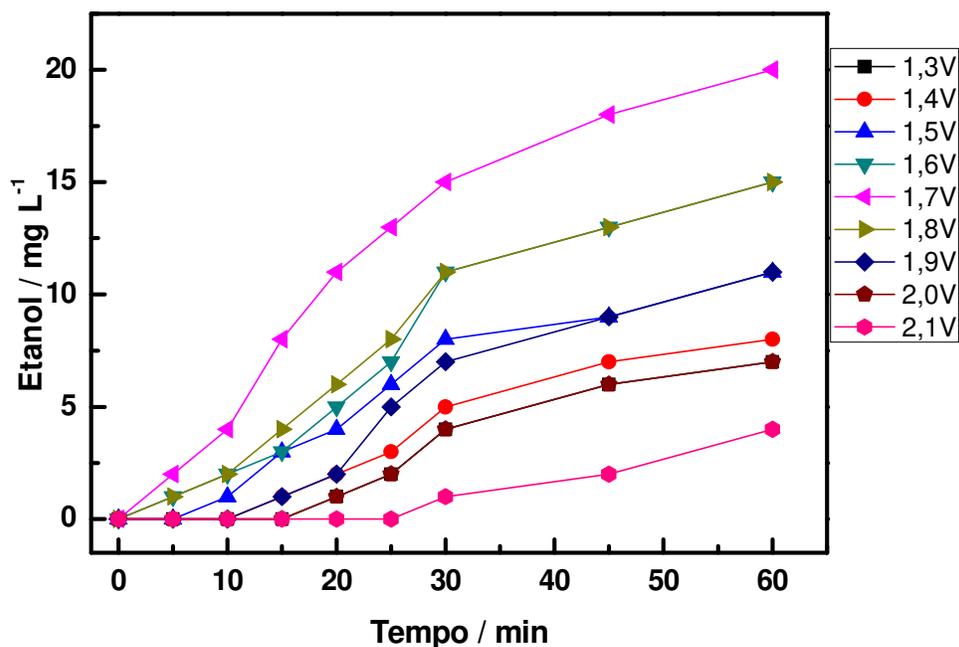


Figura 99 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 10% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 99 pode observar a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando eletrodos de difusão gasosa com 10% de óxido de prata. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento da concentração do etanol até 1,7 V vs. ECS, alcançando 20 mg L<sup>-1</sup> ao final de uma hora de experimento, em potenciais mais positivos ocorreu uma diminuição na concentração do etanol, alcançando o mínimo de 4 mg L<sup>-1</sup> em 2,1 V vs. ECS.

Observando ainda a Figura 99 nota-se que a detecção do etanol ocorreu em todas as amostragens no experimento a 1,7 V vs. ECS, esse fato pode estar relacionado com a diminuição da quantidade utilizada e o conseqüente aumento na formação do etanol. Outra diferença observada nestes experimentos com 10% de prata foi a manutenção da faixa de potencial onde ocorreu a detecção do álcool, mantendo-se entre 1,3 V e 2,1 V vs. ECS.

Com os resultados apresentados, nota-se que a diminuição da quantidade de prata no EDG promoveu uma diminuição na concentração do etilenoglicol e um aumento na concentração do etanol, a variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado é apresentado na Figura 100.

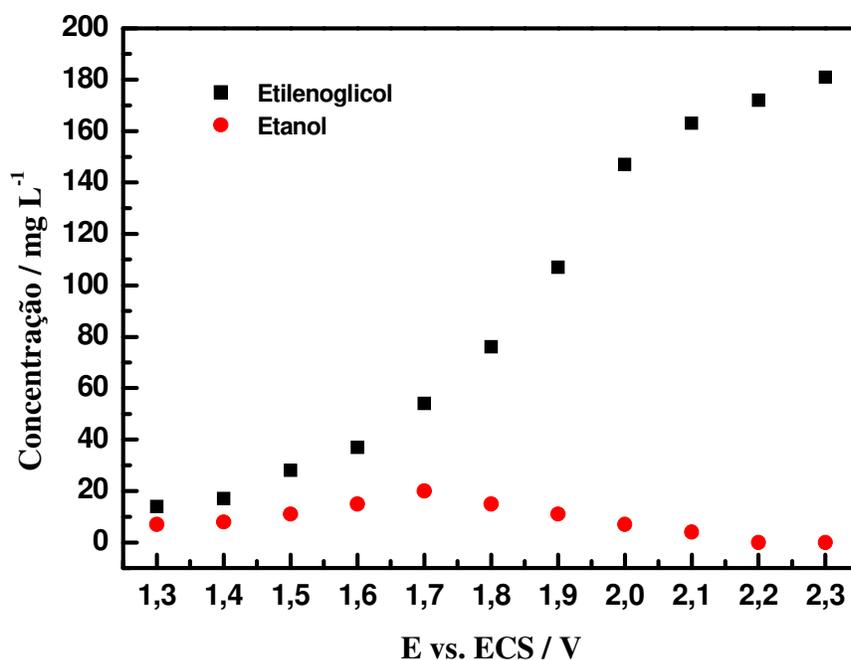


Figura 100 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 10% de prata

Na Figura 100 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando eletrodos de difusão gasosa com 10% de óxido de prata. Nota-se que o aumento da concentração final do etilenoglicol apresenta uma tendência de estabilização nos potenciais mais positivos a partir de 2,0 V vs. ECS, essa tendência pode estar associada a melhor faixa de potencial para a formação do etilenoglicol.

Com relação a variação das concentrações finais do etanol nota-se que a concentração máxima é obtida em 1,7 V vs. ECS, nos outros potenciais foram obtidas concentrações próximas a zero, possivelmente o uso do óxido de prata melhorou o rendimento da reação do etilenoglicol com diminuição na formação do etanol se comparado com o EDG de TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>.

### - EDG com 5% de óxido de prata

Para os experimentos de oxidação do gás etileno foi utilizado o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,689}(\text{RuO}_2)_{0,296}(\text{AgO})_{0,015}$  com 5% de óxido de prata e os resultados são apresentados a seguir.

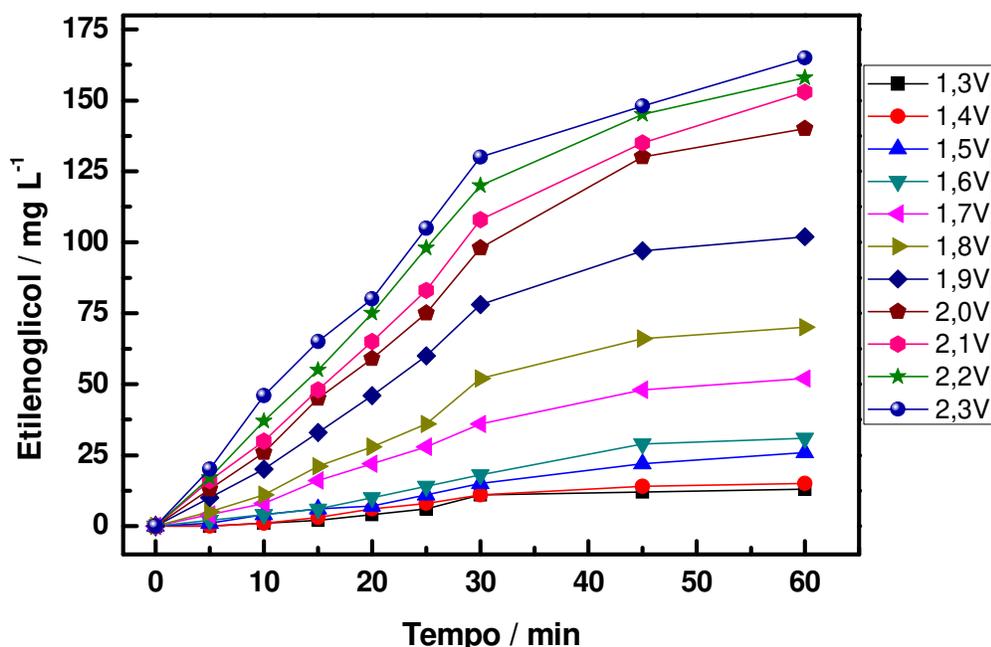


Figura 101 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de prata. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 101 pode-se observar a variação na concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 10% de óxido de prata. Nota-se o aumento da concentração do etilenoglicol com o aumento do potencial aplicado até 2,3 V vs. ECS, alcançando 165 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol.

Observando a Figura 101 nota-se a diminuição das concentrações do etilenoglicol em todos os experimentos se comparado com os experimentos com 20% e 10% de óxido de prata, essa diminuição pode estar associada a diminuição da quantidade de óxido de prata utilizado em cada um dos eletrodos. Observa-se ainda a tendência de estabilização das concentrações em função do tempo a partir de 30 minutos, esse perfil de estabilização pode estar associado a ocorrência de reações paralelas à reação de formação do etilenoglicol.

Com a diminuição da quantidade de catalisador utilizado, ocorreu a diminuição das concentrações do etilenoglicol, porém foi observado o aumento nas concentrações do etanol nos experimentos com 5%, os resultados da formação do etanol são apresentados na Figura 102.

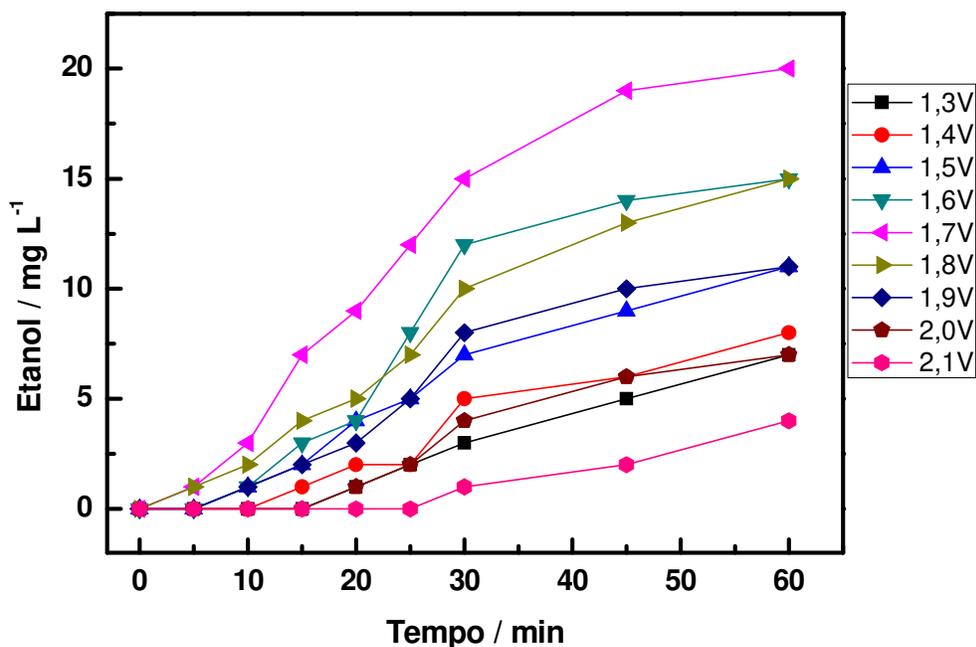


Figura 102 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 5% de prata. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 102 pode-se observar a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 5% de óxido de prata. Nota-se o aumento da concentração do etanol com o aumento do potencial aplicado até 1,7 V vs. ECS, alcançando concentração máxima de 20 mg L<sup>-1</sup> ao final de uma hora de experimento, em potenciais mais positivos observou-se a diminuição da concentração do álcool, alcançando a concentração de 4 mg L<sup>-1</sup> de etanol em 2,1 V vs. ECS.

Com a diminuição da concentração do óxido de prata, observou-se que o etano foi detectado em todos os potenciais aplicados, com exceção de 2,2 V e 2,3 V vs. ECS, que a exemplo dos experimentos anteriores, obteve detecção do álcool entre 1,3 V vs. ECS e 2,1 V vs. ECS. A variação da concentração final do etanol e etilenoglicol em função do potencial aplicado podem ser observadas na Figura 103.

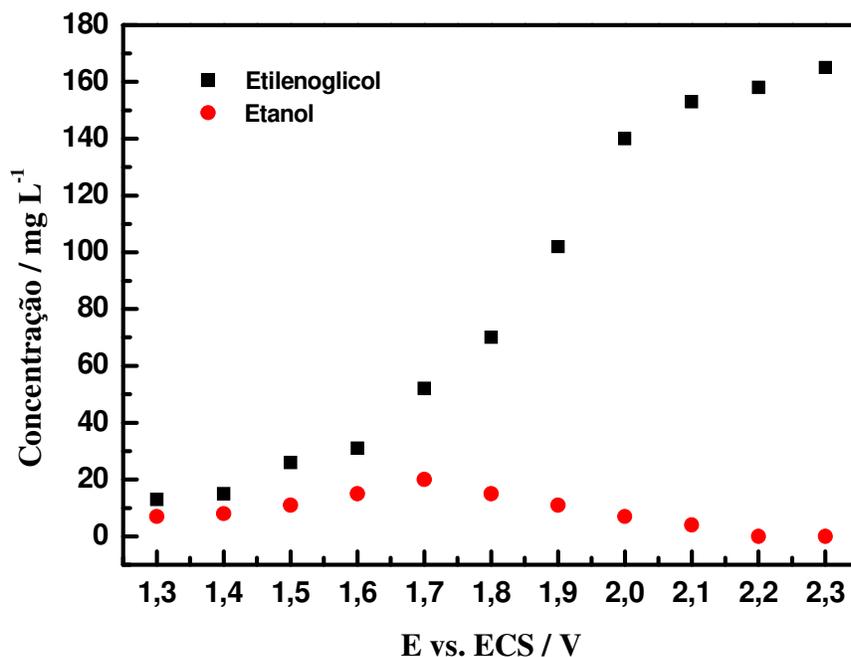


Figura 103 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 5% de prata

Na Figura 103 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando eletrodos de difusão gasosa com 5% de óxido de prata. Nota-se que o aumento da concentração final do etilenoglicol apresenta uma tendência de estabilização nos potenciais mais positivos a partir de 2,0 V vs. ECS, essa tendência pode estar associada ao melhor potencial para a formação do etilenoglicol em 2,0 V vs. ECS.

Com relação a variação das concentrações finais do etanol nota-se que a concentração máxima é obtida em 1,7 V vs. ECS, nos potenciais mais positivos ocorreu a diminuição da concentração final até o potencial 2,1 V vs. ECS.

#### **- EDG com 1% de óxido de prata**

Para os experimentos de oxidação do gás etileno foi utilizado o EDG de  $(\text{TiO}_2)_{0,698}(\text{RuO}_2)_{0,299}(\text{AgO})_{0,003}$  com 1% de óxido de prata e os resultados são apresentados a seguir.

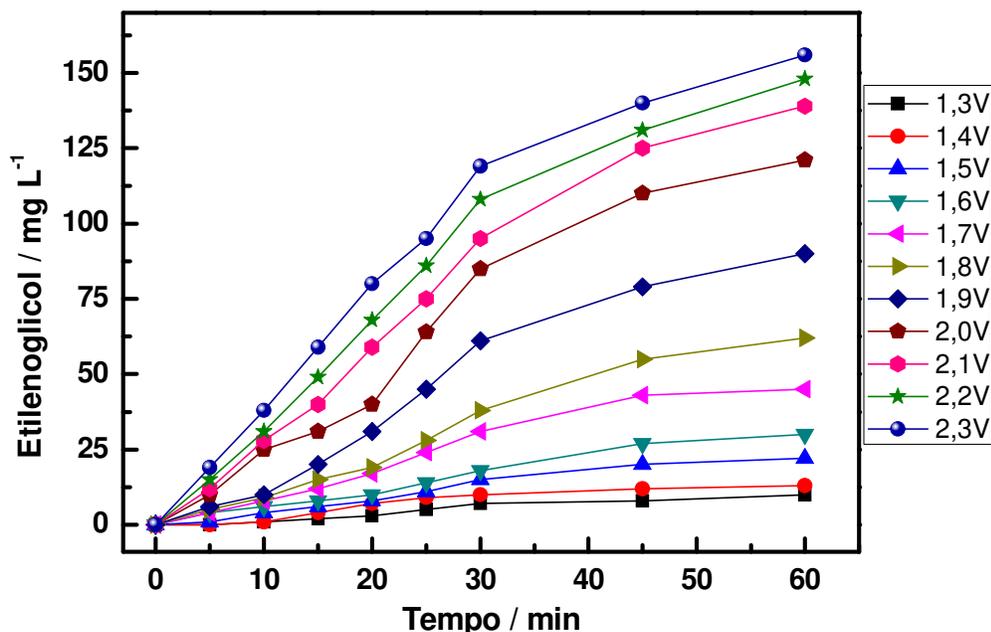


Figura 104 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de prata. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$

Na Figura 104 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando o eletrodo de difusão gasosa com 1% de óxido de paládio. Nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na formação do etilenoglicol até o potencial de 2,3 V vs. ECS, alcançando a concentração máxima de 156 mg  $\text{L}^{-1}$  ao final de uma hora de experimento. Observando ainda a Figura 104, nota-se uma tendência de estabilização da concentração do etilenoglicol em função do tempo a partir de trinta minutos de experimento, essa tendência pode estar associada as reações que ocorrem paralelamente à reação de formação do etilenoglicol.

Comparando os resultados com as diferentes quantidades de óxido de prata, nota-se que o aumento da quantidade de óxido de prata promoveu uma aumento na concentração de etilenoglicol em todos os potenciais estudados, alcançando 195 mg  $\text{L}^{-1}$  de etilenoglicol no experimento a 2,3 V vs. ECS utilizando o eletrodo de difusão gasosa com 20% de óxido de prata, com a diminuição da quantidade do catalisador observou-se a diminuição das concentrações do etilenoglicol, alcançando 156 mg  $\text{L}^{-1}$  no experimento a 2,3 V vs. ECS com 1%, porém estas concentrações foram superiores a concentração máxima alcançada pelo EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ , 161 mg  $\text{L}^{-1}$  de

etilenoglicol. Na Figura 105 são apresentados os resultados da formação do etanol em função do tempo de experimento e os resultados são apresentados na Figura 105.

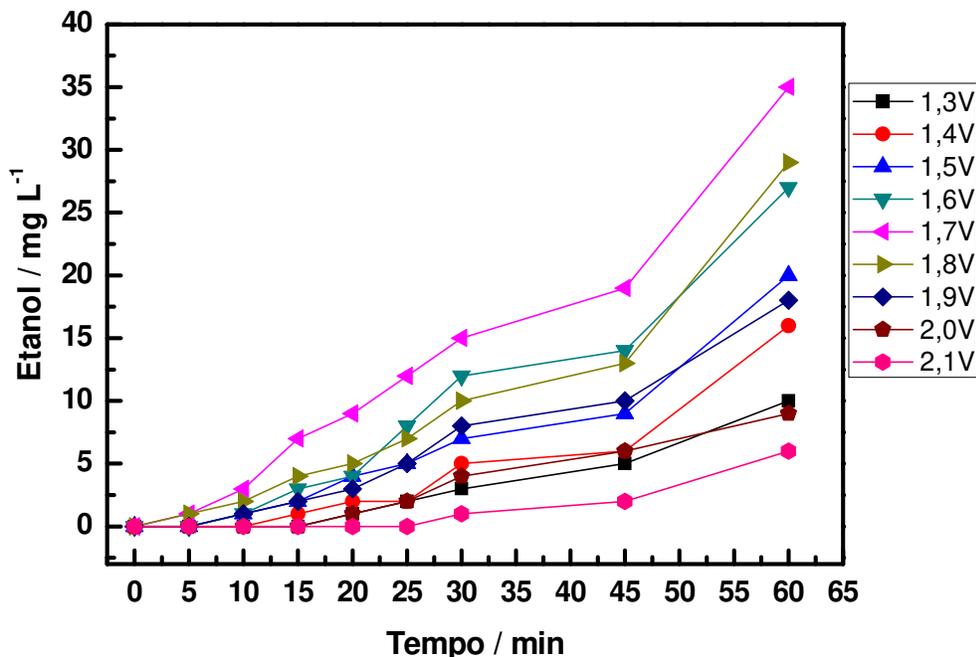


Figura 105 – Variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando o EDG com 1% de prata. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$

Na Figura 105 pode-se observar a variação da concentração do etanol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 1% de óxido de prata. Nota-se o aumento da concentração do etanol com o aumento do potencial aplicado até 1,7 V vs. ECS, alcançando concentração máxima de 35  $\text{mg L}^{-1}$  ao final de uma hora de experimento, em potenciais mais positivos observou-se a diminuição da concentração do álcool, alcançando a concentração de 6  $\text{mg L}^{-1}$  de etanol em 2,1 V vs. ECS ao final de uma hora de experimento.

A redução da quantidade do óxido de prata promoveu o aumento das concentrações do etanol, porém o álcool foi detectado entre os potenciais 1,3 V e 2,1 V vs. ECS, mesma faixa de potencial dos outros experimentos com quantidades diferentes de óxido de prata. A variação da concentração final do etanol e etilenoglicol em função do potencial aplicado podem ser observadas na Figura 106.

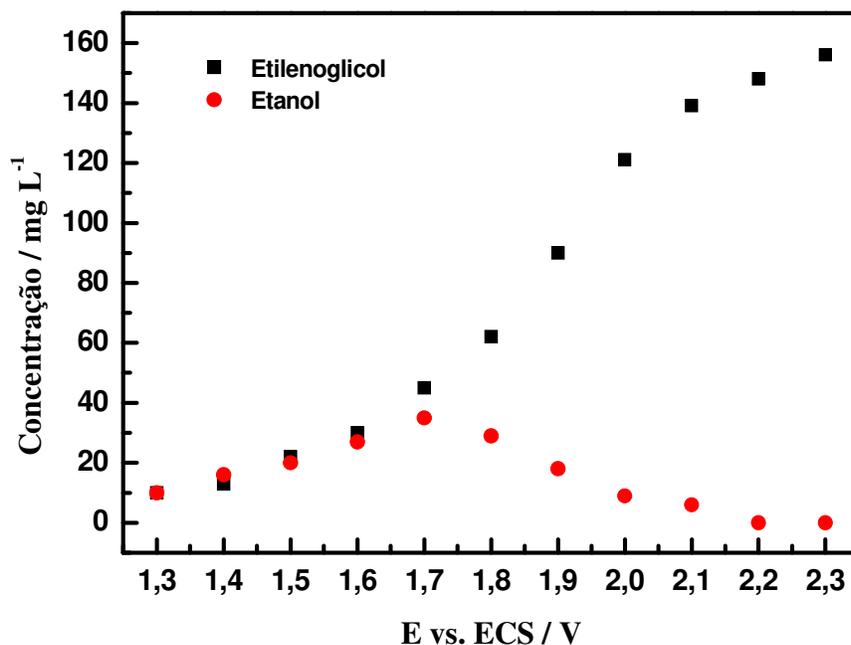


Figura 106 – Variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado utilizando o EDG com 1% de prata

Na Figura 106 pode-se comparar a variação da concentração final do etilenoglicol e etanol em função do potencial aplicado, nota-se que o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento nas concentrações finais dos produtos, porém o etilenoglicol alcançou maiores concentrações, 156 mg L<sup>-1</sup> a 2,3 V vs. ECS, enquanto o etanol alcançou a concentração máxima em 1,7 V vs. ECS com 35 mg L<sup>-1</sup>. Em potenciais mais positivos, ocorreu diminuição na concentração final dos dois produtos, possivelmente associado à melhor faixa de potencial de oxidação do etileno para cada um dos produtos.

Nos experimentos com 1% de óxido de prata, observou-se que o etilenoglicol apresentou concentrações próximas à do etanol até o potencial de 1,7 V vs. ECS, em potenciais mais positivos, as concentrações finais do etanol diminuíram enquanto as concentrações do etilenoglicol aumentaram. A relação das concentrações finais dos experimentos com 1% de óxido de prata apresentaram características próximas aos experimentos com EDG de TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> (Figura 56), isso pode estar relacionado com a quantidade mínima estudada do óxido de prata presente no EDG.

Na comparação dos resultados do EDG com óxido de prata, observou-se que os eletrodos de difusão gasosa são eficientes na oxidação do gás etileno, porém é necessário quantificar a eficiência química na conversão das moléculas do etileno formando etilenoglicol e etanol.

O estudo da eficiência química na oxidação do etileno e formação do etilenoglicol é importante para se estabelecer o valor de pressão mais indicado, fornecendo ao EDG somente a quantidade de gás suficiente para uma conversão estequiométrica durante o experimento, com o objetivo principal de diminuir ao máximo o consumo desse reagente durante do processo de síntese. Os resultados de eficiência dos EDG com diferentes quantidades de óxido de prata são apresentados na Figura 107.

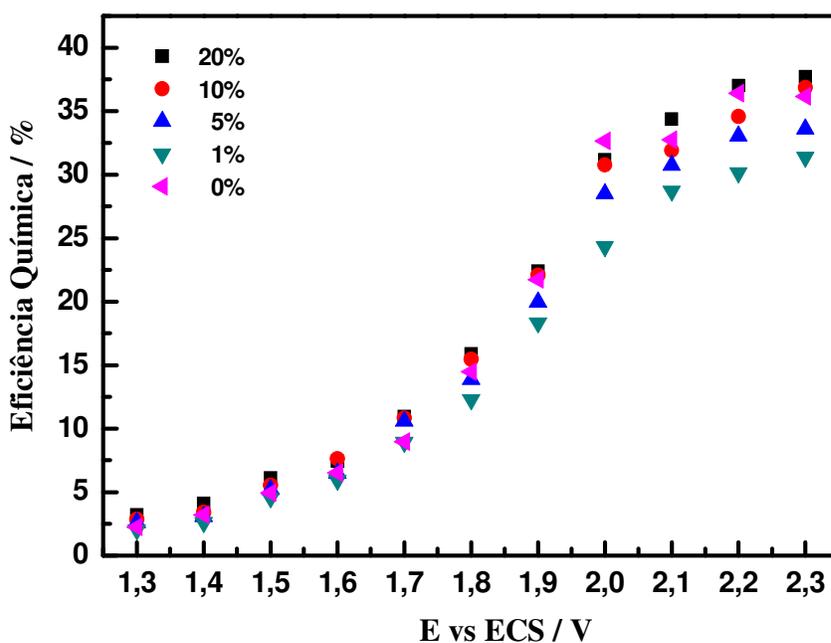


Figura 107 – Variação da eficiência química (%) do etilenoglicol em função do potencial aplicado

Na Figura 107 pode-se observar a variação da eficiência química na conversão das moléculas do etileno em etilenoglicol em função do potencial aplicado. Nota-se que a variação da quantidade de prata não promoveu grandes variações na eficiência química em cada potencial aplicado, porém o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento na eficiência de conversão do etileno para etilenoglicol até o potencial de 2,3 V vs. ECS, alcançando 37% de eficiência com 20% de óxido de prata.

Os resultados de eficiência química mostraram que a variação na quantidade pouco alterou a eficiência na conversão do etileno em etilenoglicol e que a eficiência na conversão é dependente do potencial aplicado. Com relação à reação de oxidação do etileno é necessário avaliar a eficiência da aplicação da carga elétrica na reação de formação do etilenoglicol. Os resultados da eficiência elétrica são apresentados na Figura 108.

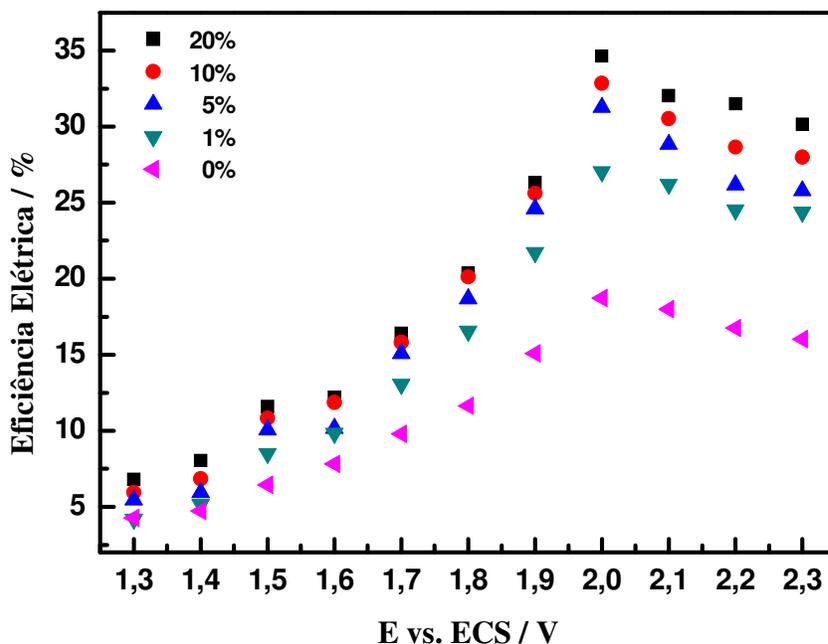


Figura 108 – Variação da eficiência elétrica (%) na formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado

Na Figura 108 pode-se observar a variação dos valores de eficiência elétrica da reação de formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado. Nota-se que, a exemplo da eficiência química, os valores de eficiência elétrica não apresentam grandes alterações com a variação da quantidade de óxido de prata utilizado em cada experimento, alcançando o máximo de 34 % a 2,0 V vs. ECS com 20% de catalisador.

Na variação dos valores de eficiência elétrica pode-se observar que nos potenciais de 2,1 V, 2,2 V e 2,3 V vs. ECS ocorreu uma diminuição da eficiência elétrica para a reação de formação do etilenoglicol alcançando 30 % de eficiência, essa diminuição pode estar associada corrente elétrica aplicada nas reações paralelas à reação de formação do etilenoglicol, essa diferença na eficiência elétrica em determinados potenciais aplicados pode ser observada na Figura 109.

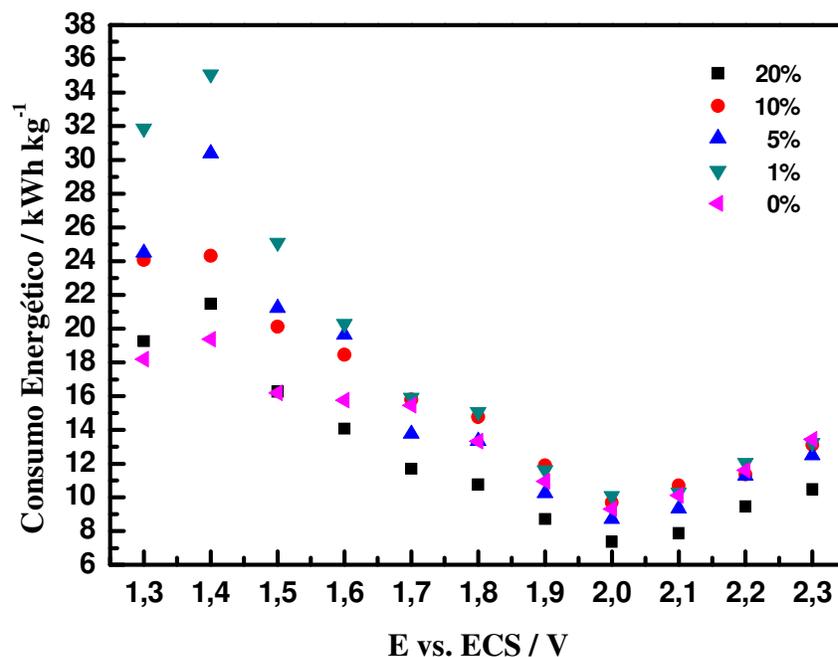


Figura 109 – Variação do consumo energético ( $\text{kWh kg}^{-1}$ ) de etilenoglicol formado em função do potencial aplicado

Na Figura 109 pode-se observar a variação do consumo de energia da formação do etilenoglicol em função do potencial aplicado. Nota-se que o consumo de energia diminui com o aumento do potencial aplicado até 2,0 V vs. ECS, alcançando o mínimo de aproximadamente 7  $\text{kWh kg}^{-1}$  de etilenoglicol utilizando o EDG com 20% de óxido de paládio. Nos potenciais mais positivos observa-se o aumento do consumo de energia a partir de 2,0 V vs. ECS, alcançando o máximo de 13  $\text{kWh kg}^{-1}$  de etilenoglicol utilizando o EDG com 1% de óxido de paládio no potencial de 2,3 V vs. ECS.

A variação no consumo de energia nos potenciais mais positivos é semelhante à variação da eficiência elétrica na mesma faixa de potencial. Na Figura 108 observa-se a diminuição da eficiência elétrica da reação de formação do etilenoglicol entre os potenciais de 2,0 V e 2,3 V vs. ECS, nessa mesma faixa de potencial ocorre o aumento no consumo de energia por quilo de etilenoglicol formando. Essa diminuição na eficiência e aumento no consumo de energia, pode estar associado as reações que ocorrem paralelamente à reação de formação do etilenoglicol, diminuindo assim a eficiência da aplicação da carga elétrica na reação principal e conseqüente aumento no consumo de energia.

#### 4.5.4 Oxidação do etileno utilizando experimentos à corrente constante

Os resultados apresentados mostram que o EDG é eficiente na formação do etilenoglicol a partir da oxidação do etileno, alcançando máximo de  $161 \text{ mg L}^{-1}$  em  $2,3 \text{ V vs. ECS}$  nos experimentos com eletrodos de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ . Com a adição de outros metais térmicos, observou-se o aumento da formação do etilenoglicol quando se utilizou óxido de paládio, alcançando  $209 \text{ mg L}^{-1}$  no experimento a  $2,3 \text{ V vs. ECS}$  e 20% de óxido de paládio.

Os resultados mostraram que o máximo de etilenoglicol detectado foi no potencial de  $2,3 \text{ V vs. ECS}$ , nos experimentos de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  e com 20% de óxido de paládio, porém a eficiência na aplicação da carga elétrica na reação de formação do etilenoglicol mostrou que o potencial mais eficiente foi  $2,0 \text{ V vs. ECS}$ . Esta diferença entre o potencial de maior produção de etilenoglicol e o potencial de maior eficiência elétrica pode estar associado a melhor faixa de potencial para a reação de formação do etilenoglicol, visto que em todos os experimentos observou-se uma tendência de estabilização das concentrações finais em função do potencial aplicado a partir de  $2,0 \text{ V vs. ECS}$ , possivelmente resultado a interferência de reações que ocorrem paralelamente à reação de formação do etilenoglicol.

Devido a diferença nos potenciais de maior produção e maior eficiência para o etilenoglicol, utilizou-se experimentos à corrente constante para a formação do etilenoglicol utilizando EDG com 20% de óxido de paládio, devido ao melhor rendimento na formação do etilenoglicol. Os resultados da formação do etilenoglicol em corrente constante são apresentados a seguir.

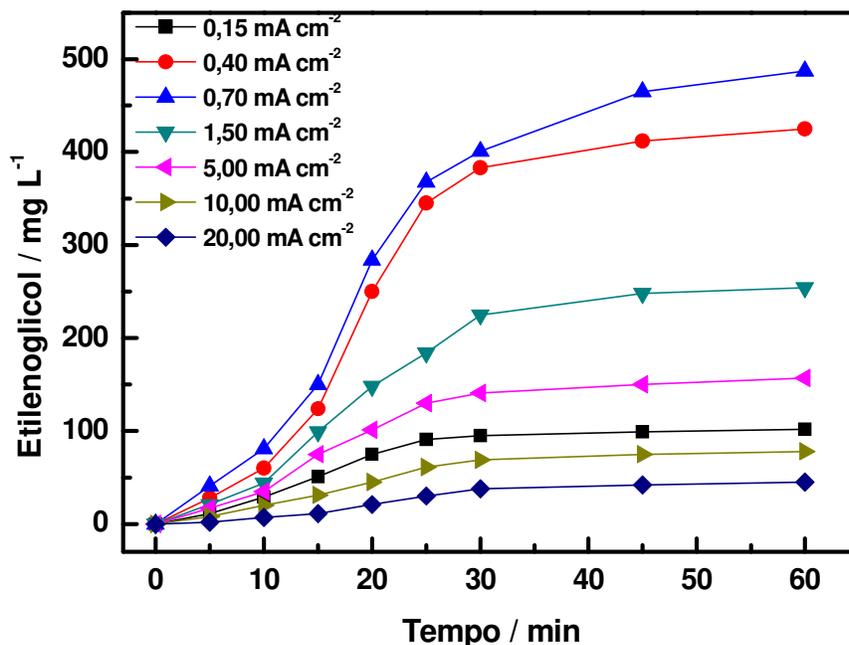


Figura 110 – Variação da Concentração do etilenoglicol em função do tempo de eletrólise. Eletrólito: 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Na Figura 110 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento, utilizando EDG com 20 % de paládio. Nota-se em todos os experimentos a tendência de estabilização da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento, possivelmente devido as reações que ocorrem paralelamente à reação de formação do etilenoglicol.

Nota-se na Figura 110 o aumento da concentração do etilenoglicol com o aumento da densidade de corrente aplicada até 0,7 mA cm<sup>-2</sup> alcançando 487 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol ao final de uma hora de experimento, em potenciais mais positivos observou-se que a concentração diminuiu com o aumento da densidade de corrente aplicada, alcançando 45 mg L<sup>-1</sup> em 20,00 mA cm<sup>-2</sup>.

Observando os resultados da Figura 110 nota-se que a maior concentração alcançada foi 487 mg L<sup>-1</sup> em 0,7 mA cm<sup>-2</sup>, esse resultado foi superior aos experimentos de TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>, onde o melhor resultado para a formação do etilenoglicol alcançou 341 mg L<sup>-1</sup> na mesma densidade de corrente, mostrando que a adição do óxido de paládio melhorou o processo de formação do etilenoglicol. A variação da concentração final do etilenoglicol nos experimentos a corrente constante pode ser melhor observada na Figura 111.

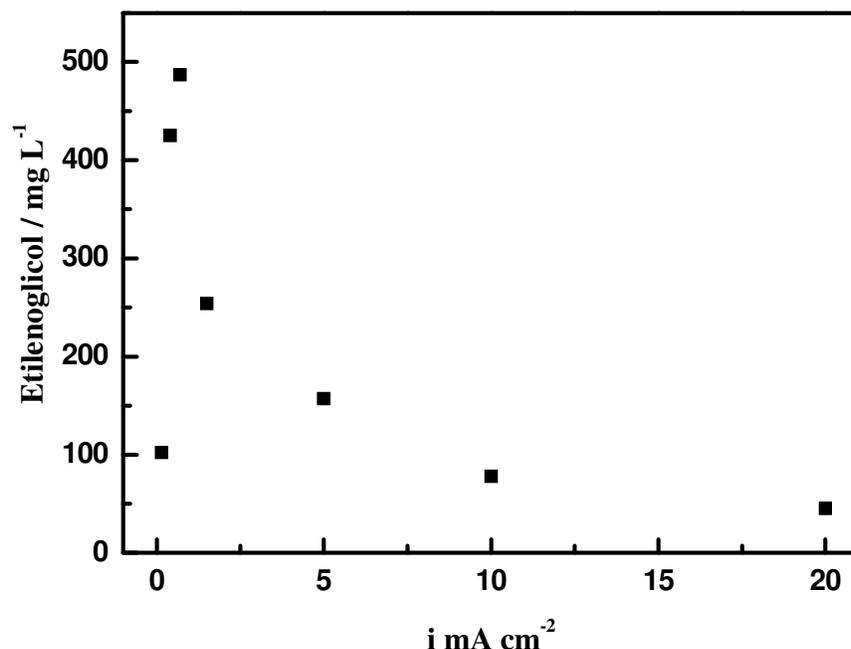


Figura 111 – Variação da concentração final de etilenoglicol em função da densidade de corrente aplicada. Eletrólito: 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$

Na Figura 111 pode-se observar a variação da concentração final do etilenoglicol em função da densidade de corrente aplicada utilizando EDG com 20% de óxido de paládio. Nota-se o aumento da concentração final do etilenoglicol com o aumento da corrente aplicada iniciando-se em 0,15  $\text{mA cm}^{-2}$  com 102  $\text{mg L}^{-1}$  de etilenoglicol, alcançando o máximo de 487  $\text{mg L}^{-1}$  de etilenoglicol com corrente de 0,7  $\text{mA cm}^{-2}$ , nas correntes superiores foi observada a diminuição da concentração do etilenoglicol com o aumento da densidade de corrente aplicada, alcançando o menor valor em 20,00  $\text{mA cm}^{-2}$  com a concentração de 45  $\text{mg L}^{-1}$  de etilenoglicol.

Essa diminuição da concentração do etilenoglicol nas correntes acima de 0,7  $\text{mA cm}^{-2}$  pode estar associada ao excesso de densidade de corrente aplicada para a relação volume de gás e área ativa do EDG, assim o excesso de densidade de corrente poderia estar gerando outras reações, paralelas a formação do etilenoglicol, como por exemplo a reação de desprendimento de  $\text{O}_2$ . A diminuição da formação do etilenoglicol com o aumento da densidade de corrente também pode ser observada na variação a eficiência química, Figura 112.

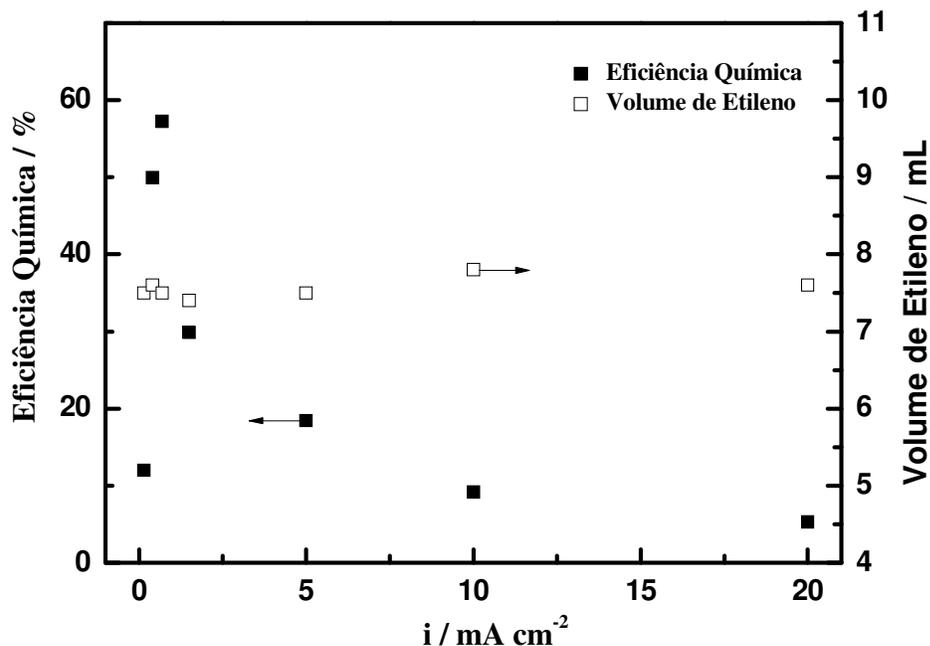


Figura 112 – Variação da eficiência química (%) e o volume de etileno fornecido (mL) ambos em função da densidade de corrente aplicada

Na Figura 112 observa-se a variação dos valores de eficiência química em função do potencial aplicado utilizando eletrodos de difusão gasosa com 20% de óxido de paládio. Nota-se que os valores de eficiência química alcançaram máximo de aproximadamente 57 % para a densidade de corrente de 0,7 mA cm<sup>-2</sup>, nas maiores densidades de corrente observou-se uma diminuição dos valores de eficiência, alcançando o mínimo de 5% em 20,00 mA cm<sup>-2</sup>, esses resultados são superiores aos obtidos com EDG de TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>, onde alcançaram eficiência química de 51% para a formação do etilenoglicol a partir da oxidação do etileno.

Observa-se ainda que o aumento na eficiência química está associado ao aumento da densidade de corrente aplicada e não relacionado à variação do volume do gás durante os experimentos, isso porque o volume de etileno fornecido obteve pequenas variações próximas a 8 mL por hora de experimento. Na reação de oxidação a corrente constante, do etileno com formação do etilenoglicol é importante estabelecer a eficiência na aplicação da carga elétrica na reação de formação do etilenoglicol, os resultados da eficiência elétrica são apresentados na Figura 113.

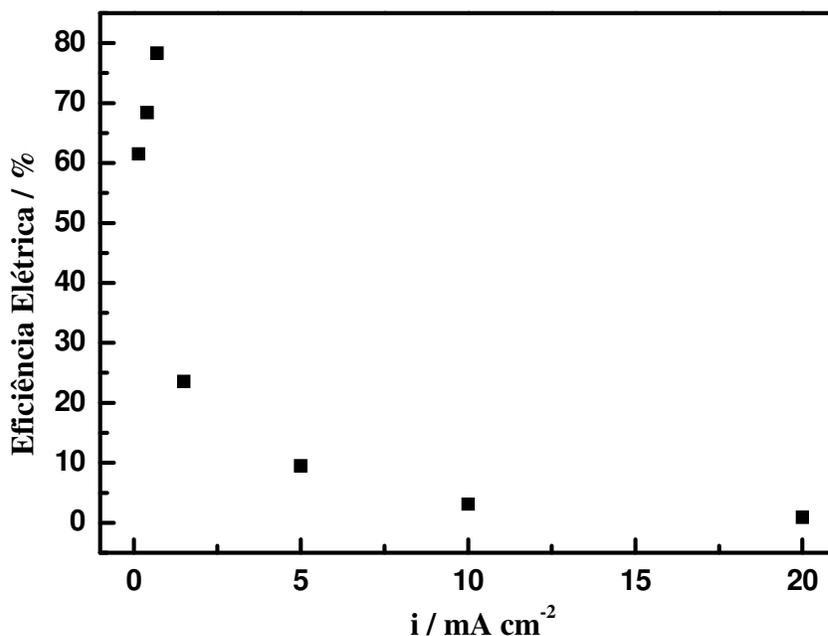


Figura 113 – Variação da Eficiência Elétrica (%) em função da densidade de corrente aplicada

Na Figura 113 pode-se observar a variação da eficiência elétrica em função da densidade de corrente aplicada utilizando eletrodos de difusão gasosa com 20% de óxido de paládio. Nota-se que a eficiência aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada até  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  alcançando a eficiência aproximada de 78%, em densidades de corrente superiores observou-se uma diminuição na eficiência elétrica, alcançando o valor mínimo de 0,9% em  $20,00 \text{ mA cm}^{-2}$ , esses resultados são superiores aos obtidos com EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ , 66% de eficiência máxima para a formação do etilenoglicol a partir da oxidação do etileno. Essa diminuição pode estar associada a melhor densidade de corrente de  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  para a oxidação do etileno e em densidades de corrente superiores diminui a formação de etilenoglicol impondo assim uma rápida diminuição da eficiência em densidade de corrente superiores.

Os resultados de eficiência elétrica mostram que a transferência de carga para a reação de oxidação do etileno a etilenoglicol é mais eficiente se comparada com transformação química da molécula do etileno em etilenoglicol, mesmo com a transferência de carga em aproximadamente 78 % ( $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a conversão química foi de 57 %, indicando que mesmo aplicando 78% da carga total do experimento, o EDG obteve conversão de aproximadamente 57% das moléculas de etileno em etilenoglicol.

Com relação a aplicação da carga elétrica, é importante estudar o consumo de energia envolvido na formação de etilenoglicol, a Figura 114 apresenta o consumo energético em função da densidade de corrente aplicada.

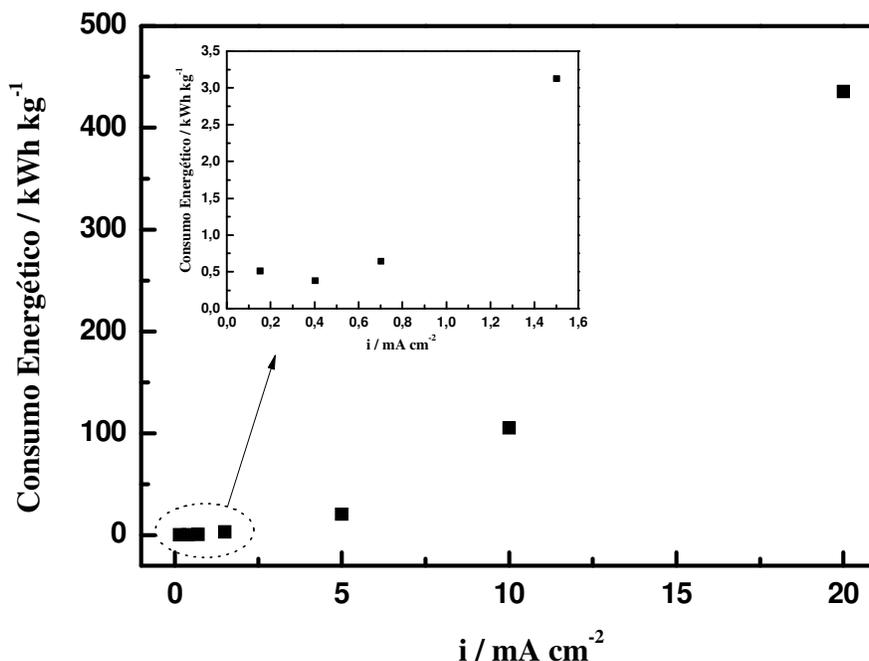


Figura 114 – Variação do Consumo Energético ( $\text{kWh kg}^{-1}$ ) da reação de formação do etilenoglicol em função da densidade de corrente aplicada

Na Figura 114 pode-se observar a variação dos valores de energia consumida na reação de formação do etilenoglicol em função da corrente aplicada. Nota-se que o consumo de energia, aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada, com um maior aumento no consumo a partir de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  conforme destaque da Figura 114, alcançando valor máximo de aproximadamente  $780 \text{ kWh kg}^{-1}$  de etilenoglicol em  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ . No destaque da Figura 114 pode-se observar a variação do consumo energético até a densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , nota-se que o menor consumo energético foi em  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  com  $0,4 \text{ kWh kg}^{-1}$  seguido das correntes  $0,15 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  ambas com  $0,5 \text{ kWh kg}^{-1}$  de etilenoglicol formado em um hora de experimento.

Os resultados apresentados na Figura 114 são inferiores aos obtidos nos experimentos com EDG de  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ , onde alcançaram  $0,5 \text{ kWh kg}^{-1}$  em  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $0,9 \text{ kWh kg}^{-1}$  em  $0,7 \text{ mA}$

cm<sup>-2</sup>, esses resultados mostraram que a adição do óxido de paládio promoveu uma diminuição no consumo de energia da reação de formação do etilenoglicol.

#### 4.5.5 Ensaios de estabilidade do EDG na formação do Etilenoglicol

Os resultados apresentados mostraram que o EDG com 20% de paládio produziu a maior concentração de etilenoglicol, porém é necessário saber a estabilidade do EDG com óxido de paládio para a formação do etilenoglicol, mantendo suas características físicas e eletroquímicas. Para esse estudo foram realizados três ensaios seguidos, com um EDG novo, para se determinar a reprodutibilidade do eletrodo no processo de formação do etilenoglicol utilizando os parâmetros do experimento que produziu a maior concentração de etilenoglicol, 2,3 V vs. ECS com 20% de óxido de paládio. Antes do início dos ensaios, o EDG foi analisado no EDX do MEV para quantificação dos metais em sua superfície, essa análise foi realizada novamente no mesmo eletrodo ao final do terceiro ensaio e os resultados comparados antes e depois dos experimentos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Quantidades (%) pré ensaio e pós ensaio do EDG com óxido de paládio

	Titânio		Rutênio		Paládio	
	Pré ensaios	Pós ensaios	Pré ensaios	Pós ensaios	Pré ensaios	Pós ensaios
<b>20% PdO<sub>2</sub></b>	66,2	66,5	28,3	28,1	5,5	5,4

Na Tabela 5 pode-se observar as quantidades dos metais na superfície do EDG com 20% de óxido de paládio antes e depois dos 3 ensaios de reprodutibilidade. Nota-se uma pequena diminuição na quantidade de rutênio (28,3 % para 28,1%) e paládio (5,5% para 5,4%) depois dos ensaios de reprodutibilidade na formação do etilenoglicol no potencial de 2,3 V vs. ECS, possivelmente essa diminuição da quantidade de rutênio e paládio pode estar associada as reações na superfície do EDG provavelmente liberando estes metais para o eletrólito.

Com relação aos ensaios de reprodução da formação do etilenoglicol, optou-se pelo potencial de 2,3 V vs. ECS pelo fato deste potencial ser o melhor para a formação do etilenoglicol

alcançando as maiores concentrações em todos os ensaios catalisados com óxido de paládio. Os resultados dos 3 experimentos são apresentados na Figura 115.

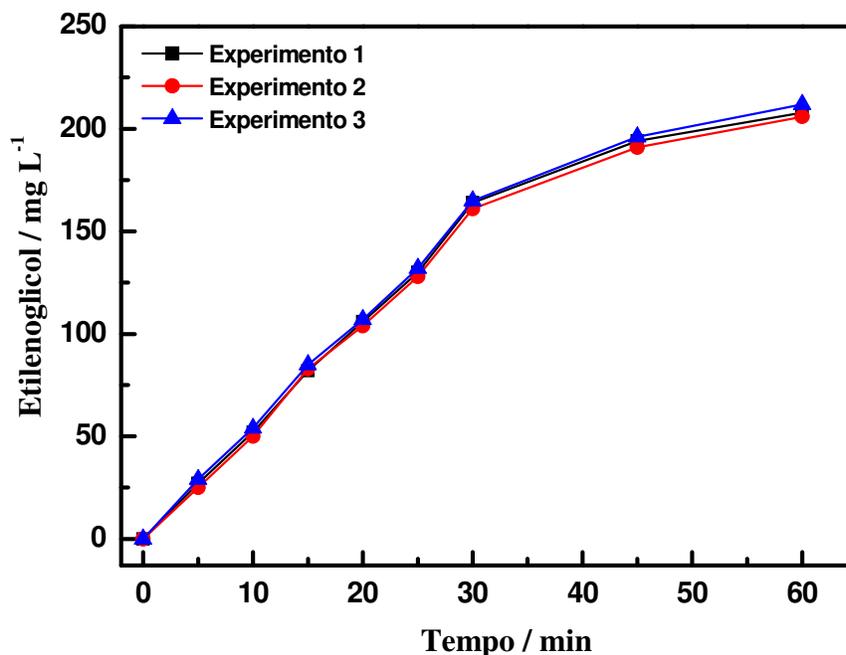


Figura 115 – Variação da concentração etilenoglicol, em triplicata, em função do tempo de experimento

Na Figura 115 pode-se observar os ensaios em triplicata da variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento utilizando EDG com 20% de óxido de paládio no potencial de 2,3 V vs. ECS. Nota-se que as concentrações do etilenoglicol obtiveram valores próximos nos 3 experimentos, essa proximidade nas concentrações está associada com a reprodutibilidade do eletrodo de difusão gasosa no processo de formação do etilenoglicol. Nota-se ainda que a variação das concentrações do etilenoglicol foram similares com as observadas nos experimentos anteriores, sendo observado uma tendência de estabilização das concentrações em função do tempo a partir de 30 minutos de experimento. Na comparação com o experimento a 2,3 V vs. ECS com 20% da Figura 80, nota-se que os valores da concentração do etilenoglicol são similares se comparados com a repetição do experimentos nas mesmas condições, Figura 115, alcançando as concentrações finais de 208 mg L<sup>-1</sup> para o experimento 1, 206 mg L<sup>-1</sup> para o experimento 2 e 211 mg L<sup>-1</sup> para o experimento 3, em comparação com 209 mg L<sup>-1</sup> para o experimento realizado anteriormente (Figura 80). Com os resultados apresentados, nota-se que o

EDG com óxido de paládio apresenta considerável reprodutibilidade para os resultados da formação do etilenoglicol a partir da oxidação do etileno. Observando os resultados apresentados na Figura 115, nota-se a tendência de estabilização da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento. Para definir melhor a tendência de estabilização das concentrações do etilenoglicol foi realizado um experimento de 4 horas com um EDG novo, nas condições experimentais de maior formação do etilenoglicol, 2,3 V vs. ECS com EDG com 20% de óxido de paládio e os resultados são apresentados na Figura 116.

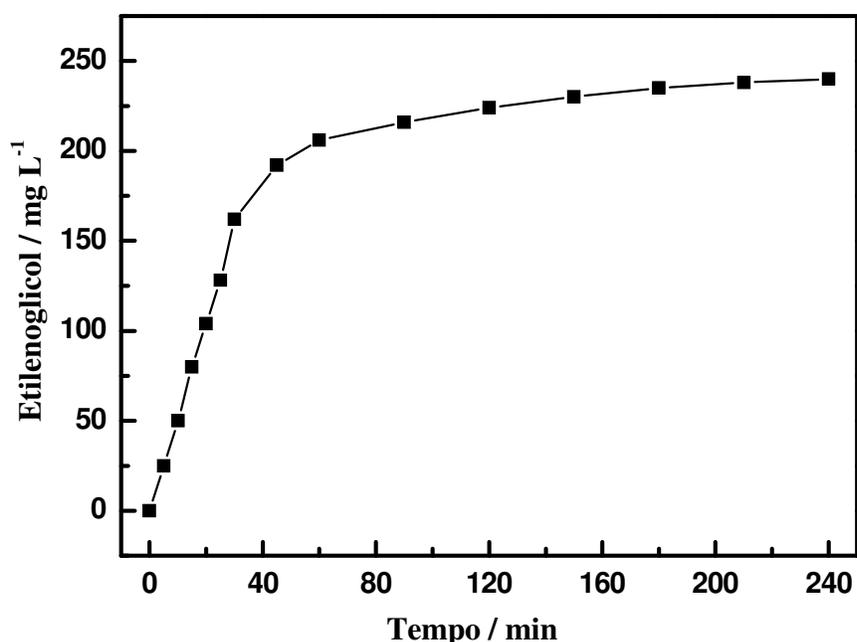


Figura 116 – Variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento

Na Figura 116 pode-se observar a variação da concentração do etilenoglicol em função do tempo de experimento com duração de 4 horas, utilizando um eletrodo de difusão gasosa com 20% de paládio. Nota-se claramente a estabilização da concentração do etilenoglicol em função do tempo a partir de 40 minutos de experimento, a exemplo do observado nos experimentos anteriores em diferentes potenciais aplicados e diferentes óxidos. Essa estabilização pode estar associada as reações que ocorrem paralelamente à reação de formação do etilenoglicol a partir da oxidação do etileno, observa-se ainda que não ocorre a diminuição da concentração do etilenoglicol durante o experimento, possivelmente devido ao equilíbrio entre as reações que ocorrem paralelamente a partir da oxidação do etileno.

## 5 CONCLUSÃO

A seguir são apresentadas as conclusões referentes as etapas desenvolvidas.

### 5.1 Preparação/caracterização dos óxidos metálicos e construção do EDG de óxido

A massa catalítica utilizada na construção do EDG foi preparada a partir do pó de óxidos metálicos, estes óxidos apresentaram partículas em sua maioria de 1 a 4  $\mu\text{m}$  e a análise de raio-x mostrou a formação de Ti/Ru, Ti/Ru/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ti/Ru/PdO<sub>2</sub> e Ti/Ru/AgO, confirmando a eficiência do processo de calcinação da solução de precursores poliméricos.

O pó dos óxidos metálicos foi utilizado na preparação da massa catalítica e posterior preparação do eletrodo de difusão gasosa (EDG) composto de óxidos metálicos. Os EDG foram analisados no MEV e as micrografias mostraram que os eletrodos apresentaram uma superfície compacta, sem trincas ou rachaduras, porém os eletrodos apresentaram algumas áreas com partículas maiores, podendo impor a essas áreas passagens preferenciais para o gás de trabalho.

Os ensaios de caracterização eletroquímica eletrodos de difusão gasosa mostraram um bom equilíbrio nas cargas anódicas/catódicas, onde relação de cargas ficou próxima a 1,02. Com relação as correntes de desprendimento de O<sub>2</sub>, o eletrodo apresentou um aumento na corrente em 1,5 V vs. ECS aproximadamente e com relação ao tempo de vida em condições de trabalho, o EDG apresentou um potencial de 2,0 V vs. ECS durante 70 minutos.

### 5.2 Oxidação do metano em ensaios preliminares do EDG de óxidos

Os eletrodos de difusão gasosa construídos com Ti/Ru e Ti/Ru/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes proporções foram testados previamente com metano como gás de trabalho e os resultados mostraram que o EDG é possui a característica de oxidar o metano formando metanol, formaldeído e ácido fórmico.

Quando se utilizou o EDG de TiO<sub>2</sub>RuO<sub>2</sub> na oxidação do metano foi quantificado 141 mg L<sup>-1</sup> de metanol no potencial aplicado de 2,2 V vs. ECS, com uma eficiência química na conversão do metano em metanol de 5,5%, uma eficiência elétrica para a reação de formação do metanol de

21% com um consumo de energia de aproximadamente 11,2 kWh kg<sup>-1</sup> de metanol formado. Foi detectado também o formaldeído e ácido fórmico nos espectros de massas.

Quando se utilizou o EDG com óxido de vanádio em diferentes proporções, notou-se que o aumento da quantidade de catalisador promoveu um aumento na quantidade de metanol formado, alcançando 340 mg L<sup>-1</sup> ao final de uma hora de experimento quando se utilizou EDG com 20% de óxido de vanádio e foi detectada a formação de formaldeído com concentração máxima de 19 mg L<sup>-1</sup> com o mesmo eletrodo.

Com a diminuição da quantidade de óxido de vanádio no EDG observou-se uma diminuição da concentração máxima alcançada do metanol ao final dos experimentos, com 200 mg L<sup>-1</sup> de metanol com EDG com 5% de vanádio. Neste eletrodo foram detectados o formaldeído e ácido fórmico, com concentrações máximas de 43 mg L<sup>-1</sup> e 18 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### **5.3 Utilização do EDG de óxidos na oxidação do etileno**

Para o estudo da oxidação do gás etileno, foram utilizados EDG de TiO<sub>2</sub>RuO<sub>2</sub>, EDG com óxidos de vanádio, EDG com óxidos de paládio e EDG com óxidos de prata.

Com a utilização do EDG de TiO<sub>2</sub>RuO<sub>2</sub>, foram quantificados o etilenoglicol, 161 mg L<sup>-1</sup> em 2,3 V vs. ECS e o etanol, 41 mg L<sup>-1</sup> em 1,7 V vs. ECS. A variação da concentração dos dois produtos foram diferenciadas, pois o aumento do potencial aplicado promoveu um aumento da concentração do etilenoglicol e promoveu uma diminuição da concentração do etanol a partir de 1,7 V vs. ECS.

Os experimentos que utilizaram o EDG com óxido de vanádio apresentaram resultados melhores para a geração do sub produto etanol, pois o aumento da quantidade de vanádio promoveu um aumento na formação do álcool, alcançando 98 mg L<sup>-1</sup> de etanol em 1,7 V vs. ECS com EDG com 20% de óxido de vanádio, enquanto a formação do etilenoglicol no mesmo EDG foi de 47 mg L<sup>-1</sup> em 2,0 V vs. ECS. Com a diminuição da quantidade do metal, observou-se que diminuiu a formação do etanol, 51 mg L<sup>-1</sup> em 1,7 V vs. ECS com EDG com 1% de óxido de vanádio e 104 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol em 2,0 V vs. ECS.

A adição de óxido de prata na estrutura do EDG de TiO<sub>2</sub>RuO<sub>2</sub>, apresentou resultados superiores ao vanádio e ao EDG de TiO<sub>2</sub>RuO<sub>2</sub> se comparada a formação de etilenoglicol. Para 20% de óxido de prata obteve-se a formação de 195 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol em 2,3 V vs. ECS e 16 mg L<sup>-1</sup> de etanol em 1,7 V vs. ECS.

Os resultados com EDG com óxido de paládio mostraram que a adição deste metal promoveu os melhores resultados para a formação do etilenoglicol, alcançando as maiores concentrações, valores de eficiência e menor consumo de energia se comparado com os outros catalisadores. Na formação do etilenoglicol, o EDG com 20% de óxido de paládio alcançou 209 mg L<sup>-1</sup> de etilenoglicol e apenas 12 mg L<sup>-1</sup> de etanol, mostrando que a adição de óxido de paládio na estrutura do EDG proporciona um aumento na formação do etilenoglicol e uma diminuição na formação do etanol.

Foram realizados também experimentos a corrente constante utilizando EDG de TiO<sub>2</sub>RuO<sub>2</sub> e EDG com 20% de paládio. Os resultados mostraram que experimentos com a 0,70 mA cm<sup>-2</sup> apresentam resultados melhores, com e sem óxido de paládio, alcançando 341 mg L<sup>-1</sup> para EDG de TiO<sub>2</sub>RuO<sub>2</sub> e 487 mg L<sup>-1</sup> para o EDG com 20% de óxido de vanádio. Com relação a eficiência química, os eletrodos catalisados apresentaram melhores resultados se comparados com os eletrodos de TiO<sub>2</sub>RuO<sub>2</sub>, 51% para o EDG de TiO<sub>2</sub>RuO<sub>2</sub> e 57% para o EDG com 20% de óxido de paládio.

### **5.3 Continuidade para próximos trabalhos**

Os resultados apresentados mostraram que o eletrodo de difusão gasosa é eficiente na oxidação seletiva do metano e etileno, porém é necessária a continuidade dos estudos desse projeto com objetivo de melhorar os resultados apresentados, sendo necessário:

- 1 – Definição da melhor quantidade de catalisador a ser utilizado no EDG, em função do produto esperado para a reação.
- 2 – Estudo de novos catalisadores a serem utilizados na oxidação seletiva, objetivando o aumento na formação do etilenoglicol e diminuição do consumo de energia.
- 3 – Estudo das reações redox do rutênio e dos catalisadores utilizados nas condições experimentais propostas

## Referências

ANTHONY, C. R.; McELWEE-WHITE, L. Zirconia-supported phosphotungstic acid as catalyst for alkylation of phenol with benzyl alcohol. **J. Mol. Catal. A: Chem.** v.223, p.113-117, 2005.

AOKI, K.; OHMAE, M.; NANBA, T.; TAKEISHI, K.; AZUMA, N.; UENO, H.; HAYASHI, H.; UDAGAWA, N. Direct conversion of methane into methanol over MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst in an excess amount of water vapor. **Catal. Today**, v.45, p.29-33, 1998.

Associação Brasileira da Indústria Química. **Guia da Indústria Química Brasileira**. São Paulo: ABIQUIM, 2006, 376 p.

BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Estudo da degradação de ranitidina via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. **Quim. Nova**, v.32, n.1, p.125-130, 2008.

BOBROVA, I. I.; BOBROV, N. N.; SIMONOVA, L. G.; PARMON, V. N. Direct catalytic of methane to formaldehyde: New investigation opportunities provided by an improved flow circulation method. **Kinet. Catal.** v.48, n.5, p.676-692, 2007.

CHEN, L. Y.; YANG, B. L.; ZHANG, X. C.; DONG, W.; CAO, K. Partial oxidation of methane to methanol in liquid phase by V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. **Chin. J. Catal.** v.26, n. 11, p.1027-1030, 2005.

CHEN, L.; YANG, B.; ZHANG, X.; DONG, W.; CAO, K.; ZHANG, X. Methane Oxidation over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst in the liquid phase. **Energy Fuels**, v.20, p.915-918, 2006.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion /combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochim. Acta**, v.39, n.11/12, p.1857-1862, 1994.

COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. In: SEQUEIRA, C. A. C. (Ed.). **Environmental Oriented Electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1994. chap. 1, p.77-102.

COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organic on metal oxide electrodes. **Electrochim Acta**, v.42, n.13-14, p.2009-2012, 1997.

FAJARDO, C. A. G.; NIZNANSKY, D.; N'GUYEN, Y.; COURSON, C.; ROGER, A. C. Methane selective oxidation to formaldehyde with Fe-catalysts supported in silica or incorporated into the support. **Catal. Commun.** v.9, n.864-869, 2008.

FORTI, J. C.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R. Characterisation of DSA®-type coating with nominal composition  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  prepared via a polymeric precursor. **Electrochim. Acta**, v.47, p.913-920, 2001.

FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone. **J. Electroanal. Chem**, v.601, p.63-67, 2007.

FOTI, G. GANDINI, D. COMNINELLIS, C. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on  $\text{IrO}_2$  and synthetic diamond anodes. **Electrochem Solid-State Lett.** v.2, n.5, p.228-230, 1999.

FOULDS, G. A.; GRAY, B. F. Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde. **Fuel Process. Technol.** v.42, p.129-150, 1995.

GANG, X.; BIRCH, H.; ZHU, Y.; HJULER, H. A.; BJERRUM, N. J. Direct oxidation of methane to methanol by mercuric sulfate catalyst. **J. Catal.** v.196, n.287-292, 2000.

GHARIBI, H.; ZHIANI, M.; ENTEZAMI, A. A.; MIRZAINI, R. A.; KHEIRMAND, M.; KAKAEI, K. Study of polyaniline doped with trifluoromethane sulfonic acid in gas-diffusion electrodes for proton-exchange membrane fuel cells. **J. Power Sources**. v.155, p.138-144, 2006.

INDARTO, A. A review of Direct Methane Conversion to Methanol by Dielectric Barrier Discharge. **Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v.15, n.4, p.1038-1043, 2008.

KHOKHAR, M. D.; SHUKLA, R. S.; JASRA, R. V. Selective oxidation of methane by molecular oxygen catalyzed by a bridged binuclear ruthenium complex at pressures and ambient temperature. **J. Mol. Catal. A: Chem**, v.299, p.108-116, 2009.

L. A. de Faria, J. F. C. Boodts, S. Trassati, Physico-chemical and electrochemical characterization of Ru-based ternary oxides containing Ti and Ce. **Electrochim. Acta**, v.37, p.2511-2518, 1992.

LU, G.; SHEN, S.; WANG, R. Direct oxidation of methane to methanol at atmospheric pressure in CMR and RSCMR. **Catal. Today**, v.30, p.41-48, 1996.

MICHALKIEWICZ, B. Methane Conversion to methanol in condensed phase. **Kinet. Catal.** v.44, n.6, p.874-878, 2003.

MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Resour.** v. 40, p.3281-3289, 2006.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochim. Acta**, v.42, p.2009, 1997.

PANTU, P.; GAVALAS, G.; R. Methane partial oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Appl. Catal. A**, v.223, p.253-260, 2002.

PARK, E.; CHOI, S. H.; LEE, J. S. Characterization of Pd/C and Cu catalysts for the oxidation of methane to a methanol derivative. **J. Catal.** v.194, p.33-44, 2000.

PELEGRINO, R. R. L.; VICENTIN, L. C.; DE ANDRADE, A. R.; BERTAZZOLI, R. Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DAS<sup>®</sup> type oxide electrodes. **Electrochem. Commun.** v.4, p.139-142, 2002.

RAJA, R.; RATNASAMY, P. Direct conversion of methane to methanol. **Appl. Catal. A**, v.158, p.L7-L15, 1997.

RAZUMOVKY, S. D.; EFREMENKO, E. N.; MAKHLIS, T. A.; SENKO, O. V.; BIKHOVSKY, M. Y.; PODMASTER, V. V.; VARFOLOMEEV, S. D. effect of immobilization on the main dynamic characteristics of the enzymatic oxidation of the methane to methanol by bacteria *Methylosinus sporium* B-2121. **Russ. Chem. Bull.** v.57, n.8, p.1633-1636, 2008.

ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenton em reator eletroquímico. **Quim Nova**, v.32, n.2, p.254-258, 2008.

SHEVERDENKIN, E. V.; ARUTYUNOV, V. S.; RUDAKOV, V. M.; SAVCHENKO, V. I.; SOKOLOV, O. V. Kinetics of partial oxidation of alkanes at high pressures: oxidation of ethane and methane-ethane mixtures. **Theor. Found. Chem. Eng.** v.38, n.3, p.311-315, 2004.

SOEHN, M.; LEBERT, M.; WIRTH, T.; HOFMANN, S.; NICOLOSO, N. Design of gas diffusion electrodes using nanocarbon. **J. Power Sources**. v.176, p.494-498, 2008.

TABATA, K.; OKURA, I. Hydrogen and Methanol formation Utilizing Bioprocesses. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v.51, n.5, p.255-263, 2008.

TRASSATI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA<sup>®</sup>. **Electrochim. Acta**, v.45, p.2377, 2000.

WANG, C. B.; HERMAN, R. G.; SHI, C.; SUN, Q.; ROBERTS, J. E. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> xerogels for methane oxidation to oxygenates: preparation, characterization, and catalytic properties. **Appl. Catal., A**, v.247, p. 321-333, 2003.

WANG, Y.; OTSUKA, K. Catalytic oxidation of methane to methanol with H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas mixture at atmospheric pressure. **J. Catal.** v.155, p.256-267, 1995.

[www.abiquim.org.br](http://www.abiquim.org.br), acessado em 07/08/2008 as 14:30 h.

[www.gamagases.com.br](http://www.gamagases.com.br), acessado em 10/03/2010 as 19:55 h.

[www.metanor.org.br](http://www.metanor.org.br), acessado em 07/08/2008 as 17:00 h.

[www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), acessado em 07/08/2008 as 14:00 h.

ZHANG, Q.; HE, D.; HAN, Z.; ZHANG, X.; ZHU, Q. Controlled partial oxidation of methane to methanol/formaldehyde over Mo-V-Cr-Bi-Si oxide catalysts. **Fuel**, v.81, p.1599-1603, 2002.