

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Leticia Henn  
Ferreira ..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 18/02/2011

  
.....  
ORIENTADOR

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

Leticia Henn Ferreira

**Eletroredução de CO<sub>2</sub> para Geração de Metanol, Etanol e Ácido  
Fórmico**

Campinas, 2011.

Letícia Henn Ferreira

# **Eletroredução de CO<sub>2</sub> para Geração de Metanol, Etanol e Ácido Fórmico**

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: Rodnei Bertazzoli

Campinas  
2011

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

F413e                      Ferreira, Letícia Henn  
                                  Eletroredução de CO<sub>2</sub> para geração de metanol,  
                                  etanol e ácido fórmico / Letícia Henn Ferreira. --  
                                  Campinas, SP: [s.n.], 2011.

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

                                  1. Dióxido de carbono. 2. Metanol. 3. Etanol. 4.  
                                  Ácido fórmico. I. Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade  
                                  Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
                                  Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: CO<sub>2</sub> electroreduction to methanol, ethanol and formic acid  
                                  production

Palavras-chave em Inglês: Carbon dioxide, Methanol, Ethanol, Formic acid

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Germano Tremiliosi Filho, Romeu Cardozo Rocha Filho,  
                                  Edson Tomaz, Christiane de Arruda Rodrigues

Data da defesa: 18/02/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

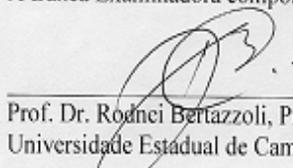
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

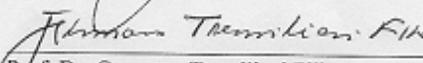
TESE DE DOUTORADO

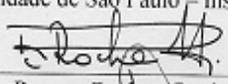
**Eletroredução de CO<sub>2</sub> para Geração de Metanol, Etanol e Ácido  
Fórmico**

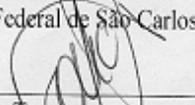
Autor: Leticia Henn Ferreira  
Orientador: Rodnei Bertazzoli

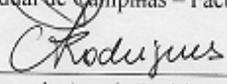
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese.

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

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho  
Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho  
Universidade Federal de São Carlos – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

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

  
\_\_\_\_\_  
Profª. Drª. Christiane de Arruda Rodrigues  
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica

Campinas, 18 de fevereiro de 2011.

Dedico este trabalho aos meus honrosos pais Heber e Vera.

## **Agradecimentos**

Presto aqui meus agradecimentos àqueles que contribuíram para a execução deste trabalho:

À toda minha família, em especial meus pais Heber e Vera e meu irmão Flávio, força motriz para todas as conquistas.

Ao meu orientador Rodnei Bertazzoli, pelo incentivo, confiança e por todas as oportunidades criadas durante este trabalho.

A Lucia de La Hoz pelas inestimáveis amizade, sugestões e correções.

A Ann Cornell e Yohannes Kiros por terem me recebido de maneira tão afetuosa durante o ano de 2009 em que passei na KTH – Estocolmo – Suécia.

Ao CNPQ e à FAPESP pelo apoio financeiro.

A toda a equipe da Faculdade de Engenharia Mecânica.

*A busca pela perfeição é o eterno recomeço*

## Resumo

Com a necessidade de mitigação dos gases do efeito estufa, principalmente CO<sub>2</sub>, torna-se imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias que contribuam para uma menor emissão e, preferencialmente, para a conversão do CO<sub>2</sub> a outros produtos. Este é o enfoque deste trabalho: estudar a viabilidade do processo de redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> para a sua transformação em metanol, etanol e ácido fórmico. Para isto, foram utilizados eletrodos de difusão gasosa (EDG), cuja permeabilidade foi maximizada através de planejamento experimental. Os eletrodos foram catalisados com Cu, Zn, CuO e ZnO, através da decomposição térmica do sal do metal. A caracterização eletroquímica foi feita por voltametria e a microestrutural, por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os eletrodos foram avaliados nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup> e nas temperaturas 20, 40 e 60 °C, com exceção do catalisado com zinco, estudado somente a 20 °C. Os produtos gerados foram monitorados por técnicas cromatográficas: cromatografia líquida de alta eficiência, para a quantificação do ácido fórmico, e cromatografia gasosa, com prévia extração dos alcoóis pela técnica de SPME (micro extração em fase sólida), para as quantificações do metanol e etanol. O uso dos EDGs catalisados com os metais Cu e Zn, nas condições do estudo, mostraram melhor desempenho para geração de ácido fórmico, sendo a temperatura de 20 °C a mais adequada. Obteve-se uma eficiência máxima de 25% para a geração de ácido fórmico no caso do EDG/Cu e 94% no caso do EDG/Zn. Os eletrodos catalisados com metais oxidados EDG/CuO e EDG/ZnO no entanto, mostraram maior seletividade para a geração de alcoóis como metanol e etanol, obtendo-se uma maior eficiência na temperatura de 40 °C, especificamente 39% de metanol e 46% de etanol com EDG/CuO e 34% de metanol, 70% de etanol e 24% de ácido fórmico com EDG/ZnO. Os catalisadores de óxidos foram importantes para a obtenção de metanol e etanol, assim como o aumento da temperatura aumentou a seletividade para o etanol.

*Palavras-chave:* CO<sub>2</sub>, eletroredução, metanol, etanol, ácido fórmico.

## Abstract

With the need for mitigation of greenhouse gases, especially CO<sub>2</sub>, it is essential to establish novel technologies towards low carbon emission industrial processes and preferably, for the conversion of CO<sub>2</sub> to useful products. This is the focus of this work: to study the feasibility of the process of electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to its conversion to methanol, ethanol and formic acid. For this, gas diffusion electrodes (GDE) were used, whose permeability was maximized through the experimental design. The electrodes were catalyzed with Cu, Zn, CuO and ZnO by thermal decomposition of metal salts. The electrochemical characterization was carried out by voltammetric experiments and microstructure was examined by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The electrodes were evaluated in electrolysis at cathodic current densities of 50, 70, 100 and 150 mA cm<sup>-2</sup> and at temperatures of 20, 40 and 60 °C, except for the electrode catalyzed with zinc, studied only at 20 °C. The products were monitored by chromatographic techniques: high performance liquid chromatography to quantify formic acid concentration and gas chromatography preceded by the extraction of the alcohols by the SPME (solid phase micro extraction) technique for the quantification of methanol and ethanol. By using GDEs catalyzed with copper and zinc under the experimental conditions of the study, better performance for the generation of formic acid was achieved. The electrodes catalyzed with CuO and ZnO, showed greater selectivity for the generation of alcohols such as methanol and ethanol. Greater current efficiency was obtained at 40 °C, specifically 39% for methanol and 46% for ethanol with GDE/CuO. On the other hand, using GDE/ZnO, current efficiency for conversion to methanol was 34%, 70% for ethanol and 24% for formic. The oxide catalysts (CuO and ZnO) were more appropriate for the conversion of CO<sub>2</sub> to alcohols and increasing temperatures increased selectivity for ethanol.

*Key words:* CO<sub>2</sub>, electroreduction, methanol, ethanol, formic acid.

## Lista de Ilustrações

2.1 Mecanismo de reação para a eletroredução do CO <sub>2</sub> em eletrodo de cobre em solução aquosa de NaHCO <sub>3</sub> (KANECO et al., 2002) .....	13
2.2 Ilustração da camada ativa de um eletrodo de difusão gasosa (SANCHEZ –SANCHEZ et al., 2001) .....	32
3.1 Representação esquemática das etapas da metodologia utilizada para fazer o EDG na forma de disco.....	36
3.2 Ilustração do EDG pronto na forma de disco.....	37
3.3 Representação da célula eletroquímica quando da utilização do EDG em forma de disco.....	37
3.4 Representação do aparato utilizado na medição da permeabilidade do eletrodo.....	38
3.5 Representação esquemática das etapas da incorporação do catalisador ao pigmento grafítico.....	40
3.6 Representação esquemática das etapas da metodologia de laminação para o preparo do EDG .....	41
3.7 Ilustração do cilindro utilizado para laminar o eletrodo.....	42
3.8 Ilustração do eletrodo após a soldagem.....	42
3.9 Ilustração da parte interna do arranjo onde o eletrodo é inserido.....	43
3.10 Ilustração do arranjo final do eletrodo.....	43
3.11 Ilustração da célula eletroquímica utilizada para o EDG laminado.....	44
3.12 Cromatograma obtido para 50 ppm de ácido fórmico.....	48
3.13 Curva de calibração do ácido fórmico.....	49
3.14 Ilustração do aparato da fibra inserida em um frasco. Adaptado de da Silva (2007).....	50
3.15 Cromatograma obtido para metanol e etanol na concentração de 30 ppm.....	51
3.16 Curva de calibração do metanol.....	51

3.17 Curva de calibração do etanol.....	52
4.1 Gráfico dos valores de pressão e vazão obtidos para um eletrodo.....	55
4.2 Gráfico Pareto do respectivo planejamento experimental.....	56
4.3 Superfície de resposta obtida no planejamento experimental.....	57
4.4 Superfície de contorno obtida no planejamento experimental.....	57
4.5 Difratoograma obtido com a amostra catalisada com cobre.....	59
4.6 Micrografias obtida no MET para amostra catalisada com cobre.....	60
4.7 Difratoograma obtido com a amostra catalisada com óxido de cobre.....	61
4.8 Difratoograma obtido com a amostra catalisada com zinco.....	61
4.9 Difratogramas padrões de Zn e ZnO.....	62
4.10 Micrografias obtidas no MET para amostra catalisada com zinco.....	63
4.11 Difratoograma obtido com a amostra catalisada com óxido de zinco.....	64
4.12 Perfis voltamétricos obtidos com o EDG na forma de disco catalisado com cobre.....	66
4.13 Perfis voltamétricos obtidos com o EDG na forma de disco catalisado com zinco.....	67
4.14 Perfis voltamétricos obtidos com o EDG laminado sem catalisador.....	68
4.15 Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com cobre a 20 °C.....	69
4.16 Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com cobre a 40 °C.....	71
4.17 Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com cobre a 60 °C.....	72
4.18 Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com zinco a 20 °C.....	73
4.19 Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de zinco (OHTA et al., 1998).....	74
4.20 Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre a 20 °C.....	75
4.21 Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre a 40 °C.....	76
4.22 Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre a 60 °C.....	77
4.23 Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco a 20 °C.....	78

4.24 Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco a 40 °C.....	79
4.25 Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco a 60 °C.....	80
4.26 Voltamograma cíclico do eletrodo de ZnO (IKEDA et al., 2000).....	81
4.27 Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com os eletrodos planos em forma de disco catalisados com cobre ou zinco na temperatura de 20 °C.....	83
4.28 Eficiência de corrente para a geração de ácido fórmico com os eletrodos planos em forma de disco catalisados com cobre e zinco a 20 °C .....	83
4.29 Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com cobre a 20 °C.....	86
4.30 Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com o eletrodo laminado catalisado com cobre na temperatura de 20 °C.....	87
4.31 Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com cobre a 40 °C.....	88
4.32 Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com o eletrodo laminado catalisado com cobre a 40 °C.....	89
4.33 Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com cobre a 60 °C.....	90
4.34 Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com zinco a 20 °C.....	93
4.35 Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com o eletrodo laminado catalisado com zinco a 20 °C.....	94
4.36 Eficiência de corrente para a geração de ácido fórmico com o eletrodo laminado catalisado com zinco a 20 °C .....	94
4.37 Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre a 20 °C.....	98
4.38 Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre na temperatura de 20 °C .....	99
4.39 Concentrações de metanol e etanol (ppm) obtidas com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre na temperatura de 20 °C .....	99
4.40 Valores de eficiência de corrente para metanol, etanol e ácido fórmico obtidos nos experimentos a 20 °C.....	101
4.41 Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre a 40 °C....	102
4.42 Concentrações de metanol e etanol (ppm) obtidas nos experimentos a 40 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre.....	103

4.43 Valores de eficiência de corrente para metanol e etanol obtidos nos experimentos a 40 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre.....	104
4.44 Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre a 60 °C....	105
4.45 Concentrações de metanol e etanol (ppm) obtidas nos experimentos a 60 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre.....	106
4.46 Valores de eficiência de corrente, em %, para metanol e etanol obtidos nos experimentos a 60 °C.....	107
4.47 Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco a 20 °C....	109
4.48 Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas nos experimentos a 20 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco.....	110
4.49 Concentrações de metanol e etanol (ppm) obtidas nos experimentos a 20 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco.....	111
4.50 Eficiências de corrente para metanol, etanol e ácido fórmico obtidas nos experimentos a 20 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco.....	112
4.51 Ensaio potenciométrico a 40 °C dos eletrodos laminados catalisados com óxido de zinco .....	114
4.52 Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas nos experimentos a 40 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco.....	115
4.53 Concentrações de metanol e etanol (ppm) obtidas nos experimentos a 40 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco.....	116
4.54 Eficiências de corrente do metanol, etanol e ácido fórmico obtidas nos experimentos a 40 °C com eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco.....	117
4.55 Ensaio potenciométrico a 60 °C do eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco....	118

## Lista de Tabelas

2.1 Potenciais de equilíbrio para várias reações de eletroredução do CO <sub>2</sub> a 298K .....	12
4.1 Medidas das velocidades de ascensão das bolhas para cada valor de pressão .....	54
4.2 Cálculo do valor médio da velocidade de ascensão das bolhas para cada pressão aplicada ...	54
4.3 Matriz do planejamento experimental realizado.....	56
4.4 Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com EDG laminado sem catalisador.....	84
4.5 Eficiências de corrente para ácido fórmico obtidas com EDG laminado sem catalisador.....	85

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### *Letras Latinas*

**A** – área

**Q** – vazão

**L** – litro

**l** – comprimento do leito poroso

[m<sup>2</sup>]  
[m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>]  
[m<sup>3</sup>]  
[m]

### *Letras gregas*

$\Delta H^0$  - entalpia de formação na condição padrão

$\Delta p$  - pressão diferencial (atm)

### *Subscritos*

**ads** – adsorvido

**det** – detector

**inj** – injetor

**amb** - ambiente

### *Abreviações*

**CG** – cromatografia gasosa

**E** – potencial (V)

**EDG** – Eletrodo de Difusão Gasosa

**EPH** – eletrodo padrão de hidrogênio

**h** - hora

**I** – corrente elétrica (A)

**M** – mol L<sup>-1</sup>

**min** – minutos

**mL** - mililitro

**mm** – milímetro

**nm** – nanômetros

**ppm** - partes por milhão

**RDH** – reação de desprendimento de hidrogênio

**T** – temperatura (°C)

.....

### ***Siglas***

**AES** – espectroscopia de elétrons de Auger (*Auger electron spectroscopy*)

**DEMS** – espectrometria de massas eletroquímica diferencial (*differential electrochemical mass spectrometry*)

**DRX** – difração de raios X

**ECS** – eletrodo de calomelano saturado

**FID** - detector por ionização de chama

**FTIR** – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

**MET** – microscopia eletrônica de transmissão

**MTBE** – metil terc-butil éter

**PDMS** – polidimetilsiloxano

**PTFE** – politetrafluoretileno

**PVDF** – fluoreto de polivinilideno

**RP-HPLC** – cromatografia líquida de alta eficiência de fase reversa (*reverse-phase high pressure liquid chromatography*)

**SPME** – micro extração em fase sólida (*solid phase microextraction*)

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 SÍNTESE CONVENCIONAL DE METANOL, ETANOL E ÁCIDO FÓRMICO.....	5
2.2 ESTADO DA ARTE NA ELETROREDUÇÃO DO CO <sub>2</sub> .....	8
2.2.1 Influência do pH.....	15
2.2.2 Influência da temperatura.....	16
2.2.3 Influência da pressão de CO <sub>2</sub> no sistema.....	18
2.2.4 Influência do eletrólito suporte aquoso.....	20
2.2.5 Influência do eletrólito suporte não-aquoso.....	22
2.2.6 Influência da ativação do eletrodo.....	24
2.2.7 Influência da desativação do catalisador.....	25
2.2.8 Influência do potencial aplicado no eletrodo.....	27
2.2.9 Influência do material e da estrutura do eletrodo.....	29
2.2.9.1 Eletrodo de estrutura planar.....	30
2.2.9.2 Eletrodo de difusão de gás (EDG).....	31
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
3.1 PREPARO DO ELETRODO DE DIFUSÃO GASOSA E OTIMIZAÇÃO DA PERMEABILIDADE DO ELETRODO.....	35
3.1.1 Eletrodo plano em forma de disco.....	35
3.1.2 Eletrodo laminado.....	39
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO.....	44
3.2.1 Difração de raios X.....	45
3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão.....	45
3.2.3 Testes voltamétricos para determinação dos potenciais de redução do CO <sub>2</sub> .....	45
3.3 SÍNTESE DOS PRODUTOS A CORRENTE CONSTANTE.....	47
3.4 ANÁLISES DOS PRODUTOS FORMADOS.....	47
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>53</b>
4.1 OTIMIZAÇÃO DA PERMEABILIDADE DO ELETRODO.....	53
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRODOS.....	58
4.2.1 Caracterização microestrutural.....	59
4.2.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos.....	65
4.2.2.1 Eletrodo plano em forma de disco.....	65
4.2.2.2 Eletrodo laminado sem catalisador.....	67
4.2.2.3 Eletrodo laminado catalisado com cobre (EDG/Cu).....	69
4.2.2.4 Eletrodo laminado catalisado com zinco (EDG/Zn).....	73
4.2.2.5 Eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre (EDG/CuO).....	75
4.2.2.6 Eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco (EDG/ZnO).....	78
4.3 ENSAIOS CRONOAMPEROMÉTRICOS E QUANTIFICAÇÕES DOS PRODUTOS.....	81
4.3.1 EDG plano em forma de disco.....	82
4.3.2 EDG laminado sem catalisador.....	84
4.3.3 Eletrodo laminado catalisado com cobre (EDG/Cu).....	85
4.3.4 Eletrodo laminado catalisado com zinco (EDG/Zn).....	93
4.3.5 Eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre (EDG/CuO).....	98
4.3.6 Eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco (EDG/ZnO).....	109
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS</b> .....	<b>121</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>123</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Na história da civilização, o século XX pode ser caracterizado como um século de significativo crescimento no consumo de energia, derivado de um ritmo sem precedentes de desenvolvimento de novas tecnologias, e um rápido aumento populacional (SONG, 2006). Isto tudo fomentado por uma matriz energética essencialmente fóssil, o que acarretou em um aumento da concentração dos gases de efeito estufa muito acima da capacidade de assimilação pelo ciclo natural do carbono.

O exemplo mais alarmante deste cenário é o nível de CO<sub>2</sub> na atmosfera, que no período pré-industrial era de 270 ppm e atingiu os atuais 390 ppm, contribuindo assim para o excesso de 1 teratonelada de CO<sub>2</sub> na atmosfera. A ser acrescentada a esta cifra exorbitante, está a contribuição anual antropogênica de 24 gigatoneladas de CO<sub>2</sub> e que, mesmo para os mais otimistas, não deve haver redução significativa neste ritmo de emissão em um curto período de tempo (MIKKELSEN et al., 2010).

Este aumento da concentração do CO<sub>2</sub> causa o aquecimento atmosférico devido ao impedimento da re-emissão dos raios infravermelhos, que está associado à alteração climática global. Com o aumento da temperatura do planeta, há uma modificação da dinâmica dos ventos e um aumento na quantidade de vapor de água na atmosfera, combustível para furacões e demais catástrofes (MIKKELSEN et al., 2010; ANGELO, 2008).

Com isso, a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias de redução da emissão do CO<sub>2</sub> é imprescindível, incluindo desde a alteração da matriz energética para fontes renováveis, promovendo uma “descarbonização” da energia, a métodos de captura e armazenamento do CO<sub>2</sub> e utilização do gás já emitido. Várias alternativas de transformação do gás carbônico em reagentes químicos e fonte de energia vêm sendo testadas, como por exemplo, a catálise heterogênea, as reduções fotoquímica e eletroquímica, as conversões biológicas e a reforma a seco (MIKKELSEN et al., 2010).

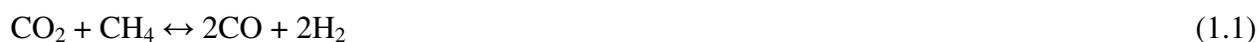
O CO<sub>2</sub> não é usado extensivamente como fonte de carbono em processos industriais, pois ele é uma molécula bastante estável termodinamicamente. Entretanto, é utilizado com sucesso

nos processos de síntese de ácidos carboxílicos, uréia, carbonatos orgânicos, metanol, entre outros (MIKKELSEN et al., 2010; SAKAKURA et al., 2007).

Na redução fotoquímica, geralmente são empregados complexos de metais de transição como catalisadores e conversores de energia solar para a redução. Ela geralmente é feita a temperatura ambiente e pressão de 1 atm de CO<sub>2</sub>, o que significa que a concentração do reagente dissolvido na solução é baixa. Os produtos típicos são ácido fórmico e CO, com eficiências máximas de 40% (MIKKELSEN et al., 2010).

A transformação biológica do CO<sub>2</sub> utiliza a tecnologia de fotossíntese controlada em um foto-bioreator, onde luz, calor e CO<sub>2</sub> são convertidos em produtos úteis como carboidratos, hidrogênio e oxigênio. O tipo de produto formado vai depender da linhagem biológica usada no bioreator (MIKKELSEN et al., 2010).

Outra possibilidade de redução do CO<sub>2</sub> é reagi-lo com CH<sub>4</sub>, processo denominado reforma a seco, para a geração de gás de síntese, conforme Equação 1.1. Entretanto, como a razão H<sub>2</sub>/CO obtida é de 1:1, diferente da composição ideal para a geração de metanol, o gás obtido é usado para a síntese de Fischer-Tropsch de alcanos de cadeia longa (MIKKELSEN et al., 2010).



A via eletroquímica é a mais promissora das alternativas disponíveis para redução de CO<sub>2</sub> por não precisar de altas temperaturas nem altas pressões para uma redução eficiente, usar a água como fonte de prótons, permitir maior seletividade de produtos do que a obtida com outros métodos de redução, além de ter maior flexibilidade de operação pois ela pode ser facilmente instalada em locais de difícil acesso e/ou com disponibilidade de energia barata (BATISTA e TEMPERINI, 2009).

Porém até agora, a tecnologia de redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> encontra-se em uma fase quase embrionária, tendo ainda vários desafios a serem transpostos, tais como a baixa solubilidade do CO<sub>2</sub> em meio aquoso, competição com a geração de hidrogênio proveniente da

reação de redução da água, rápida desativação do catalisador, difícil reprodutibilidade do processo e o desenvolvimento de catalisadores ativos, seletivos, duráveis e economicamente viáveis. Porém, apesar de todas estas limitações, tem-se verificado notórios avanços acerca das dificuldades mencionadas (JITARU, 2007).

A síntese dos produtos, comumente hidrocarbonetos, ácido fórmico e álcoois, a partir da redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> é uma reação de várias etapas, extremamente complexa e ainda muito pouco elucidada, que inclui a adsorção de diferentes intermediários em sítios ativos de diferentes naturezas químicas (INNOCENT et al., 2009). Além disso, a distribuição dos produtos é extremamente suscetível a vários fatores, como estrutura e material do eletrodo, pH, temperatura, pressão de CO<sub>2</sub>, eletrólito aquoso ou não-aquoso, ativação e desativação do eletrodo e potencial aplicado.

A temperatura tem efeito bastante complexo no sistema eletroquímico, pois depende do material catódico com o qual se está trabalhando, da faixa de temperatura e do eletrólito usados. Em alguns sistemas o aumento da temperatura favorece a eficiência dos produtos, possivelmente por sua atuação na diminuição dos sobrepotenciais da reação, antecipando o início do processo catódico. Em outras situações, verifica-se a melhora da eficiência ao se diminuir a temperatura, talvez devido ao aumento da solubilidade do gás reagente na solução ou ao favorecimento da estabilidade de algum intermediário (KANECO et al., 2002; JÉSUS-CARDONA et al., 2001; CHAPLIN e WRAGG, 2003).

O material do eletrodo explica as diferentes seletividades de cada metal. Por exemplo, catalisadores à base de Hg, Cd, Pb, Tl, In e Sn reduzem o CO<sub>2</sub> a ácido fórmico. Já com Pt, Ni, Fe, Al, Ga e Ti, o hidrogênio é o principal produto e Au, Ag, Zn e Cu, produzem CO, sendo que especificamente o Cu é capaz de continuar a redução do CO a hidrocarbonetos, aldeídos e álcoois com boas eficiências (MIKKELSEN et al., 2010). Os óxidos metálicos são interessantes por apresentarem maior seletividade para alcoóis.

Já a estrutura do eletrodo pode ser planar, situação mais comumente encontrada na literatura, ou ser um eletrodo de difusão de gás (EDG). A principal diferença entre elas é que no EDG os sítios catalíticos são tridimensionais, enquanto no planar eles são bidimensionais

(IKEDA et al., 1995). Isto faz com que no EDG existam muito mais sítios disponíveis para a reação, o que aumenta a densidade de corrente dos produtos. Entretanto, o maior incentivo para a utilização do EDG é que o reagente é alimentado direto no eletrodo, não precisando solubilizá-lo no eletrólito. Assim, o problema da baixa solubilidade do  $\text{CO}_2$  na solução é minimizado ou até resolvido.

Até o presente momento, os estudos mostram que a redução do  $\text{CO}_2$  via processo eletroquímico é a mais promissora. No entanto, há a necessidade de aprimoramento dos eletrodos, especificamente o do tipo EDG, visando a otimização do seu desempenho no intuito de obter especificamente os produtos ácido fórmico, metanol ou etanol.

### **Objetivos do trabalho**

- Utilização de eletrodos de difusão de gás para a geração de metanol, etanol e ácido fórmico a partir da redução eletroquímica do gás carbônico;
- Estudo do efeito dos diferentes catalisadores, cobre, zinco, óxido de cobre e óxido de zinco, nos produtos eletrogerados;
- Estudo do efeito da temperatura no processo de eletroredução de  $\text{CO}_2$ ;
- Caracterizações microestrutural e eletroquímica dos eletrodos;
- Avaliação da eficiência do processo de redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  sob diferentes condições de reação, tais como catalisador, temperatura e densidade de corrente catódica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 SÍNTESE CONVENCIONAL DE METANOL, ETANOL E ÁCIDO FÓRMICO

O metanol foi inicialmente obtido no século 19 como um subproduto da destilação destrutiva da madeira, sendo conhecido como álcool da madeira, e assim permaneceu até meados de 1920, quando a BASF desenvolveu a tecnologia de síntese de metanol a partir do gás de síntese, uma mistura de CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (OLAH et al. 2009; RAUDAKOSKI et al., 2009). Os catalisadores utilizados neste processo, denominado de “síntese de metanol a alta pressão”, foram ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em pressão de 200 bar e temperatura de 300 °C (MOULIJN et al., 2008; RAUDAKOSKI et al., 2009).

Como estas condições de operação se mostraram bastante adversas, novos catalisadores foram sendo desenvolvidos, até que, em 1960, o gás de síntese sem enxofre e o catalisador Cu-ZnO permitiram uma condição mais amena de operação, o que levou a uma nova geração de “plantas de baixa pressão” (MOULIJN et al., 2008).

Atualmente o metanol é produzido a partir do gás de síntese usando um catalisador ternário de óxidos de Cu – Zn – Al a 5,0 – 10,0 MPa (50-100 bar) e 473 – 523 K (YANG et al., 2006).

As principais reações do processo comercial são representadas pelas Equações 2.1 e 2.2.



Como estas reações são exotérmicas, o controle da temperatura é essencial para evitar a rápida desativação do catalisador (OLAH et al. 2009).

Apesar do presente consenso na literatura sobre a composição mais utilizada de catalisador na produção de metanol, há ainda algumas controvérsias a respeito da função de cada um dos seus componentes, sobre quem é realmente a principal fonte de carbono para o álcool, o CO ou o CO<sub>2</sub>, e o mecanismo da reação. Estes itens ainda permanecem como questões abertas e polêmicas para os pesquisadores atuantes, conforme pode ser verificado em Skrzypek et al. (1995). Alguns pesquisadores afirmam que a hidrogenação do CO é a principal reação química. Já outros acreditam que a reação ocorre exclusivamente pela hidrogenação do CO<sub>2</sub> e há a vertente que assegura que o efeito da concentração inicial do CO<sub>2</sub> é considerável quando o gás de síntese não tem CO, mas seu efeito é relativamente pequeno quando a concentração do CO aumenta. Entretanto, o mais aceito atualmente é o CO<sub>2</sub> sendo o principal responsável pela fonte de carbono para o álcool.

De acordo com Hori et al. (2003), a síntese do metanol ocorre exclusivamente na superfície do cobre metálico e a função do ZnO é limitada em manter uma área adequada da superfície de cobre no catalisador e impedir a desativação por sinterização das partículas de cobre.

O gás de síntese necessário como matéria-prima pode ser obtido a partir da gaseificação do carvão, conforme as Equações 2.3 e 2.4. Entretanto, como o produto obtido contém muitos óxidos de carbono e pouco hidrogênio, utiliza-se a reação de deslocamento gás-água para aumentar a quantidade de hidrogênio, Equação 2.5.



A utilização do carvão vem sendo substituída por gás natural, CH<sub>4</sub>, por este apresentar menos impurezas, menor consumo de energia e maior quantidade de hidrogênio (OLAH et al., 2009).

Atualmente o gás de síntese é produzido pela reforma a vapor do metano e sua oxidação parcial com oxigênio, em um processo denominado reforma auto-térmica, conforme Equações 2.6 e 2.7.



Depois de haver o ajuste da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  para aproximadamente 2, o gás de síntese é convertido a metanol. Se esta relação for menor que 2, haverá um aumento da geração dos subprodutos, como álcoois de maior cadeia. Se ela for maior que 2, resultará numa planta menos eficiente devido ao excesso de hidrogênio presente no gás de síntese (MOULIJN et al., 2008).

Diferentemente do metanol, a obtenção do etanol ocorre principalmente por via fermentativa, devido à grande disponibilidade de matéria-prima natural no Brasil, que pode ser qualquer produto que contenha açúcar ou outro carboidrato. Cana-de-açúcar, milho, mandioca e beterraba são alguns exemplos. O processo se distingue por três etapas, sendo a primeira o preparo do substrato, seguida de fermentação e, por último, a destilação. Preparo do substrato é o tratamento da matéria-prima para se extraírem os açúcares fermentescíveis. A fermentação é o processo bioquímico comum a todos os substratos açucarados, cujo princípio é a transformação dos açúcares em etanol. Ela depende de vários fatores, como temperatura, pH, oxigenação, nutrientes, espécie e concentração da levedura (LIMA et al.; 2001).

A síntese do ácido fórmico pode ser via oxidação do butano, em uma reação bastante complexa envolvendo mecanismos de radicais livres e de transferência de elétrons. Outra possibilidade é por hidrólise da formamida, proveniente do CO, metanol e amônia via metil formato (AGUILO e HORLENKO, 1985).

Atualmente, há uma crescente demanda por ácido fórmico, que é usado na fixação de corantes em tecidos, decapagem do couro, síntese farmacêutica, indústria de papel e celulose, obtenção de ácido oxálico, entre outros. O consumo mundial de ácido fórmico, em 2003, era de 440 mil toneladas (SUBRAMANIAN et al., 2007).

O metanol tem vasta aplicação como solvente e como intermediário químico na produção de ácido acético, sendo este um dos principais usos, representado cerca de 45% do consumo de metanol. Outros 25% são usados na síntese do formaldeído e demais 30%, na produção de metil terc-butil éter (MTBE) (OLAH et al., 2009; MOULIJN et al., 2008). Já os principais usos do etanol são como bebida, combustível, solvente e intermediário químico.

## **2.2 ESTADO DA ARTE NA ELETROREDUÇÃO DO CO<sub>2</sub>**

A investigação científica da redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> teve início em 1870 com a senhora Royer, quando ela anunciou para a Academia Francesa de Ciências a redução do ácido carbônico a ácido fórmico com eletrodo de zinco (ROYER, 1870).

Porém, somente a partir de 1980 a redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> foi investigada mais intensamente, e um dos grupos de maior destaque foi o do pesquisador Yoshio Hori, que, em 1985, foi o pioneiro na produção de metano. Eles faziam a eletroredução em sistema aquoso, diversificando os materiais catódicos entre cádmio, índio, estanho, chumbo, prata, zinco e ouro. Os produtos gerados foram monóxido de carbono e ácido fórmico. O níquel não gerou nenhum destes compostos, e o cobre produziu metano além de ácido fórmico e monóxido de carbono (HORI et al., 1985). Em 1991, com o intuito de explorar a influência dos cátions do eletrólito na seletividade da reação, os pesquisadores publicaram um trabalho no qual testaram um eletrodo de cobre em eletrólito aquoso de bicarbonato com diversos cátions. Verificou-se nos resultados um aumento da eficiência da geração do metano ao se trabalhar com o cátion Na<sup>+</sup> (MURATA e HORI, 1991).

Interessantes contribuições foram feitas por Shoichiro Ikeda e seus colaboradores, ao testarem além dos eletrodos planares convencionais, os eletrodos de difusão de gás (EDG), com o intuito de melhorar o fornecimento de reagente. Foram incorporados cobre e zinco, ou seus respectivos óxidos, ao EDG e, além dos produtos convencionalmente obtidos, também foi constatada a formação de etanol (IKEDA et al., 1995; 1996).

Na seqüência de aprimoramento e solução da problemática da baixa solubilidade do CO<sub>2</sub> no eletrólito e da competição entre as reações de redução da água e do CO<sub>2</sub>, está o grupo de Satoshi Kaneco. Eles apresentaram instigantes resultados ao trabalhar também com eletrólitos não-aquosos, principalmente metanol, em baixas temperaturas, situação em que foram verificadas grandes gerações de metano e etileno e baixas gerações de hidrogênio (KANECO et al., 2007). Outra contribuição feita por eles foi um teste da redução foto-eletrólítica do CO<sub>2</sub> em eletrodo p-InP com partículas de cobre suspensas no eletrólito de metanol (KANECO et al., 2009). Na ausência das partículas de cobre, os principais produtos foram ácido fórmico e CO. Mas quando elas foram introduzidas, houve a geração de metano e etileno. Entretanto, as eficiências alcançadas para os hidrocarbonetos foram bastante baixas, não ultrapassando 1%, mesmo após a otimização da quantidade de partículas de cobre, do potencial aplicado e da temperatura. Para ácido fórmico, obteve-se uma eficiência máxima de 20% e para o CO, 45%.

Um importante esclarecimento acerca do intermediário envolvido na reação foi alcançado no trabalho do grupo de G. M. Brisard. Eles publicaram em 2001 um artigo no qual houve a investigação por DEMS (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*) dos produtos gerados pela redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> em eletrodo de platina, relatando qualitativamente a produção de formaldeído, metanol e ácido fórmico. Neste estudo também houve a constatação de que o monóxido de carbono não é intermediário para a geração de ácido fórmico, mas sim intermediário para a geração de hidrocarbonetos e produtos contendo um átomo de oxigênio (BRISARD et al., 2001). Em 2005, relatou-se o estudo do eletrodo de cobre usando esta mesma técnica, onde os produtos obtidos foram metanol, formaldeído e os hidrocarbonetos metano e etileno. Também foi demonstrado neste artigo que o ânion do eletrólito influencia fortemente a distribuição dos produtos, o que será detalhado na seção 2.4 (DUBÉ e BRISARD, 2005).

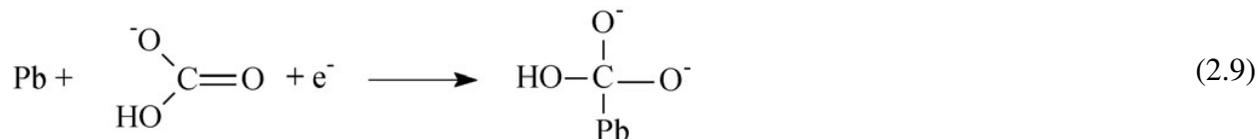
Outro importante grupo é composto por Colin Oloman e Hui Li, que utilizaram um reator de fluxo contínuo em escala de bancada e eletrodos de estanho e de cobre estanhado para a geração de formato a partir da eletroredução do CO<sub>2</sub> (Li e Oloman; 2005; 2006; 2007; 2008). Eles otimizaram o sistema e obtiveram como melhor resultado 86% de eficiência de corrente para formato a uma densidade de corrente de 1,3 kA m<sup>-2</sup> (Li e Oloman; 2006). Na seqüência de otimização do reator, alcançaram a geração de 1 M de formato, resultado bastante relevante e pouco comum nesta linha de pesquisa (Li e Oloman; 2007).

Entretanto, dos principais grupos de pesquisa direcionados para a eletroredução do CO<sub>2</sub>, o de maior aprimoramento tecnológico está presente na Itália, com Gabriele Centi e Siglinda Perathoner (CENTI et al., 2002; 2007). Constatam-se neste grupo esforços para as otimizações da síntese do catalisador e da sua incorporação a substratos potencialmente mais eficientes. Em 2002 foram publicados os resultados da conversão eletroquímica de hidrocarbonetos e metanol a partir do CO<sub>2</sub> via membranas de difusão de gás incorporadas com *nanoclusters* de paládio e platina (CENTI et al., 2002). Em 2007, houve a divulgação da geração de hidrocarbonetos de cadeia longa, também utilizando nanopartículas de platina em eletrodos de base carbono (CENTI et al., 2007). Em 2009, eles conseguiram formar predominantemente isopropanol a partir de platina ou ferro incorporado a nanotubos de carbono, o que era inédito até então, pelo fato de serem necessários 18 elétrons para esta redução. Houve também a caracterização do catalisador após as reações, comprovando-se a desativação do ferro pela lixiviação provocada pela passagem do potássio pela membrana da célula eletroquímica de ambientes anódico e catódico divididos. Já com a platina, a desativação não foi causada pela lixiviação, mas sim devido ao encapsulamento pelo potássio (GANGERI et al., 2009).

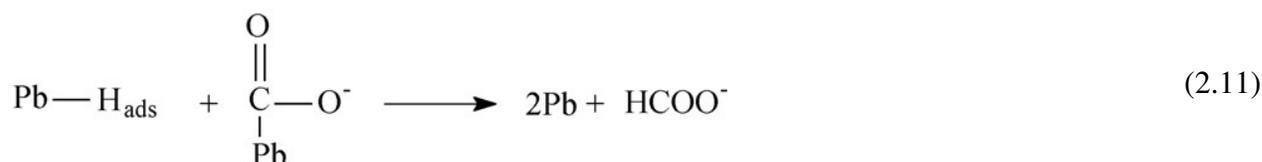
Também têm sido divulgados resultados interessantes pelo grupo francês de Boniface Kokoh. Em 2009 houve a utilização de eletrodo planar de chumbo em eletrólito aquoso em célula tipo filtro-prensa. Foram alcançadas altas eficiências para ácido fórmico (INNOCENT et al., 2009). Em 2010, este grupo publicou um interessante estudo espectroscópico com FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) da eletroredução do CO<sub>2</sub> com eletrodo de chumbo em meio aquoso. Nele, houve a combinação das informações espectroscópicas com as do diagrama de E-pH, e concluiu-se que o formato foi gerado unicamente pelas espécies bicarbonato, e não pelo CO<sub>2</sub> como sempre foi convencionado. Também foi proposto neste estudo um mecanismo de reação para ácido fórmico com eletrodo de chumbo em solução de bicarbonato, cuja primeira etapa é a redução do solvente, conforme Equação 2.8 (INNOCENT et al., 2010).



Então, há a adsorção do hidrogeno carbonato nos sítios do chumbo, descrita nas Equações 2.9 e 2.10.



A hidrogenação ocorre pela interação entre duas espécies adsorvidas, representada na Equação 2.11.



Pela exposição qualitativa das abordagens experimentais dos principais grupos de pesquisa neste assunto, constata-se que, apesar da eletroredução do  $\text{CO}_2$  estar sendo constantemente investigada há três décadas, ela ainda tem vários desafios a serem transpostos. Um deles é o desenvolvimento de eletrodos que possuam alta atividade catalítica e longo tempo de vida, além de sobrepujar a baixa solubilidade do  $\text{CO}_2$  em soluções aquosas, que é de  $0,033 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm de pressão, que limita o transporte de massa para eletrólises em altas densidades de corrente (LEE et al., 1999; JITARU, 2007).

Geralmente, a redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> é conduzida em soluções aquosas ou não-aquosas com catodos de diversos materiais. Por isso pode ser formada uma diversidade de produtos, abrangendo desde hidrocarbonetos (metano, etileno) até moléculas oxigenadas, sendo as principais metanol, etanol e ácidos fórmico e oxálico, conforme Tabela 2.1 (CHAPLIN e WRAGG, 2003; KANECO et al., 2007; BENSON et al. 2009; INNOCENT et al. 2010).

Tabela 2.1: Potenciais de equilíbrio para várias reações de eletroredução do CO<sub>2</sub> a 298K.

	E vs EPH/ V
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet -}$	-1,90
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,48
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24

Em soluções aquosas, além dos produtos citados, a reação de redução do CO<sub>2</sub> é comumente acompanhada do desprendimento de hidrogênio. Isto não é vantajoso devido ao desperdício de energia que deveria ser direcionada para a redução do CO<sub>2</sub> (JITARU, 2007; KANECO et al., 2006 a).

Uma maneira de reduzir a competição da reação de desprendimento de H<sub>2</sub> (RDH), é trabalhar em condições nas quais esta não prevaleça em vez da redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>. Isto inclui tanto a adequada escolha do valor de pH da solução quanto do material do catodo (BAGOTSKY, 2006) e, principalmente, o potencial de trabalho.

Com respeito à abordagem mecanística da eletroredução do CO<sub>2</sub>, esta foi primeiramente explorada por Kaneco et al. (2002), ao proporem um mecanismo para as gerações de ácido fórmico, metano e etileno com eletrodo de cobre em eletrólito aquoso, conforme Figura 2.1.

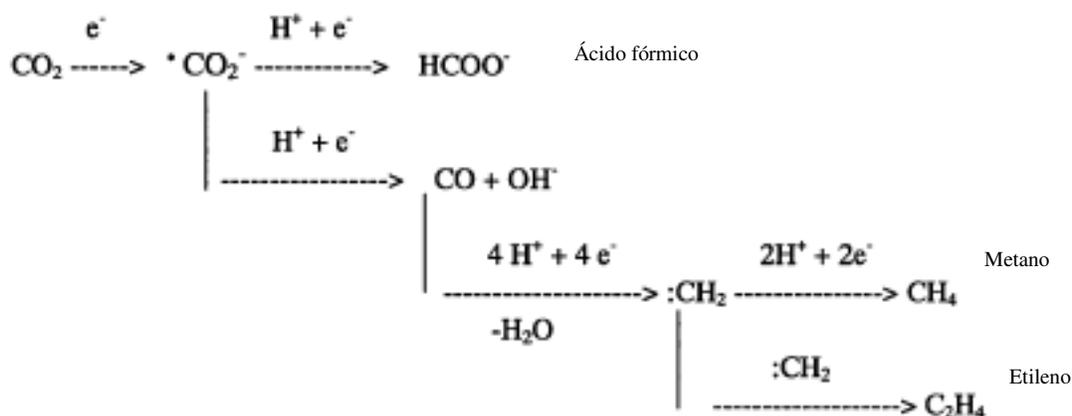


Figura 2.1: Mecanismo de reação para a eletroredução do CO<sub>2</sub> em eletrodo de cobre em solução aquosa de NaHCO<sub>3</sub> (KANECO et al., 2002).

CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> é produzido quando a molécula de CO<sub>2</sub> interage fortemente com o metal que, por sua vez, transfere um elétron para a molécula neutra, formando o ânion-radical quimisorvido. Com este processo, ocorre uma alteração na geometria molecular, de linear para triangular, e por isso, estabelece-se uma grande barreira termodinâmica para a transferência do elétron, que poderá ser diminuída pela protonação do produto da redução (JITARU, 2007; CREUTZ e ETSUKO, 2001).

Conforme citado por Brisard et al. (2001) e por Hori et al. (1994), a seletividade dos produtos da redução do CO<sub>2</sub> está organizada seqüencialmente como resultado da estabilidade da adsorção do intermediário CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> na superfície eletródica. Quando o ânion-radical CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> é instável, ou está fracamente adsorvido na superfície do eletrodo, haverá a formação do ácido fórmico. Quando ele for estável, o CO que será produzido poderá desorver da superfície ou continuar a ser reduzido por 4 elétrons na presença de prótons e gerar a espécie adsorvida :CH<sub>2</sub>. Por sua vez, este pode continuar as etapas de eletronação/protonação e formar CH<sub>4</sub>, ou então dimerizar e produzir C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (CENTI et al., 2007).

Verifica-se consensualmente que o CO é o intermediário envolvido na formação dos hidrocarbonetos e dos produtos contendo um átomo de oxigênio. A continuação da propagação da cadeia seria via interação de duas moléculas adsorvidas de CO e a substituição dos oxigênios por hidrogênio (CENTI et al., 2007).

No trabalho de Brisard et al. (2001), houve a importante constatação de que o ácido fórmico não é proveniente do CO. Isto foi confirmado ao realizarem experimentos com CO ao invés de CO<sub>2</sub>, em que detectaram apenas metanol e formaldeído.

No artigo de Terunuma et al. (1997), foi elaborada uma hipótese para a formação de hidrocarbonetos ao utilizarem eletrodos de óxido de cobre. Eles constataram que hidrogênio era produzido em superfície rica em óxido de cobre, enquanto CO, em superfície de cobre metálico. Metano seria gerado em superfície que tivesse estas duas composições e etileno, em superfície com alta atividade para metano. Para a produção de hidrocarbonetos, o hidrogênio atômico seria produzido a partir dos prótons da água nos sítios de óxido de cobre. O cobre metálico teria uma atividade para a redução do próton mais fraca do que seu óxido, então, ele seria utilizado preferencialmente para a adsorção do CO<sub>2</sub> e a sua conseqüente redução a CO. Os hidrocarbonetos seriam formados a partir da interação entre o CO e o hidrogênio atômico, ambos adsorvidos na superfície do eletrodo em sítios ativos diferentes, mas extremamente próximos de maneira a viabilizar esta interação. Se esta distribuição entre o CO e o hidrogênio nos sítios ativos for mal equiparada, haverá apenas o desprendimento de CO e não de hidrocarboneto. A formação do etileno é atribuída à dimerização do carbeno (:CH<sub>2</sub>), que é o intermediário comum entre o metano e o etileno.

Em concordância com o explicado acima, está o trabalho de Momose et al. (2002), no qual eles relatam a importância da natureza química dos sítios de adsorção e a capacidade de transferência de elétrons do eletrodo metálico para o CO<sub>2</sub> adsorvido. A evidência experimental obtida por eles em relação à natureza do sítio catalítico foi a maior produção de CO em superfície contendo maior quantidade de cobre metálico. Já as produções de CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> foram superiores em superfícies nas quais a distribuição de cobre e óxido de cobre era mais equiparada.

O mecanismo geral da redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> é exemplificado abaixo, através das Equações 2.12 a 2.20 (GATTRELL et al., 2007).





Os principais fatores comumente apresentados como relevantes e interferentes na eletroredução do  $\text{CO}_2$  são pH, temperatura, pressão do  $\text{CO}_2$ , eletrólito, não apenas o fato de ele ser aquoso ou não-aquoso, mas também sua concentração e os tipos de íons que o constituem, ativação, desativação do eletrodo, potencial aplicado e estrutura do eletrodo.

Abaixo serão detalhadas cada uma destas variáveis.

### 2.2.1 Influência do pH

A influência do valor do pH na eletroredução do  $\text{CO}_2$  é muito pouco explorada pelos pesquisadores. Entretanto, Ikeda et al. (1999) estudaram o eletrodo de zinco e propuseram elucidar a relevância do pH para o sistema. Como conclusão, foi apresentado que o valor do pH não se apresentou como uma variável relevante na redução do  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ .

Em contrapartida, os autores Innocent et al. (2009), ao trabalharem com eletrodo de chumbo, observaram um aumento da densidade de corrente com a diminuição do valor do pH de 12 para 8,5. Isto pode estar relacionado ao fato de que em pH mais baixo, há uma maior solubilidade do  $\text{CO}_2$  na solução, e portanto, maior quantidade de reagente a ser consumido, o que acarretaria um maior valor de corrente. Em outro trabalho publicado por este mesmo grupo em 2010, há a comprovação por análises de FTIR do fato de ser a espécie bicarbonato e não  $\text{CO}_2$  que é reduzida.

Na realidade, existem poucos trabalhos que avaliam a influência do pH na eficiência da eletroredução do CO<sub>2</sub> para se emitir um parecer com boa base arguitiva.

### **2.2.2 Influência da temperatura**

O efeito da temperatura na eletroredução do gás carbônico é complexo de se inferir objetivamente, pois ele vai depender do eletrólito, da faixa de temperatura testada e do material catódico com o qual se está trabalhando.

Como exemplo, cita-se o trabalho de Kaneco et al. (2002) que testaram o eletrodo de cobre em eletrólito de metanol e temperatura inferior a 273 K, na qual foram alcançadas alta eficiência de formação de metano e ínfima geração de hidrogênio.

Estes mesmos autores continuaram a estudar o eletrodo de cobre, mas agora em eletrólito suporte aquoso e temperatura variando de 271 a 288 K. As voltametrias cíclicas mostraram que à medida que as temperaturas diminuía, os potenciais de início das correntes catódicas também decresciam. Isto pode ser atribuído ao fato de, quanto menor a temperatura, maior a solubilidade do CO<sub>2</sub> na solução. Também foram avaliadas as eficiências faradaicas dos compostos ácido fórmico, metano e etileno e verificou-se que, de 271 para 288 K, ela aumentou para o etileno e diminuiu para o metano, enquanto que a eficiência do ácido fórmico permaneceu praticamente inalterada em torno de 3%. O decréscimo da temperatura também inibiu a RDH em eletrólito aquoso.

Já no minucioso artigo de Jesús-Cardona et al. (2001) relatam-se duas regiões distintas na dependência da temperatura com a resposta voltamétrica para o eletrodo de cobre em eletrólito KHCO<sub>3</sub> 0,5 M. Entre 0 e 20 °C, a corrente de redução foi constante, enquanto a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminuiu por um fator de 2. Entre 20 e 40°C, a corrente de redução teve um expressivo aumento linear por um fator de 4, enquanto a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminuiu de 2. Os autores

atribuíram isto à camada de adsorção do CO na superfície, bloqueando-a até 20°C e liberando-a acima desta temperatura.

No extensivo trabalho de Azuma et al. (1990), houve a investigação de 32 eletrodos metálicos a 0°C e, em alguns materiais, também a 20°C. Nos eletrodos de Ni, Ag, Pb e Pd, a diminuição da temperatura propiciou um significativo aumento da eficiência da corrente para eletroredução do CO<sub>2</sub>, uma diminuição da RDH e uma alteração na razão dos compostos gerados. O mesmo foi verificado pelos autores Sanchez-Sanchez et al. (2001) ao trabalharem com Ni, Ag, Cu, Cd e Pb, pelos pesquisadores Innocent et al. (2009) ao testarem somente o chumbo e por Lee et al. (2010) ao utilizarem eletrodo de prata.

Ougitani et al. (2001) estudaram a dependência da temperatura na probabilidade de crescimento da cadeia para formação de hidrocarbonetos, utilizando eletrodos metálicos de níquel e ferro em temperaturas entre 5 e 75 °C. O aumento da temperatura favoreceu a eficiência faradaica para formação de hidrocarbonetos e eles seguiram a distribuição de Schultz-Flory. Já para hidrogênio e ácido fórmico, a temperatura se mostrou uma variável independente.

Chaplin e Wragg (2003) afirmaram que o incremento da temperatura favorece as reações que necessitam de maior energia de ativação e isto aumentaria as taxas de reação e reduziria os sobrepotenciais. Mas, também, a cobertura das espécies adsorvidas no eletrodo e a solubilidade do CO<sub>2</sub> seriam diminuídas. Eles também concluem que se houvesse uma distribuição razoavelmente equiparada entre as espécies C<sub>x</sub>O<sub>x(ads)</sub> versus H<sub>(ads)</sub>, então a distribuição dos produtos não seria sensível à temperatura. Já em um sistema em que ocorre a predominância de espécies H<sub>(ads)</sub>, o aumento da temperatura provavelmente minimizaria a geração dos produtos contendo carbono. O mesmo pode ocorrer se a cobertura do H<sub>(ads)</sub> for baixa, pois nesta situação, poderia haver a desativação a partir das reações de polimerização do C<sub>(ads)</sub> quando a temperatura fosse aumentada.

Mediante os exemplos e as discussões dos diferentes grupos de pesquisa exibidos aqui, pode-se concluir que para o eletrodo de cobre, a diminuição da temperatura diminui o potencial de início da corrente catódica, minimiza a geração de hidrogênio e melhora a eficiência de formação dos hidrocarbonetos, possivelmente devido à maior solubilidade do reagente na solução

e à maior estabilização do ânion-radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  na superfície do eletrodo. Já o aumento da temperatura no uso do eletrodo de cobre aumenta a corrente de redução do  $\text{CO}_2$  devido à formação da camada passivante de CO.

Já para outros metais, o decréscimo da temperatura em geral aumenta a eficiência de corrente para a redução do  $\text{CO}_2$ , diminui a geração de hidrogênio e altera, em relação à temperatura ambiente, a razão dos produtos formados. Esta diferença possivelmente se deve ao fato de cada material possuir um mecanismo de reação intrínseco.

### **2.2.3 Influência da pressão de $\text{CO}_2$ no sistema**

A operação do sistema eletroquímico, tanto aquoso como não-aquoso, em alta pressão para redução do  $\text{CO}_2$ , é uma tentativa recorrente de se reduzir o efeito da baixa solubilidade do reagente e, conseqüentemente, obter altas densidades de corrente. A solubilidade do  $\text{CO}_2$  em água a temperatura ambiente é de  $0,033 \text{ mol L}^{-1}$  e a 60 atm e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , a concentração já aumenta para  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , situação em que os problemas com o transporte de massa não limitariam tão severamente a densidade de corrente (LI e PRENTICE, 1997).

Em geral, o efeito do aumento da pressão no sistema pode ser analisado sob dois aspectos, sendo o primeiro referente ao material catódico com o qual se está trabalhando, pois isto proporcionará diferentes seletividades para a reação. Já a segunda abordagem trata da faixa de pressão de trabalho aplicada, pois isto também influenciará na determinação do produto final.

Por exemplo, no trabalho de Sanchez-Sanchez et al. (2001), onde há uma abordagem teórica sobre este tema, os eletrodos são divididos em 3 grupos, conforme o efeito que o aumento da pressão tem no comportamento electrocatalítico dos materiais. No primeiro grupo, no qual o hidrogênio é o principal produto a 1 atm de pressão, situação dos metais Fe, Co, Ni, Pt, C, W, Rh e Ir, o aumento da pressão conduz a altas eficiências faradaicas para monóxido de carbono e ácido fórmico.

No segundo, em que a 1 atm já se obtém monóxido de carbono e/ou ácido fórmico, por exemplo os metais Zn, Au, Ag, In, Pb, Sn e Bi, o aumento da pressão mantém a seletividade para estes produtos, aumentando a eficiência faradaica deles. No terceiro grupo, constituído unicamente pelo cobre, o aumento da pressão altera a seletividade dos produtos, que a 1 atm são hidrocarbonetos, para monóxido de carbono e ácido fórmico.

Outra exemplificação, mas agora da segunda abordagem mencionada anteriormente, é o trabalho de Jesús-Cardona et al. (2001), que efetuaram um interessante estudo voltamétrico da redução do CO<sub>2</sub> em eletrodos de cobre sob diferentes concentrações do eletrólito, temperaturas e pressões. Com os resultados obtidos, houve a constatação de que diferentes pressões do reagente propiciaram diferentes produtos de reação e, à medida que ela aumentava, os produtos principais seguiam a ordem: hidrogênio → hidrocarbonetos → monóxido de carbono. Esta seqüência de seletividade não está de acordo com o detalhado acima por Sanchez-Sanchez et al. (2001), possivelmente devido à diferente faixa de pressão avaliada. Ao variarem a pressão de injeção do CO<sub>2</sub> de 30 até 250 psi, foi observado que a corrente do pico de redução atingiu um estado estacionário à medida que a pressão aumentava. Foram avaliadas algumas possibilidades para explicar este comportamento, e a mais plausível foi que, ao aumentar a pressão do CO<sub>2</sub> no sistema, houve um aumento da concentração deste gás no eletrólito, provocando uma substituição do CO<sub>(ad)</sub> na superfície do eletrodo por CO<sub>2</sub>. Este processo causaria um atraso na desativação do cobre e então, um aumento da corrente de pico. Assim, seria legítimo esperar um aumento da eficiência faradaica para a geração de CO, mas uma diminuição dela na geração de hidrocarboneto, já que não haveria prosseguimento da redução do CO, pois ele estaria dissolvido no eletrólito.

Mais uma comprovação da importância da faixa de pressão utilizada no sistema é o trabalho de Li e Prentice (1997), no qual foram utilizados eletrodos de cobre metálico em várias temperaturas e pressões para geração de metanol. Foi verificado que, ao aumentar a pressão do reagente até 54 atm, houve um acréscimo da corrente, devido ao aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na solução. Entretanto, de 54 a 95 atm, as curvas potencial x densidade de corrente se mostraram independentes da pressão. Especulou-se que a maior concentração de CO<sub>2</sub> poderia causar uma adsorção de intermediários provenientes deste reagente, e eles impedirem a interação com os íons hidrogênio. Neste trabalho, os autores obtiveram a geração de metanol com

eficiência de corrente de 40% em densidade de corrente de  $-9 \text{ mA cm}^{-2}$  com sistema operando a 68 atm e 80 °C.

Hara et al. (1997) relataram uma comprovação da vantagem de se trabalhar a alta pressão. Foi feita uma comparação voltamétrica da eletroredução do  $\text{CO}_2$  a 1 e 30 atm e argônio a 1 atm em eletrodo de carbono vítreo. Verificou-se que houve um aumento da corrente para  $\text{CO}_2$  a 1 atm em relação a argônio nesta mesma pressão. Para o sistema com  $\text{CO}_2$  a 30 atm, notou-se um deslocamento do potencial para um valor mais positivo do que o obtido com  $\text{CO}_2$  a 1 atm. Ou seja, o acréscimo da pressão diminuiu o sobrepotencial da reação, facilitando seu início. Isto evidencia a proficuidade em operar o sistema eletroquímico a alta pressão.

De acordo com os trabalhos discutidos até aqui, pode-se inferir que o aumento da pressão tem um efeito favorável sobre o sistema, aumentando a eficiência dos produtos ou alterando a seletividade para compostos de maior valor agregado.

## **2.2.4 Influência do eletrólito suporte aquoso**

A importância do eletrólito suporte aquoso na redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  pode ser analisada sob diferentes aspectos, tais como o tipo de cátion e de ânion, concentração do sal e suas características de adsorção.

O efeito do tipo de cátion está relacionado principalmente à alteração da seletividade da reação devido ao seu raio, que por sua vez está intrinsecamente vinculada à sua característica de maior ou menor hidrofiliabilidade (JITARU et al., 1997; KANECO et al., 2002).

Por exemplo, no trabalho de Yano e Yamasaki (2008) houve a comparação dos eletrólitos sulfato de potássio, sulfato de sódio e bicarbonato de potássio, todos na concentração 0,1 M. Percebeu-se uma nítida diferença entre os cátions dos eletrólitos compostos por sulfato, sendo o  $\text{Na}^+$  mais seletivo para  $\text{CH}_4$ , com a eficiência faradaica superior em uma maior faixa de potencial. Já o cátion  $\text{K}^+$ , apresentou uma seletividade mais equilibrada entre o metano e o etileno, embora

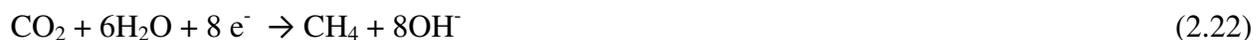
inferior ao obtido com o  $\text{Na}^+$ . Isto pode ser justificado em termos da diferença de hidrofiliicidade entre eles. O  $\text{Na}^+$ , por ter menor raio que o  $\text{K}^+$ , 99 pm contra 138 pm, possui um caráter mais hidrofílico. Isto significa que ele terá mais moléculas de água em torno dele, que serão uma importante fonte de prótons para a continuidade da redução, daí a maior geração de metano, que requer intensas etapas de protonação. Já o  $\text{K}^+$ , por ter maior raio, terá uma característica menos hidrofílica, possuindo menos moléculas de água ao seu redor e conseqüentemente, uma fonte menos exuberante de prótons, daí a menor seletividade para  $\text{CH}_4$ . Observam-se também grandes gerações de hidrogênio em ambos os casos, isto porque, há bastante próton para ser reduzido devido ao caráter hidrofílico dos cátions estudados.

Já o tipo de ânion do eletrólito poderá influenciar na distribuição dos produtos se ele tiver uma disposição a ficar adsorvido na superfície do eletrodo. Caso isto ocorra, haverá uma diminuição da quantidade de sítios ativos disponíveis para a redução do  $\text{CO}_2$ . Além disso, a probabilidade de se ter sítios de monóxido de carbono e hidrogênio na proporção adequada para a geração dos compostos almejados será bastante diminuída, pois o ânion estará aleatoriamente distribuído na superfície do eletrodo. Uma das razões para o uso do bicarbonato como eletrólito mais recorrente é que ele não fica adsorvido na superfície, além de ter uma maior solubilidade para  $\text{CO}_2$ , manutenção da seletividade em uma maior faixa de potencial e manutenção da mesma composição e pH devido ao equilíbrio ácido carbônico-bicarbonato durante a eletrólise (SANCHEZ-SANCHEZ et al., 2001).

Ainda referenciando o artigo de Yano e Yamasaki (2008), pôde-se constatar que foi gerado expressivamente mais hidrogênio no eletrólito de sulfato do que no de bicarbonato. Isto condiz com o explicado acima, ou seja, a distribuição aleatória do sulfato na superfície diminuiu as chances dos sítios ativos corretos estarem próximos. Já o eletrólito de bicarbonato apresentou maior geração de metano em uma maior faixa de potencial do que o eletrólito de sulfato.

Outro aspecto a ser considerado sobre eletrólitos aquosos é a concentração do sal, que também influencia no grau de adsorção. Uma boa explicação foi encontrada no trabalho de Kaneco et al. (2002), em que foram variadas as concentrações do eletrólito suporte de 0,01 M a 0,5 M de bicarbonato de potássio. Observou-se um aumento da corrente de pico à medida que a concentração do eletrólito aumentou. Isto foi atribuído e muito bem argumentado pelo fato de,

neste sistema, cada elétron usado na geração do hidrogênio e na redução do CO<sub>2</sub> para formação de hidrocarbonetos, produzir um íon OH<sup>-</sup>, conforme as Equações 2.21 e 2.22.



Isto significa que, na região próxima ao eletrodo, o pH aumenta, mas como o eletrólito é levemente ácido, ele logo neutraliza este acréscimo e conseqüentemente o pH na proximidade do eletrodo diminuirá. À medida que a concentração do eletrólito aumenta, haverá mais íons bicarbonato disponíveis para a neutralização do íon hidroxila e assim, um maior pico de redução será obtido.

Outro exemplo da importância da concentração do sal foi verificada no trabalho de Lee et al. (1999). Nele foi observado que o aumento da concentração do eletrólito suporte, no caso bicarbonato de sódio, propiciou uma certa variação na seletividade da reação, obtendo-se menor geração de monóxido de carbono e metano e maior de etileno e etanol.

### **2.2.5 Influência do eletrólito suporte não-aquoso**

Em trabalhos mais recentes, tem-se notado um maior interesse em eletrólitos não-aquosos do que o observado no passado. Isto é estimulado pelas vantagens apresentadas por estes meios, que são a maior solubilidade do gás carbônico, a inibição da reação de desprendimento de hidrogênio, aumentando assim a eficiência de corrente, e a possibilidade de trabalhar em temperaturas inferiores à de congelamento da água. Entretanto, Ayers (1994) e Kaneco et al. (2002) mencionam que os eletrólitos não-aquosos possuem maior resistividade e, conseqüentemente, aumentam a voltagem da célula e a demanda de energia.

Dos solventes com alta solubilidade para CO<sub>2</sub>, tais como dimetil formamida, dimetil sulfóxido, acetonitrila e metanol, este último é o mais utilizado, pois ele apresenta uma

solubilidade 5 vezes superior em temperatura ambiente e 7 vezes mais a 273 K (KANECO et al., 2006 b), além de ter uma maior condutividade (CENTI e PERATHONER, 2009). Outras importantes vantagens do metanol são os fatos de ele ser melhor eletrólito, comparado aos outros solventes orgânicos, para a obtenção de hidrocarbonetos (KANECO et al., 2006 a, b) e não ser um bom solvente para os gases ácidos  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  (OHTA et al., 1998).

Assim como nos eletrólitos aquosos, nos não-aquosos também há a importância do efeito do cátion do eletrólito suporte na seletividade da reação. Tendo sido demonstrado por Kaneco et al. (2006, c) que eles apresentam as mesmas seletividades quando em solventes não-aquosos.

Já o mecanismo da reação é um item controverso, pois no trabalho de Kaneco et al. (2000), eles apresentam um mecanismo similar ao encontrado em eletrólitos aquosos. Entretanto, segundo Bagotsky (2006) e Ayers (1994), a protonação do radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  não ocorre, o que limitaria os produtos a apenas íons oxalato.

Um exemplo, sem entrar no mérito do mecanismo, com bons resultados em que o eletrólito não-aquoso foi utilizado com êxito para a eletroredução do  $\text{CO}_2$  é o estudo de Kaneco et al. (2007), ao trabalharem com metanol e NaOH a 243 K e eletrodo de cobre. Os principais produtos foram metano, etileno, monóxido de carbono e ácido fórmico. As eficiências de corrente máximas foram 80% para hidrocarbonetos, 27% para monóxido de carbono, 10% para ácido fórmico e 3% para hidrogênio.

Apesar do eletrólito não-aquoso parecer promissor, deve-se considerá-lo com muita cautela, pois ele tem uma grande resistividade, o que segundo os autores Kaneco et al. (2002), inviabilizaria uma aplicação comercial.

## 2.2.6 Influência da ativação do eletrodo

A forma de preparo e a ativação do eletrodo são fatores reconhecidamente importantes tanto no controle da distribuição dos produtos quanto na reprodutibilidade da reação. Na eletroredução de  $\text{CO}_2$ , geralmente se trabalha ou com eletrodo metálico plano ou com EDG.

No caso do EDG, nota-se basicamente um procedimento de ativação constituído pela aplicação de corrente, normalmente 500 mA, por alguns segundos, 45 a 100 s, em uma solução de ácido fosfórico 14,7 M (KANECO et al., 2007; 2006 b; 2002; MURATA e HORI, 1991).

Quando os eletrodos metálicos planos são usados, algumas variações de metodologias de ativação são encontradas e o primeiro exemplo desta constatação é o trabalho de Azuma et al. (1990). Eles utilizaram no eletrodo de cobre e eletrólito  $\text{KHCO}_3$  0,05 M, um ataque químico com ácidos clorídrico, nítrico ou fluorídrico, seguido da aplicação de um potencial de  $-3 \text{ V vs. ECS}$  por mais de 30 minutos.

O segundo exemplo se refere ao trabalho de Terunuma et al. (1997), que compara diferentes formas de ativação de eletrodos metálicos de cobre em eletrólito 0,1 M  $\text{KHCO}_3$ . Estes pré-tratamentos variaram entre a tradicional limpeza ultra-sônica, oxidação em ar, potenciometria a  $-3 \text{ V vs. ECS}$  por 5 minutos e 30 varreduras de potencial na faixa de 0 a  $-3 \text{ V vs. ECS}$  a  $0,1 \text{ V min}^{-1}$ . Foram apresentadas como conclusões que as ativações eletroquímicas se mostraram mais interessantes, pois geraram menos  $\text{H}_2$  e mais hidrocarbonetos e  $\text{CO}$ , sem haver decréscimo da eficiência com o tempo. Isto foi atribuído ao fato de elas eliminarem contaminantes orgânicos remanescentes da limpeza ultra-sônica com acetona, pela redução eletroquímica e purificação mecânica utilizando as bolhas de  $\text{H}_2$  geradas no potencial de  $-3 \text{ V vs. ECS}$ . A varredura de potencial se mostrou vantajosa por modificar a natureza da superfície do eletrodo.

Outro trabalho que compara o efeito da ativação na performance do eletrodo foi realizado pelos autores Shibata et al. (2008). Eles compararam as performances dos eletrodos de cobre de diferentes fabricantes e diferentes graus de purezas mediante tratamento eletroquímico. Como conclusão relataram que, para o cobre menos puro, o tratamento eletroquímico viabilizou um

ganho de seletividade. Já o eletrodo mais puro não demonstrou alteração na seletividade dos produtos quando da execução do eletropolimento.

Ou seja, mediante os exemplos demonstrados, a ativação do eletrodo é essencial para o controle da seletividade da reação e, dentre as possibilidades explicitadas, o tratamento eletroquímico se apresenta como a melhor alternativa.

### **2.2.7 Influência da desativação do catalisador**

A desativação do catalisador é um dos assuntos mais importantes e pouco elucidados na redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>, pois ela é inevitável e permanentemente comprovada no laboratório.

O decréscimo da eficiência faradaica com o decorrer da reação é atribuído a alguns fatores. O primeiro é a entrada, na região anódica da célula, dos produtos gerados, sendo então oxidados de volta a CO<sub>2</sub>. Para evitar isto, utilizam-se normalmente células eletroquímicas de ambientes anódico e catódico separados (FRIEBE et al., 1997).

O segundo fator é a desativação gradual do catalisador, causada pela deposição de espécies contaminantes no eletrodo ou pelo acúmulo de um intermediário solúvel no eletrólito. Embora isto seja relatado, ainda não está completamente elucidado.

Um dos poucos artigos que mencionam a possibilidade de um intermediário solúvel ser o responsável pela desativação é o do Friebe et al. (1997); entretanto, não houve a comprovação de qual seria o intermediário responsável por isto.

Porém, a forma mais aceita e verificada de desativação do catalisador é pelo recobrimento da superfície eletródica com um filme escuro, reconhecido como carbono grafitico, um intermediário da redução do CO<sub>2</sub> que bloqueia os sítios catalíticos.

Lee e Tak (2001) mencionam a reação de formação deste recobrimento, de acordo com a Equação 2.23.



Eles estudaram a atividade eletrocatalítica do cobre com uma microbalança de cristal de quartzo para avaliar o comportamento de adsorção e dessorção das espécies envolvidas neste processo. Verificou-se uma forte adsorção de carbono amorfo, confirmada por análise de AES (*Auger Electron Spectroscopy*).

Para solucionar, ou pelo menos minimizar, os efeitos da desativação pelo recobrimento com o carbono, a eletrólise em modo pulsado tem sido uma alternativa bastante promissora. Lee e Tak (2001) a testaram e verificaram que durante o procedimento anódico, houve a dissolução do cobre e a formação de óxido de cobre, conforme mecanismo demonstrado nas Equações 2.24 a 2.26. Isto foi comprovado com análises da morfologia e da estrutura da superfície por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura.



Apesar de ter havido a formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , os pesquisadores não verificaram uma alteração na seletividade da reação e, por isso, afirmaram que a atividade eletrocatalítica do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é similar à do Cu. Entretanto, esta declaração é passível de questionamento, pois Yano et al. (2007) relataram alteração na seletividade do catalisador ao trabalharem com eletrólise no modo pulsado. Eles constataram que esta modalidade de eletrólise contribuiu para a manutenção da atividade eletrocatalítica do eletrodo, pois o  $\text{Cu}_2\text{O}$  impediu a deposição de carbono na superfície.

Friebe et al. (1997) também testaram a eletrólise no modo pulsado e obtiveram uma atividade máxima do eletrodo de cobre, com uma menor desativação do que quando comparada

com a eletrólise convencional. Ou seja, a eletrólise no modo pulsado demonstra ser uma alternativa interessante, e a mais consolidada até agora, à precoce desativação do catalisador causada pela formação do carbono adsorvido na superfície eletródica.

O último fator de desativação é atribuído à lixiviação do catalisador provocada pelo eletrólito. No estudo de Gangeri et al. (2009), a lixiviação é comprovada por análise de microscopia eletrônica de transmissão do eletrodo após as reações de redução. Eles avaliaram ferro e platina incorporados a nanotubos de carbono e obtiveram isopropanol como principal produto. Foi constatado que o potássio que passou pela membrana, da célula de ambientes anódico e catódico separados, reagiu com o ferro e o dissolveu. Já com a platina, a causa da desativação foi o encapsulamento do catalisador pelo potássio.

Outro exemplo desta desativação está presente em artigo de Ikeda et al. (1999). Eles também observaram a lixiviação do catalisador ao trabalharem com eletrodo de zinco em eletrólito de sulfato ou bicarbonato de potássio. Mas no eletrólito de sulfato, o zinco dissolveu 3,5 vezes mais rápido do que no de bicarbonato e o íon zinco na solução favoreceu significativamente a geração de CO.

Mediante a exposição destes resultados em comum, mas originados por diferentes espécies de íons, conclui-se que a desativação por lixiviação, assim como as outras modalidades, ainda são variáveis a serem elucidadas e controladas para o êxito da redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>.

### **2.2.8 Influência do potencial aplicado no eletrodo**

O potencial aplicado no eletrodo é uma das variáveis mais importantes para a eletroredução do CO<sub>2</sub>, pois dela dependerá a seletividade dos produtos e a reprodutibilidade da reação. Atenção especial deve ser dada ao fato de, conforme já mencionado, as reações de redução do CO<sub>2</sub> e desprendimento de hidrogênio ocorrerem em potenciais bastante próximos. Os pesquisadores Kaneco et al. (2007) e Azuma et al. (1990), relatam que em sistemas aquosos a sobrepotenciais

relativamente altos, o desprendimento do hidrogênio geralmente prevalece pois o potencial do eletrodo é mais negativo que o sobrepotencial da RDH.

Nota-se uma variação drástica dos produtos com uma sutil variação do potencial (NODA et al.; 1989). Um exemplo é o trabalho de Innocent et al. (2009), no qual foi verificado um aumento da eficiência faradaica do ácido fórmico em eletrodo de chumbo de 18% em -1,50 V para 63% em -1,60 V vs. ECS.

No trabalho de Noda et al. (1989), há a investigação da dependência do potencial nos produtos da eletroredução do CO<sub>2</sub> em eletrodo de Cu metálico e notou-se que a seletividade dos produtos variou na seqüência HCOO<sup>-</sup>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>, à medida que o potencial se tornava mais negativo.

De acordo com o relatado por Gattrell et al. (2007), a redução inicial do CO<sub>2</sub> gera CO, ácido fórmico e hidrogênio. Entretanto, à medida que o potencial se torna mais negativo, a geração de CO aumenta, promovendo uma maior cobertura da superfície do eletrodo, inibindo assim a RDH. Com a continuidade do aumento do potencial, o CO irá formar hidrocarbonetos, preferencialmente metano e etileno. Com o prosseguimento desta tendência, haverá um momento em que o potencial será suficientemente negativo para que a taxa de geração do CO seja inferior à sua taxa de redução a hidrocarbonetos. Com isto, a superfície ficará desbloqueada e um maior desprendimento de hidrogênio será observado. Isto significa que o potencial é um fator de extrema importância no momento de decisão da taxa ótima de conversão do CO<sub>2</sub> a hidrocarbonetos.

Em concordância com o explicado acima está o artigo de Shibata et al. (2008), no qual há o reconhecimento da cobertura da superfície com hidrogênio adsorvido e com CO como sendo função do potencial.

Lee et al. (1999), ao utilizarem EDG com cobre em eletrólito aquoso de NaHCO<sub>3</sub> 0,1 M, observaram que à medida que o potencial aumentava de -2,0 para -3,5 V, menor era a formação de CO e maior a de H<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Experimentos com cobre e EDG também foram feitos por Ikeda et al. (1995) e foi verificado que com cobre menos puro e potencial mais positivo, maior foi a geração de ácido fórmico. A eficiência para formação de CO atingiu um máximo em  $-1,45\text{ V vs. Ag/AgCl}$  e o valor se tornou maior ao aumentar a pureza e diminuir o tamanho da partícula de cobre.

### 2.2.9 Influência do material e da estrutura do eletrodo

Este item aborda tanto o metal eletrocatalisador selecionado quanto a sua estrutura, ou seja, o fato de ele estar na forma planar convencional ou incorporado a um eletrodo de difusão de gás.

Os diferentes metais irão proporcionar seletividades distintas para a reação. Por exemplo, Hg, Cd, Pb, Tl, In e Sn levam à redução do  $\text{CO}_2$  a ácido fórmico. Já com Pt, Ni, Fe, Al, Ga e Ti, o hidrogênio é o principal produto, e os metais Au, Ag, Zn e Cu levam à produção de CO com alta eficiência de corrente. Especificamente, o Cu é capaz de continuar a redução do CO a hidrocarbonetos, aldeídos e álcoois com boas eficiências (MIKKELSEN et al., 2010).

No livro de Halmann e Steinberg (1999), há a explicação para estas diferenças na seletividade de cada material. Segundo eles, a dependência da distribuição dos produtos nos vários eletrodos metálicos pode ser explicada pelas diferentes energias de adsorção do intermediário da redução do  $\text{CO}_2$ . Estas energias seriam estimadas a partir da energia da banda d dos metais. Por exemplo, nos metais do grupo VIII, como Ni, os níveis de Fermi estão situados nas bandas d parcialmente preenchidas. Isto fornece uma forte ligação covalente dos ânions-radicalares  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ , que têm um elétron desemparelhado localizado no orbital híbrido  $sp^2$ . A forte energia de adsorção é fornecida pela energia desta ligação tipo  $\sigma$ , com isto, o CO ficará fortemente adsorvido na superfície do eletrodo. Nos metais do grupo IB, como Cu, Ag e Au, o nível de Fermi está situado na banda sp. A banda d destes metais está ligeiramente abaixo do nível de Fermi (por exemplo  $1,5\text{ eV}$  para Cu) e está completamente preenchida. Ao aumentar o potencial negativo no eletrodo até o nível de Fermi, um elétron será excitado da banda d para o nível de Fermi, que terá então um elétron desemparelhado que pode formar uma forte ligação covalente tipo  $\sigma$  com o ânion-radical  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ . A energia de adsorção neste caso será a energia de

ligação tipo  $\sigma$  menos a energia de excitação. Então, com metais do grupo IB, a energia de adsorção é muito menor do que com o grupo de metais VIII, o que viabiliza a continuidade da redução a CO adsorvido,  $\text{CH}_2$  e radicais HCO, cujos produtos serão CO, alcoóis e hidrocarbonetos. No caso dos eletrodos de Au e Ag, as energias de adsorção para o intermediário CO adsorvido são muito fracas e o CO é liberado como o principal produto. Com eletrodo de Cu, a energia de adsorção para o intermediário CO é um pouco maior, assim como o seu tempo de vida, e por isso, ele continua a ser reduzido a intermediários hidrogenados, que serão no final, liberados como hidrocarbonetos e álcoois. Com os metais dos grupos IIB, IIIB e IVB, como Hg, In, Sn e Pb, a banda d está muito abaixo do nível de Fermi, e uma excitação eletrônica dela até o nível de Fermi é impossível. Por isso, os radicais intermediários  $\text{CO}_2^{\bullet}$  podem adsorver apenas muito fracamente nestes metais, e eles serão reduzidos somente a HCOOH.

Tem-se verificado também que os óxidos metálicos são bastante interessantes para a geração de álcoois, possivelmente por apresentarem todos os sítios necessários para a reação, ou seja, os sítios para a redução do  $\text{CO}_2$  a CO e os sítios com hidrogênio adsorvido.

Estas seletividades se mantêm independentemente da estrutura do eletrodo; entretanto, a otimização da incorporação do eletrocatalisador ao substrato pode aumentar significativamente a densidade de corrente alcançada.

A estrutura do eletrodo pode ser classificada como planar ou porosa, na forma de eletrodo de difusão de gás. A planar é a mais explorada; entretanto, conforme já mencionado na Introdução, o EDG apresenta vantagens que podem ser decisivas para uma redução eletroquímica eficiente do  $\text{CO}_2$ , como será detalhado a seguir.

### **2.2.9.1 Eletrodo de estrutura planar**

Este tipo de eletrodo é o majoritariamente utilizado para a eletroredução do  $\text{CO}_2$ . Trata-se basicamente de placas metálicas, cujos sítios ativos são bidimensionais, em que o reagente é

solubilizado no eletrólito para então reagir no eletrodo. Por isso, as densidades de corrente alcançadas são bastante inferiores às obtidas com o EDG.

### **2.2.9.2 Eletrodo de difusão de gás (EDG)**

Segundo Yamamoto et al. (1998; 2000), o uso de catalisadores de alta área metálica suportados em meios porosos é de grande interesse devido ao alto grau de dispersão em que o catalisador é mantido, e com o comprimento dos poros na ordem de nanômetros, a adsorvidade dos reagentes gasosos pode ser bastante melhorada pelo fato de eles ficarem concentrados e restritos a pequenos espaços.

O EDG foi aplicado na eletroredução do  $\text{CO}_2$  pois, além das premissas apresentadas, ele também é apontado como uma alternativa para a solução do problema da baixa solubilidade do reagente no eletrólito. Isto porque, de acordo com Chaplin e Wragg (2003), este tipo de eletrodo permite a formação do  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  diretamente da fase gasosa, não havendo a necessidade de ele ser dissolvido na solução, o que tradicionalmente limita o transporte de massa e, conseqüentemente, o valor da corrente.

Conforme Sanchez-Sanchez et al. (2001), na maioria das situações, as seletividade e eficiência não são significativamente alteradas em relação ao eletrodo metálico convencional, mas as densidades de corrente parciais dos produtos são consideravelmente maiores do que as obtidas com os eletrodos planares. Segundo Furuya et al. (1997), chega a ser 10 vezes superior o valor da densidade de corrente no EDG.

Outras vantagens atribuídas ao EDG são o fato de eles serem hidrofóbicos, porosos, possuírem elevada área catalítica, suporte para o catalisador e uma estrutura interfacial trifásica única (região de contato entre as fases gás/líquido/sólido), conforme Figura 2.2. Isto permite um contato muito mais eficiente entre as espécies, pois o gás dissolvido tem que percorrer distâncias muito pequenas através da fase líquida para reagir na fase sólida do eletrodo (SANCHEZ – SANCHEZ et al., 2001). É a característica desta estrutura que propicia diferenças tão

significativas nas densidades de corrente, pois no EDG os sítios catalíticos são tridimensionais e nos eletrodos planos os sítios são bidimensionais (IKEDA et al., 1995; MAHMOOD et al., 1987).

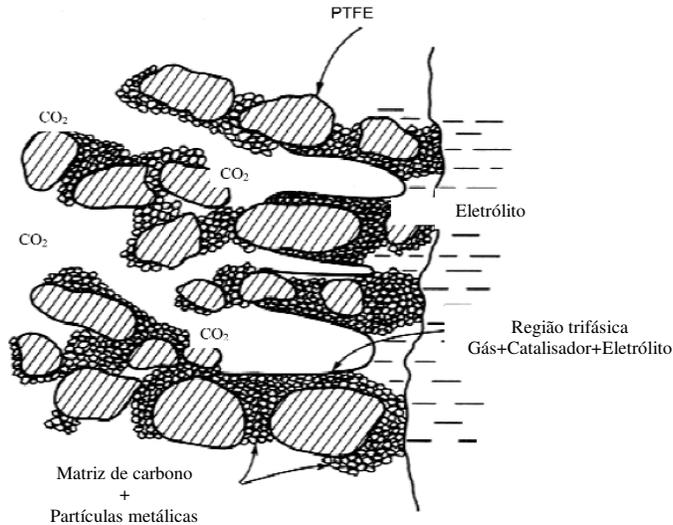


Figura 2.2: Ilustração da camada ativa de um eletrodo de difusão gasosa (SANCHEZ – SANCHEZ et al., 2001).

De acordo com o trabalho de Motoo et al. (1984), tradicionalmente o EDG é constituído por duas camadas, sendo uma catalítica e a outra de difusão de gás. A camada catalítica, que é onde o catalisador está incorporado, é a parte mais importante do eletrodo por ser onde ocorre a reação e conseqüentemente o que determina seu desempenho. Em geral sua espessura é de 100 a 200  $\mu\text{m}$ . As principais funções dela são a alimentação do gás reagente a todos os sítios catalíticos, a transferência dos elétrons e manutenção do eletrólito onde os catalisadores estiverem dispersos. Entretanto, das atribuições mencionadas, a primeira é a de maior importância, pois é a que exercerá maior controle sobre a corrente. Ou seja, para uma melhor performance do eletrodo é recomendado o fornecimento de reagente a toda a camada ativa e que esta taxa de alimentação seja tão elevada quanto a taxa de consumo do reagente. Este se dissolve na interface gás-líquido, que se comporta como um sítio de dissolução de gás, difunde-se até o sítio catalítico e então reage.

Para a taxa de alimentação do reagente ser elevada, a distância entre os sítios de dissolução e catalíticos deve ser a menor possível, daí a importância de se trabalhar com eletrodos finos, ou seja, de pouca espessura (MOTOO et al., 1984). Já a camada de difusão de gás é composta por poros hidrofóbicos e tem as funções de fornecer gás para a camada de reação e impedir a infiltração do eletrólito (FURUYA et al., 1997).

A hidrofobicidade também tem que ser otimizada, pois afeta a difusividade do gás no eletrodo e conseqüentemente, a taxa de reação do CO<sub>2</sub> (IKEDA et al., 1995).

Porém, uma desvantagem do EDG é seu menor tempo de vida, devido às lentas mudanças na sua complexa estrutura interfacial, provocadas pelos estresses químico e físico aos quais ele é submetido durante os ensaios.

Em geral, os eletrodos de difusão gasosa são classificados como sendo de mono ou dupla-camada.

No mono-camada, a camada catalítica e a de difusão do gás são a mesma. Apesar de este eletrodo ser mais fácil de ser construído, ele não é tão vantajoso experimentalmente, pois é comum encharcar, fenômeno conhecido como *flooding*, e ficar inutilizado.

Já com o de dupla-camada isto não ocorre, pois a camada de difusão fica em contato direto com o CO<sub>2</sub> e a camada ativa, por ficar em contato com a solução, possui um caráter mais hidrofóbico, impedindo o encharcamento da estrutura. A hidrofobicidade é ajustada por um maior percentual de PTFE no eletrodo ou por um carbono de caráter mais hidrofóbico.

Abaixo serão descritos alguns exemplos da utilização do EDG na eletroredução do CO<sub>2</sub>.

Hara e Sakata (1997) testaram o EDG em alta pressão na eletroredução do CO<sub>2</sub> e constataram que, para alguns metais, ocorreu uma alteração na seletividade dos produtos; entretanto, para o cobre e a prata, ela se manteve quando comparada com eletrodo sólido a alta pressão. Já a Pt pertence ao grupo cuja seletividade foi alterada. Por exemplo, a 1 atm de pressão houve a geração preferencial de H<sub>2</sub>, mas quando em altas pressões em eletrodo sólido, ela é

modificada para HCOOH e em EDG a alta pressão, a seletividade é direcionada para CH<sub>4</sub>. Esta alteração é atribuída ao fato de no EDG haver mais sítios para a adsorção do hidrogênio atômico do que no eletrodo metálico, devido à grande área superficial do eletrocatalisador no EDG.

Já Ikeda et al. (1995) compararam os resultados do Cu utilizado como folha e Cu incorporado a um eletrodo de difusão gasosa e também verificaram que não houve diferença na seletividade dos produtos formados, pois em ambas as situações CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e etanol foram identificados. A eficiência faradaica também se manteve, mas o seu máximo ocorreu em potenciais mais positivos para o Cu-EDG do que em eletrodo planar, evidenciando assim a maior atividade da redução do CO<sub>2</sub> naquele tipo de eletrodo. Também foi constatado que, para todos os produtos analisados, a densidade de corrente catódica foi cerca de 2 ordens de magnitude superior no Cu-EDG em relação às obtidas nos eletrodos planos.

Tryk et al. (2001) relataram um efeito bastante interessante e pouco explorado, que é o chamado efeito nanoespaço, ou seja, dentro dos poros nanométricos do EDG, existem condições efetivas de alta pressão, acima de 20 MPa, mesmo quando a redução do CO<sub>2</sub> ocorre a pressão ambiente. Por isso os dados obtidos com este tipo de eletrodo são comparáveis aos obtidos em eletrodos convencionais a alta pressão (SANCHEZ-SANCHEZ et al., 2001). No artigo de Centi et al. (2007), eles o denominam de efeito confinamento.

Outro exemplo de aplicação com êxito do EDG foi o trabalho de Schwartz et al. (1993), que incorporaram perovskita La<sub>1,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>CuO<sub>4</sub> ao EDG de dupla-camada e obtiveram gerações de metanol, etanol e propanol, nas eficiências de 2,0, 30,5 e 10,0% respectivamente.

Ou seja, mediante as explanações acerca do EDG, nota-se que ele é bastante promissor, tanto pelo fato de com ele ser possível alcançar maiores densidades de corrente como também, e talvez principalmente, por ele ser um tipo de eletrodo que permite a otimização da incorporação do catalisador, aumentando assim as chances de otimização do processo eletroquímico de redução do gás carbônico.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

Neste trabalho, foram utilizados eletrodos de difusão gasosa para a redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> a metanol, etanol e ácido fórmico.

O projeto foi dividido em 4 etapas, sendo elas: preparo do EDG e otimização da permeabilidade do eletrodo, caracterização microestrutural e eletroquímica do eletrodo, síntese dos produtos a corrente constante e análise dos produtos formados.

#### **3.1 Preparo do eletrodo de difusão gasosa e otimização da permeabilidade do eletrodo**

No desenvolvimento deste projeto, foram utilizados dois tipos de eletrodos de difusão de gás para a realização dos experimentos. Um deles é o eletrodo plano em forma de disco, com 2 mm de espessura, com o qual o planejamento experimental foi desenvolvido, e o outro tipo foi o eletrodo laminado de espessura 0,5 mm.

##### **3.1.1 Eletrodo plano em forma de disco**

Este tipo de eletrodo foi inicialmente utilizado no projeto por apresentar um desempenho já bastante consagrado no laboratório em que este trabalho foi desenvolvido. Ele foi usado em experimentos de redução de oxigênio para a produção de peróxido de hidrogênio (Forti et al., 2008). As etapas da metodologia constam na Figura 3.1, e a ilustração do eletrodo pronto consta na Figura 3.2.

Os catalisadores utilizados foram cobre e zinco em pó (Synth), cuja incorporação foi a simples mistura dele com o pigmento gráfico (Printex L, Degussa).

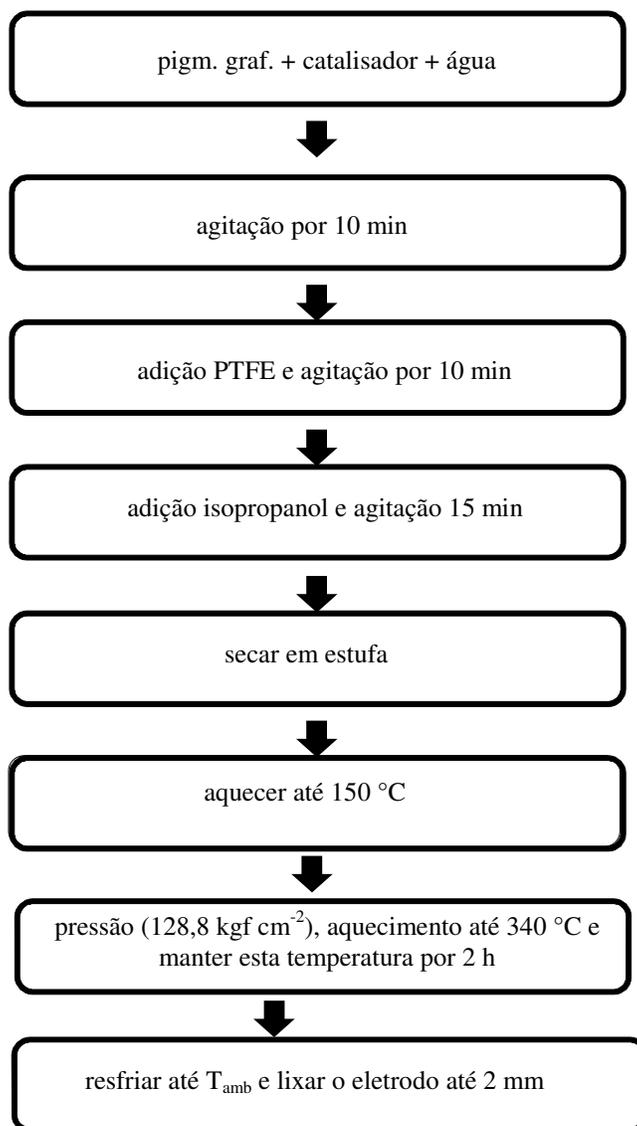


Figura 3.1: Representação esquemática das etapas da metodologia utilizada para fazer o EDG na forma de disco.

Nesta etapa foram utilizados: água destilada, agitador magnético (IKA Works modelo R 103), PTFE (emulsão com 58% de PTFE, Dyneon 3M), isopropanol (Synth), estufa Nova Ética (modelo 404-3), molde para eletrodo com a resistência para seu aquecimento e prensa Marcon (modelo PH 15).



Figura 3.2: Ilustração do EDG pronto na forma de disco.

A célula eletroquímica utilizada está representada na Figura 3.3.

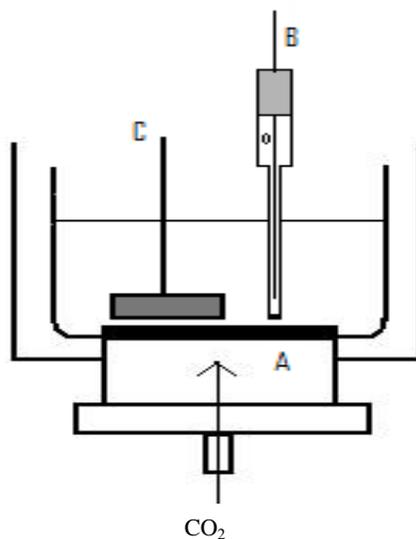


Figura 3.3: Representação da célula eletroquímica quando da utilização do EDG em forma de disco. (A) EDG na forma de disco; (B) eletrodo de referência; (C) contra-eletrodo.

A adequação da permeabilidade do eletrodo foi necessária para garantir um maior fornecimento de reagente para a reação. Ela foi feita por planejamento fatorial  $2^2$ , segundo Neto et al. (2007), no qual se estudaram as variáveis pressão de compactação e percentual de PTFE, em diferentes níveis. O percentual de PTFE na amostra variou de 15 a 25% e a pressão de compactação do eletrodo foi estudada no intervalo de 128,8 a 263,9  $\text{kgf cm}^{-2}$ . O objetivo foi acompanhar a resposta da permeabilidade do  $\text{CO}_2$  no eletrodo de acordo com estas variáveis, interessando neste caso, o valor maximizado.

Para isso, foram necessárias as medidas da pressão do  $\text{CO}_2$  e do seu fluxo, após estabelecido o regime permanente. Então, o eletrodo foi inserido em um tubo de latão, composto de duas partes acopláveis em que a amostra ficou entre elas, seguida de um fluxímetro, conforme demonstrado na Figura 3.4.

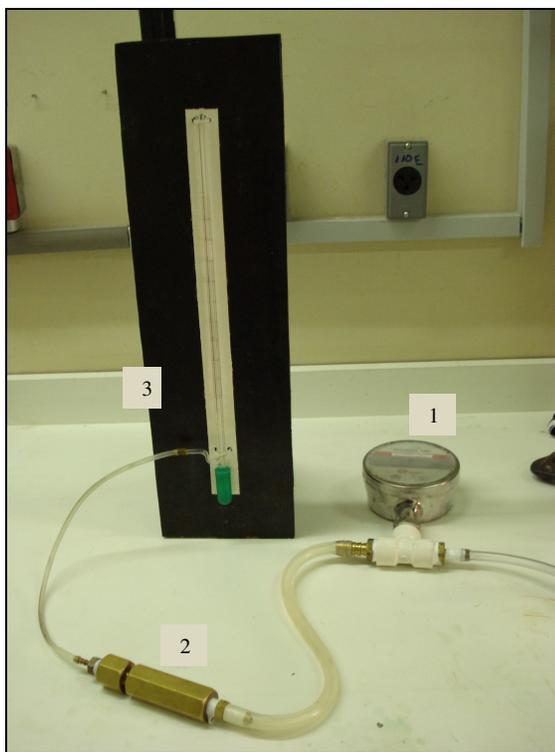


Figura 3.4: Representação do aparato utilizado na medição da permeabilidade do eletrodo, composto por: (1) manômetro; (2) tubo de latão; (3) fluxímetro.

Os valores de permeabilidade foram obtidos através destas medidas e da lei de Darcy em regime laminar, conforme Equação 3.1.

$$K = \frac{Q\mu l}{A\Delta p} \quad (3.1)$$

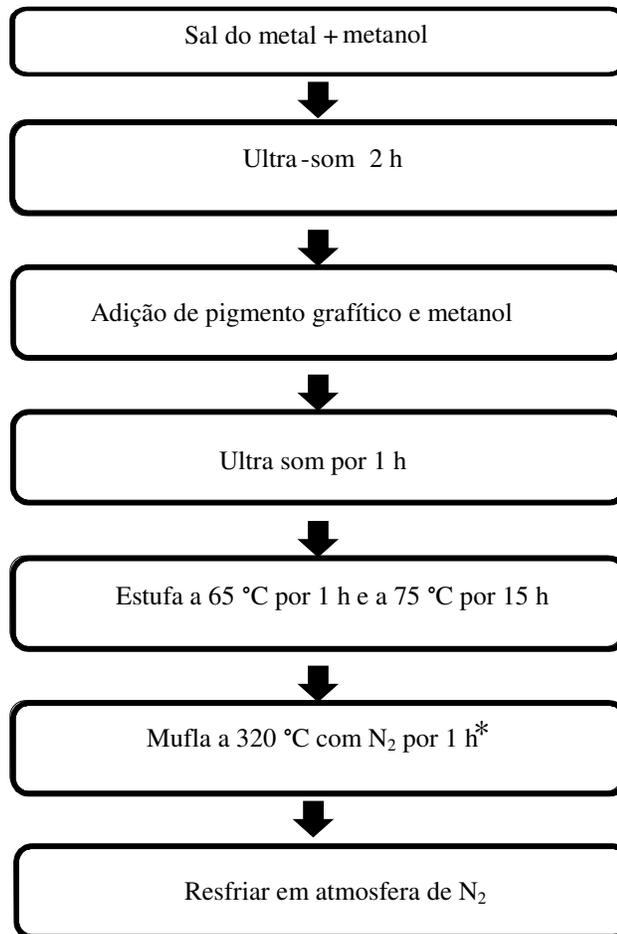
onde K = permeabilidade do meio poroso (darcy); Q = vazão do fluido ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ),  $\mu$  = viscosidade (cp), l = comprimento do meio poroso (cm), A = área da seção transversal e  $\Delta p$  = pressão diferencial (atm).

### 3.1.2 Eletrodo laminado

Os EDG foram confeccionados de acordo com a técnica denominada laminação, na qual o pigmento grafítico, o catalisador (cobre, zinco, óxido de cobre ou de zinco) e o PTFE são misturados e gradativamente laminados até atingirem a espessura de 0,5 mm. Esta metodologia foi bastante utilizada por pesquisadores japoneses tais como Motoo et al. (1984), Lee et al. (1999) e Furuya et al. (1997).

Os catalisadores utilizados foram cobre, zinco, óxido de cobre e óxido de zinco, na relação de 10% (m/m) no eletrodo. Eles foram incorporados ao pigmento grafítico via decomposição térmica do sal sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Merck) ou acetato de cobre ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Riedel-de Haën).

As etapas do procedimento da incorporação do catalisador ao pigmento grafítico constam na Figura 3.5.

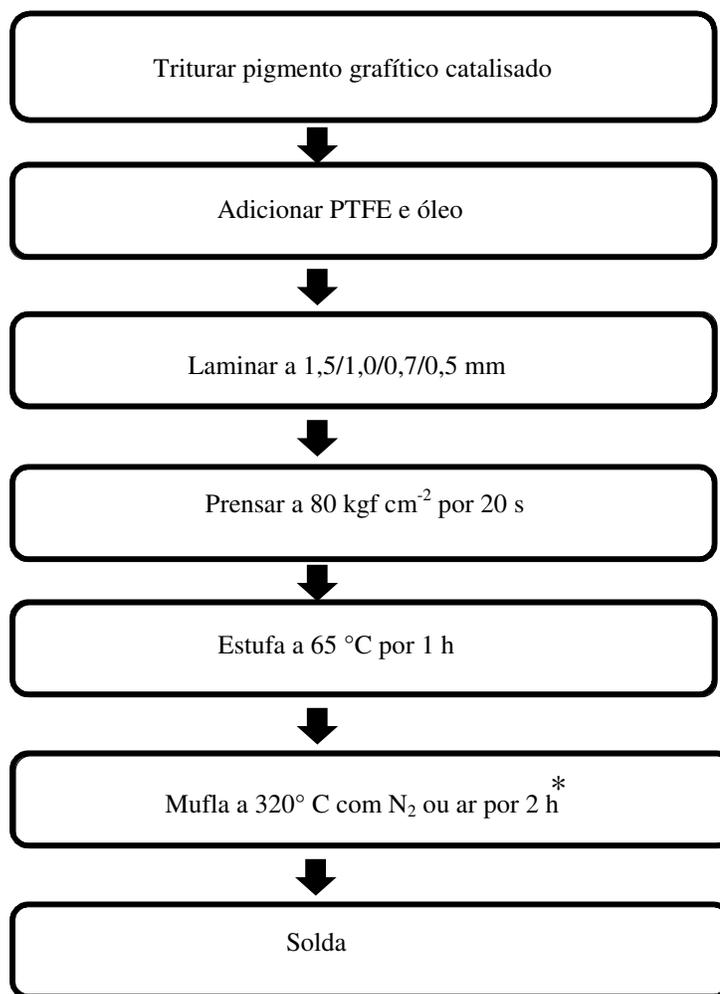


\*Ao aquecer a massa em atmosfera de nitrogênio, o ânion do sal é decomposto, deixando o zinco ou o cobre incorporado ao carbono de alta área superficial.

Figura 3.5: Representação esquemática das etapas da incorporação do catalisador ao pigmento grafítico.

No caso do eletrodo sem catalisador, foi seguido este procedimento mas sem a adição do sal do metal.

O procedimento de preparo do eletrodo com a metodologia de laminação consiste das seguintes etapas, conforme Figura 3.6.



\* Quando se desejar obter o eletrodo catalisado com cobre ou zinco, a mufla deve ser aquecida em atmosfera de nitrogênio 99,999%.

Quando se desejar obter óxido de cobre ou de zinco, deve-se aquecer a mufla em ar.

Figura 3.6: Representação esquemática das etapas da metodologia de laminação para o preparo do EDG.

Nesta etapa foram utilizados: moedor (Cadence modelo MDR 301), óleo hidrocarboneto Ecosol-40 (Chemlub), tela de níquel mesh 60, mufla EDG Equipamentos (modelo 3P-S) e solda a ponto (Siegel).

O cilindro utilizado para a laminação foi confeccionado especialmente para este projeto e está ilustrado na Figura 3.7.



Figura 3.7: Ilustração do cilindro utilizado para laminar o eletrodo.

Na Figura 3.8 consta o eletrodo depois de soldado.

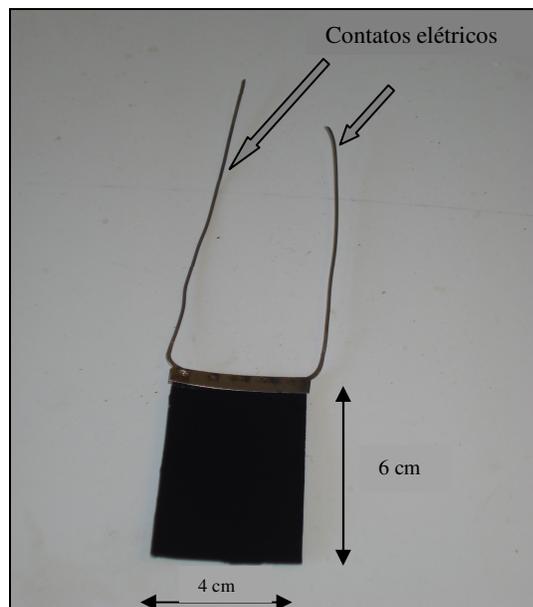


Figura 3.8: Eletrodo após a soldagem.

Na Figura 3.9, está a representação da parte interna do arranjo onde o eletrodo é inserido.



Figura 3.9: Ilustração da parte interna do arranjo onde o eletrodo é inserido.

Na Figura 3.10 está o arranjo final do eletrodo.

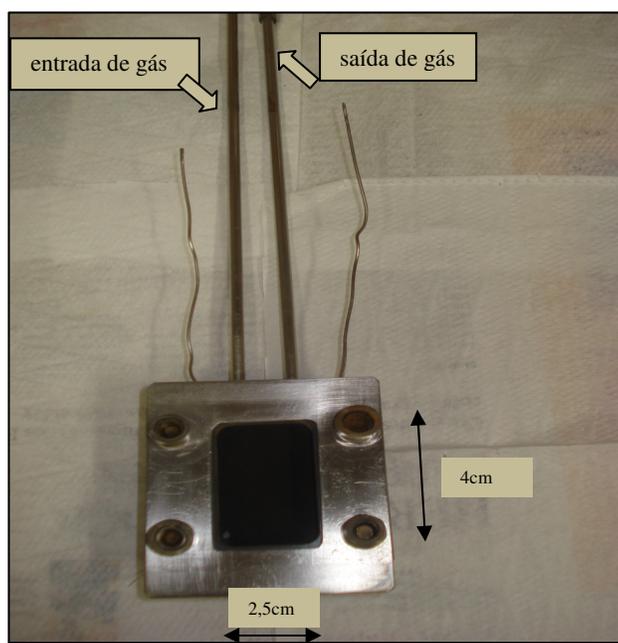


Figura 3.10: Arranjo final do eletrodo.

Na Figura 3.11 consta a célula eletroquímica de 3 ambientes utilizada para o EDG laminado.

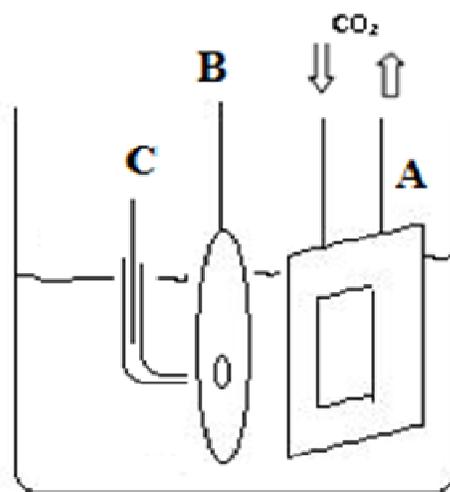


Figura 3.11: Ilustração da célula eletroquímica utilizada para o EDG laminado. (A) eletrodo de trabalho; (B) contra-eletródico; (C) eletrodo de referência imerso em capilar de Luggin.

### 3.2 Caracterização do eletrodo

As caracterizações microestruturais, que incluem difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), foram feitas para a ratificação das composições dos catalisadores e determinação do tamanho das partículas.

A caracterização eletroquímica foi feita por voltametria linear com o intuito de estudar o comportamento eletroquímico do eletrodo e, conseqüentemente, identificar a sua janela de trabalho e a região de potencial de redução do gás carbônico.

### **3.2.1 Difração de raios X**

O difratômetro de raios X utilizado foi da marca Rigaku modelo DMAX 2200 com tubo de Cu (radiação Cu-K $\alpha$  de 1,54 Å com filtro de Ni). As amostras foram preparadas pela prensagem do pó em uma lâmina de vidro coberta com pasta para alto vácuo (Hivac-G, Shin Etsu). A faixa escolhida para análise foi de 10 a 90°, passo 0,02° e tempo de passo 2 segundos. Para a obtenção do difratograma foi utilizado o programa denominado Match.

### **3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão**

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi da marca Jeol modelo JEM 2100. A preparação das amostras constituiu de diluição em água e, para completa dispersão das partículas, ultra-som por 2 horas. Em seguida, era gotejada 9  $\mu$ L (micropipeta CAPP modelo Ecopipette) da solução sobre uma tela de cobre (Koch Instruments). As telas eram colocadas em estufa a vácuo (Tecnal modelo TE-395-1) a 85 °C por 30 minutos para a completa evaporação do solvente.

### **3.2.3 Testes voltamétricos para determinação dos potenciais de redução do CO<sub>2</sub>**

Foram realizados ensaios voltamétricos com o EDG, nas formas de disco e laminada, em uma célula eletroquímica de 1 compartimento com 3 eletrodos, conforme Figuras 3.3 e 3.11. Para isso, utilizou-se um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 20).

A faixa de potencial estudada foi de 0 a -2 V *vs.* Ag/AgCl com uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Porém, antes dos ensaios voltamétricos, nitrogênio comercial era borbulhado na solução por 15 minutos para remover o oxigênio dissolvido no eletrólito. Também foi feito um condicionamento eletroquímico com 50 varreduras a 50 mV s<sup>-1</sup> na faixa de potencial

de -1,0 a -1,5 V vs. Ag/AgCl, para padronizar a condição da superfície do eletrodo para as voltametrias.

Inicialmente, os ensaios foram feitos com o EDG na forma de disco, área exposta 0,8 cm<sup>2</sup>, catalisado com cobre ou zinco, e alimentando o eletrodo com N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>.

O eletrólito suporte utilizado foi 35 mL de solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 2), ajustado com um medidor de pH (Hanna Instruments modelo HI 221) e solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,5 M (Ecibra).

Depois, foram feitos ensaios com o EDG laminado, área exposta 2,6 cm<sup>2</sup>, com e sem catalisador e alimentados por nitrogênio comercial. Em seguida substituiu-se o nitrogênio por CO<sub>2</sub>, também comercial. Nas voltametrias feitas com os eletrodos laminados de cada composição de catalisador, foram avaliadas as temperaturas de 20, 40 e 60 °C, controladas por um banho ultratermostato (Nova Ética modelo 521-2D). O eletrólito suporte foi 35 mL de solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (Ecibra) (pH 10,8), ajustado com solução de KOH 0,5 M (Ecibra). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e não foram feitas purificações prévias. A solução foi preparada com água milli-Q de resistividade 18,2 MΩ.cm (sistema Millipore modelo G-guard<sup>®</sup> 1 Millipore).

No EDG plano na forma de disco, trabalhou-se com pH no valor 2. No eletrodo laminado, o pH foi alcalino devido à utilização de tela de níquel como coletor de corrente.

O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl (KCl 3M Sat.) (Analion), imerso em um capilar de Luggin, e contra-eletrodo de platina com área 2,90 cm<sup>2</sup>.

As vazões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> comerciais foram de 0,5 L min<sup>-1</sup>, reguladas por válvula agulha e medidas por um rotâmetro (Blaster Controles).

### 3.3 Síntese dos produtos a corrente constante

Nos ensaios potenciométricos, ou seja, na síntese dos produtos a corrente constante, foram estudadas três variáveis, sendo elas: composição do catalisador, temperatura e densidade de corrente catódica.

As amostras foram catalisadas com cobre, zinco, óxido de cobre ou óxido de zinco. As temperaturas utilizadas foram 20, 40 e 60 °C e as densidades de corrente catódica foram utilizadas nos valores de 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>.

A célula eletroquímica utilizada nesta etapa era de um ambiente com três eletrodos, sem agitação, similar à da Figura 3.3 ou 3.11 (dependendo do eletrodo com o qual se estava trabalhando), porém de maior volume. Foi utilizado o mesmo potenciostato citado no item 3.2.3.

Antes das potenciometrias, o eletrodo era condicionado eletroquimicamente com a aplicação de uma densidade de corrente de catódica 5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 hora.

Para as sínteses, com duração de uma hora cada, foram utilizados EDG de área exposta 10 cm<sup>2</sup> (tanto para o EDG na forma de disco como o laminado), contra-eletrodo de platina de área 24 cm<sup>2</sup> e eletrodo de referência Ag/AgCl imerso em um capilar de Luggin. Mantiveram-se os eletrólitos usados no item 3.2.3, mas no volume de 250 mL. O fluxo de CO<sub>2</sub> foi de 1 L min<sup>-1</sup>.

As gerações de metanol, etanol e ácido fórmico foram monitoradas no decorrer da reação.

### 3.4 Análises dos produtos formados

Para identificação e quantificação dos produtos gerados, foram utilizadas as técnicas de RP-HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência de fase reversa) e GC-FID (cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama).

O ácido fórmico produzido foi analisado por RP-HPLC em cromatógrafo Shimadzu modelo 10 A VP, com detector UV, contendo uma pré-coluna Waters C 18 (5  $\mu\text{m}$ , de dimensões 3,9 mm x 20 mm) e coluna de fase reversa Synergi Hydro –RP 80 A (250 mm x 4,6 mm) da Phenomenex, específica para fase móvel aquosa.

A composição da fase móvel utilizada foi  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1% em água Milli-Q, filtrada em membrana PVDF (Millipore) de 0,22  $\mu\text{m}$  de poro e 47 mm de diâmetro e desgaseificada pelo borbulhamento de gás hélio 5.0 grau analítico. O fluxo utilizado foi de 1  $\text{mL min}^{-1}$  em eluição isocrática e detecção no comprimento de onda de 210 nm. Na Figura 3.12 consta um cromatograma obtido pela injeção de uma solução padrão de ácido fórmico de 50 ppm em eletrólito suporte. O primeiro pico corresponde ao volume morto e o segundo é referente ao composto da matriz minimamente retido. O ácido fórmico, pico número 3, apresenta tempo de retenção de 3,7 minutos. É relevante esclarecer que não houve interesse em uma melhor separação dos dois primeiros picos por eles serem irrelevantes para a quantificação do ácido fórmico.

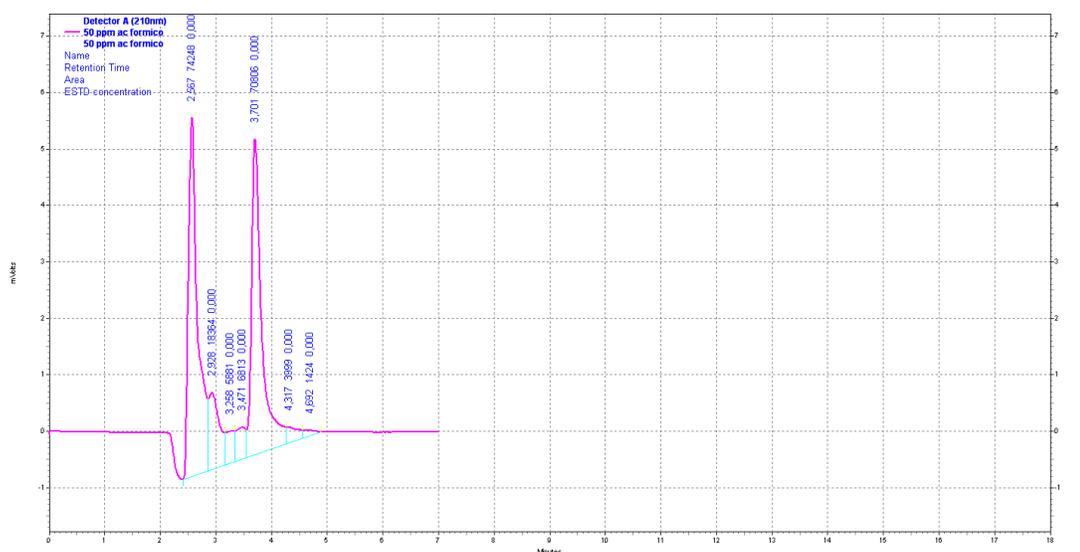


Figura 3.12: Cromatograma obtido para 50 ppm de ácido fórmico em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (pH 10,8).

Na Figura 3.13 está ilustrada a curva de calibração do ácido fórmico.

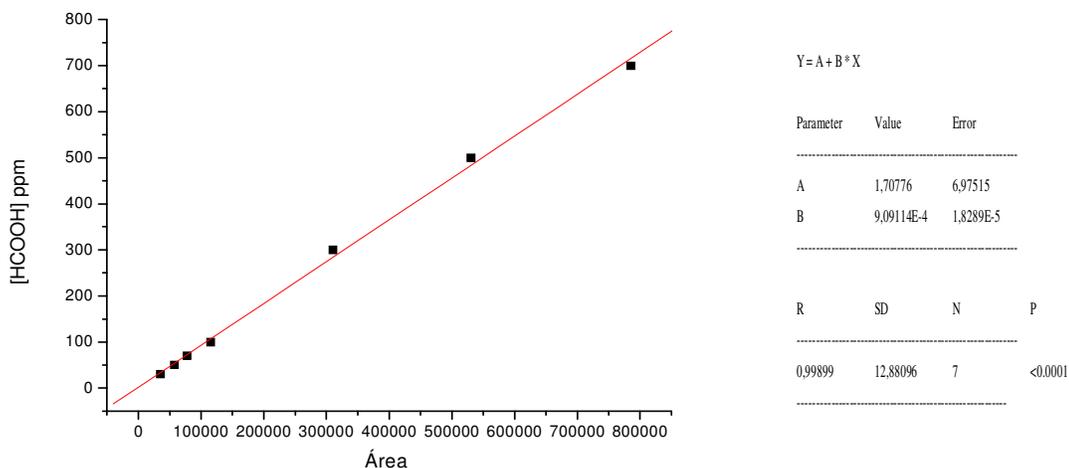


Figura 3.13: Curva de calibração do ácido fórmico.

No preparo das amostras para análises no cromatógrafo gasoso, foi utilizada a técnica de SPME (*solid phase microextraction*), microextração em fase sólida, no modo *headspace*, cujo princípio é a adsorção do analito em uma fibra mediante sua exposição aos vapores da amostra aquecida a uma certa temperatura por um determinado período de tempo. Em seguida, a fibra é inserida no injetor do cromatógrafo gasoso, onde haverá a dessorção térmica dos analitos nela presentes (PARREIRA e CARDEAL, 2005; PARASCHIVESCU et al., 2008; GROTE e PAWLISZYN, 1997; STEFFEN e PAWLISZYN, 1996; OUYANG e PAWLISZYN, 2006). Neste caso, os analitos monitorados foram metanol e etanol, extraídos da fibra Carboxen-PDMS de espessura 75  $\mu\text{m}$  (Supelco).

O volume de solução amostrada foi constantemente de 500  $\mu\text{L}$  em frasco de 1,5 mL. O frasco com a solução era aquecido a 65  $^{\circ}\text{C}$  por 7 minutos e a fibra exposta por 5 minutos. Em seguida, ela era recolhida e injetada no cromatógrafo gasoso, permanecendo no injetor por 3 minutos para garantir a dessorção total dos componentes e assim, evitar o chamado efeito memória, também denominado efeito *carryover* (LAMBROPOULO et al., 2000; KOMATSU e VAZ, 2004). O aquecimento era realizado em um agitador magnético com aquecimento (IKA<sup>®</sup>

modelo RH Basic 1), no qual o frasco era submerso em um cadinho contendo água. Na Figura 3.14 está uma ilustração do aparato da fibra inserida em um frasco, sendo que o sistema de aquecimento não foi detalhado para que houvesse uma melhor visualização da fibra.

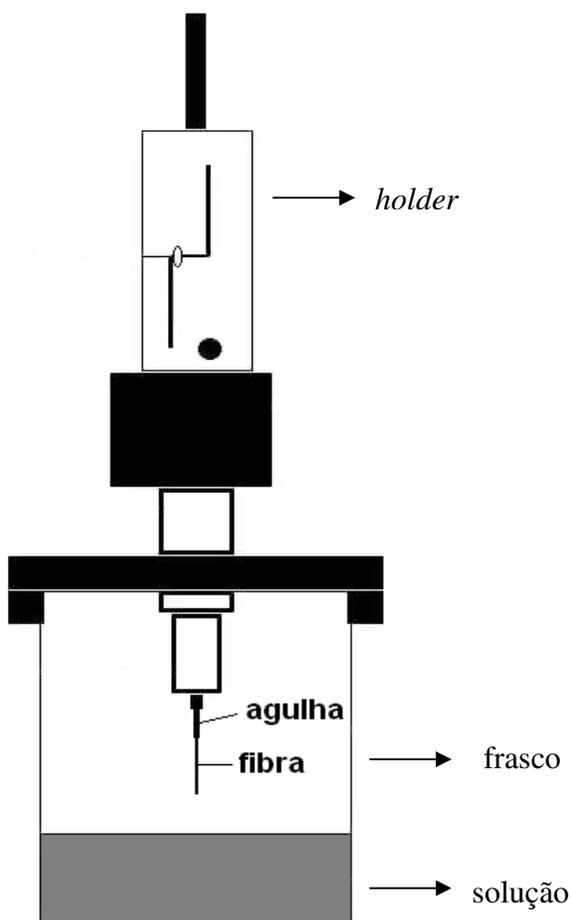


Figura 3.14: Ilustração do aparato da fibra inserida em um frasco. Adaptado de da Silva (2007).

O cromatógrafo gasoso utilizado foi Shimadzu modelo 2010, detector FID, gás de arraste nitrogênio (4.6 FID) com fluxo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . A coluna usada foi RTX-WAX da Restek (30 m x 0,32 mm x 0,5  $\mu\text{m}$ ). As condições cromatográficas foram  $T_{\text{inj}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{det.}} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ , modo *splitless*, com tempo de amostragem de 1,50 min. A programação de temperatura da coluna foi 35  $^\circ\text{C}$  por 4 minutos, seguido de aquecimento na taxa de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até 120  $^\circ\text{C}$  e mantido nesta temperatura por 2 minutos.

Na Figura 3.15 consta um cromatograma obtido com os padrões dos álcoois nas concentrações de 30 ppm na solução do eletrólito suporte. O tempo de retenção do metanol é de 1,4 minutos e o do etanol, 1,7 minutos.

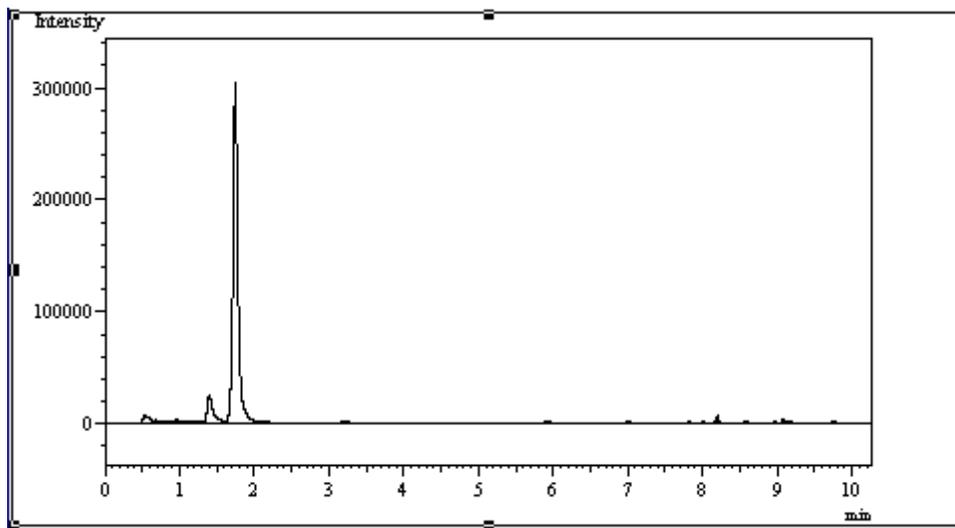


Figura 3.15: Cromatograma obtido para metanol e etanol em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (pH 10,8) na concentração de 30 ppm.

As curvas de calibração do metanol e do etanol estão nas Figuras 3.16 e 3.17, respectivamente.

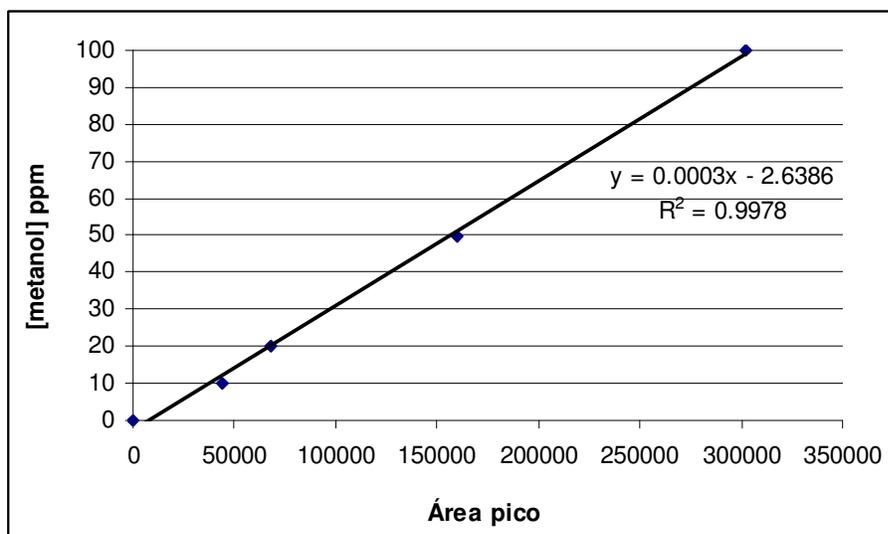


Figura 3.16: Curva de calibração do metanol.

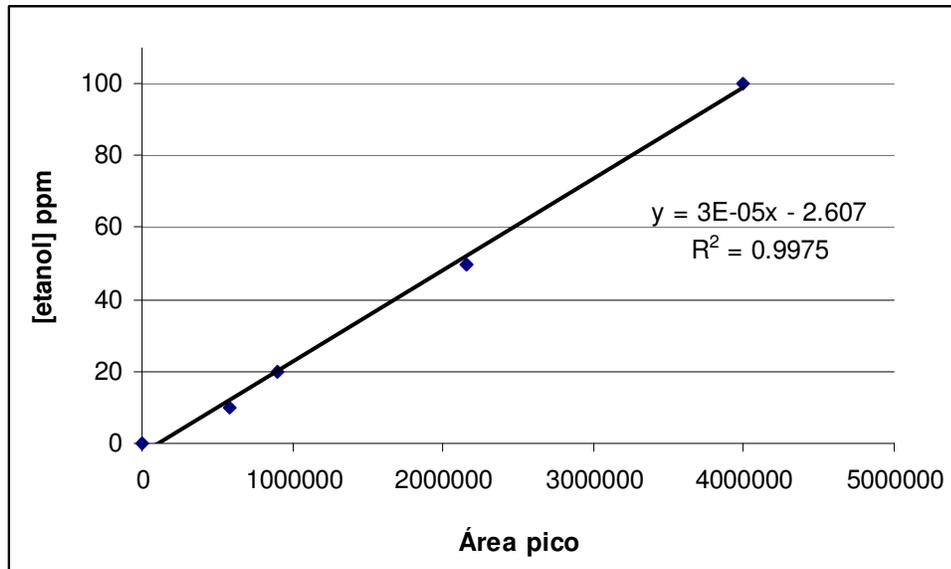


Figura 3.17: Curva de calibração do etanol.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão expostos e discutidos os resultados experimentais obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente será apresentada a otimização da permeabilidade do eletrodo, seguida das suas caracterizações microestrutural e eletroquímica, da síntese dos produtos com os eletrodos em diferentes composições catalíticas, temperaturas e densidades de corrente catódica e das quantificações dos produtos metanol, etanol e ácido fórmico.

### 4.1 Otimização da permeabilidade do eletrodo

Esta foi a primeira fase do projeto, quando ainda se trabalhava com EDG plano em formato de disco. A metodologia de fabricação do eletrodo foi posteriormente alterada para a técnica de laminação, por esta prover um eletrodo mais delgado e mais eficiente para a eletroredução do CO<sub>2</sub>.

Foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> em duplicata e com duas repetições no ponto central, sendo os fatores a pressão de compactação e o percentual de PTFE. Os níveis (-) e (+) foram, respectivamente, 128,8 e 263,9 kgf cm<sup>-2</sup> e 15 e 25%.

O objetivo foi otimizar estes dois fatores para maximizar a permeabilidade do CO<sub>2</sub> no eletrodo, que foi calculada pela Lei de Darcy, Equação 3.1, com os dados abstraídos por meio de um fluxímetro e parâmetros numéricos sendo:

K = permeabilidade do meio poroso (darcy);

Q/ Δp = coeficiente angular da reta;

μ = 0,02 cp;

l = 0,2 cm;

A = 0,3 cm<sup>2</sup>

O coeficiente angular da reta foi obtido ao se avaliar a velocidade de ascensão da bolha no fluxímetro para cada pressão de gás aplicada. Para cada valor de pressão (com total de 5), foram medidas 5 vezes as velocidades de subida da bolha, conforme as Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1: Medidas das velocidades de ascensão das bolhas para cada valor de pressão.

<b>Pressão (kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Tempo (s)</b>					<b>Coluna (mL)</b>	<b>pressão (atm)</b>
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	17,6	17,0	17,3	17,5	17,5	0,1	0,5
0,6	11,3	11,7	11,6	11,8	11,9	0,1	0,6
0,7	18,5	18,3	18,8	18,7	18,5	0,2	0,7
0,8	15,3	15,3	15,7	15,6	15,7	0,2	0,8
0,9	13,4	13,4	13,5	13,9	13,4	0,2	0,8

Tabela 4.2: Cálculo do valor médio da velocidade de ascensão das bolhas para cada pressão aplicada.

<b>Vazão (mL/s)</b>					<b>Vazão Média (mL/s)</b>	<b>Vazão Média (mL/min)</b>
0	0	0	0	0	0	0
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,3
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,5
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,6
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,8
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,9

O coeficiente angular foi obtido através do gráfico presente na Figura 4.1.

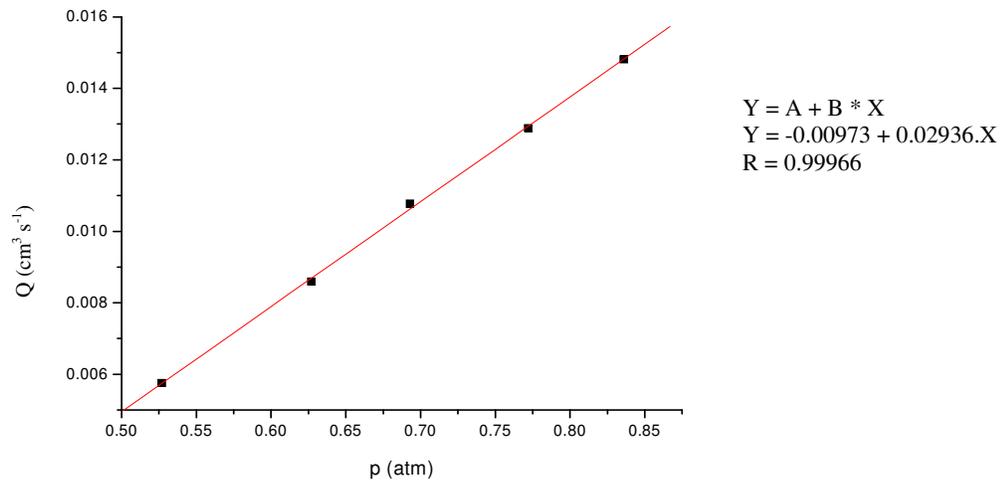


Figura 4.1: Gráfico dos valores de pressão e vazão obtidos para um eletrodo.

O cálculo detalhado da permeabilidade consta nas Equações 4.1 e 4.2.

$$K = \frac{0,03.0,02.0,2}{0,3} \quad (4.1)$$

$$K = 4.10^{-4} \text{ Darcy} \quad (4.2)$$

Seguindo este procedimento, foram calculados os valores de permeabilidade dos eletrodos necessários para o planejamento experimental, cuja matriz consta na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Matriz do planejamento experimental realizado.

Pressão (atm)	Composição (% PTFE)	Permeabilidade (darcy)
196,4	20	4E-04
263,9	25	2E-04
263,9	25	3E-04
128,8	15	5E-04
128,8	15	6E-04
263,9	15	6E-04
128,8	25	5E-04
263,9	15	7E-04
196,4	20	4E-04
128,8	25	5E-04

O gráfico Pareto, utilizado na análise dos efeitos do planejamento experimental, está representado na Figura 4.2.

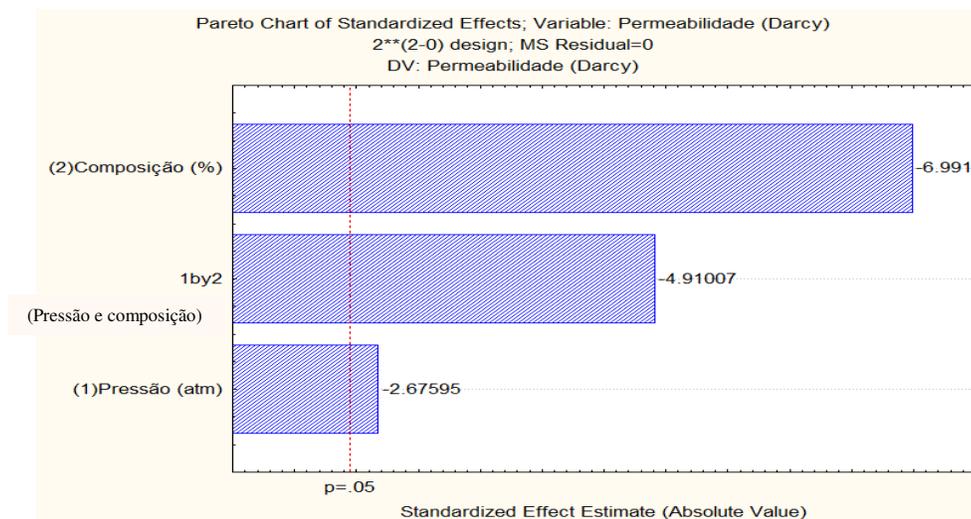


Figura 4.2: Gráfico Pareto do respectivo planejamento experimental.

A superfície de resposta obtida consta na Figura 4.3 e a superfície de contorno, na Figura 4.4.

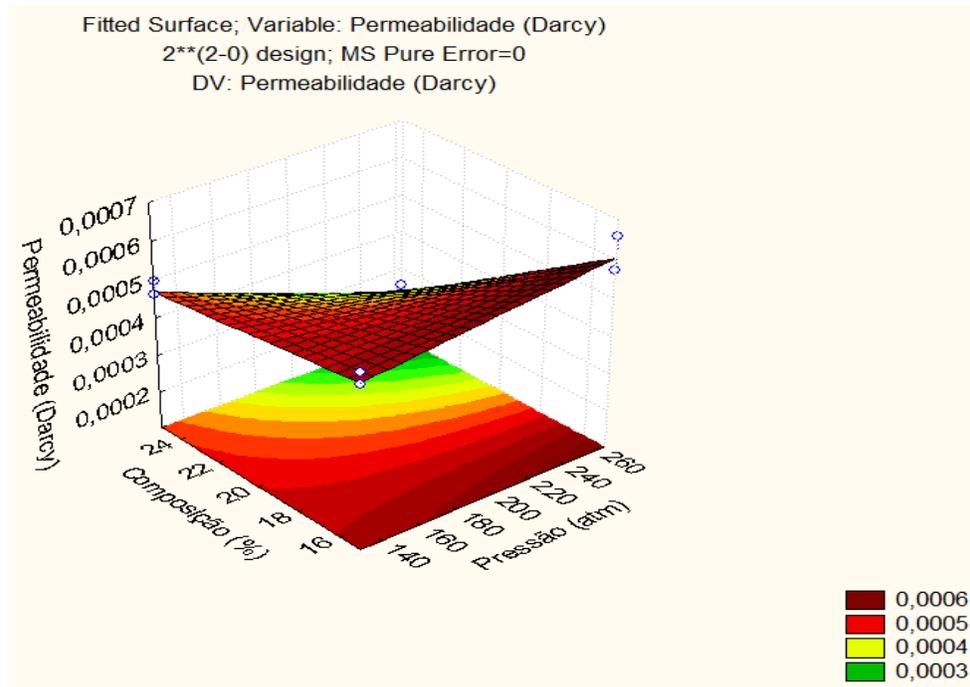


Figura 4.3: Superfície de resposta obtida no planejamento experimental.

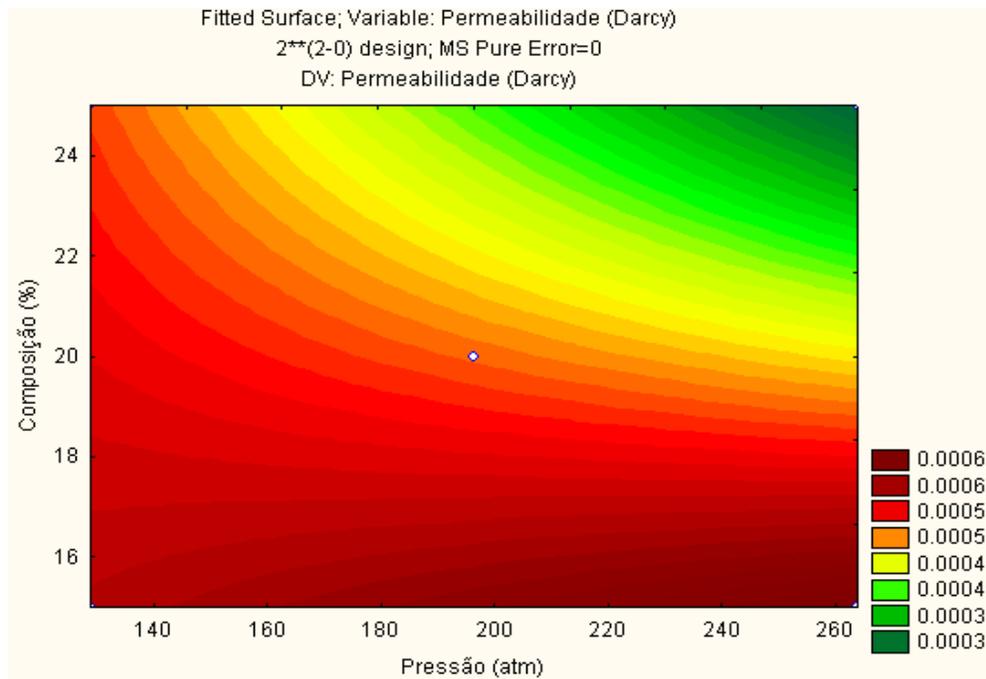


Figura 4.4: Superfície de contorno obtida no planejamento experimental.

Analisando o gráfico Pareto, verifica-se pelo limiar de significância dos efeitos ( $p = 0,05$ ), que a composição da massa eletródica tem a maior influência na permeabilidade, seguido da interação entre a composição e a pressão e por último, a pressão de compactação, sendo todos estes efeitos negativos, ou seja, aumentando-se o nível das variáveis, diminui-se a resposta.

Pela superfície de contorno, identificou-se que a composição que forneceria a maior permeabilidade ao  $\text{CO}_2$  seria a de 15% de PTFE na massa eletródica e pressão de compactação de  $263,9 \text{ kgf cm}^{-2}$ , verificada pela escala de intensidade da coloração vermelha. Entretanto, o eletrodo nesta combinação de variáveis não apresentou resistência mecânica suficiente para o prosseguimento dos testes e como pelo gráfico Pareto foi identificado que a composição é o fator de maior influência na permeabilidade, então, resolveu-se trabalhar na condição de 18% de PTFE e  $128,8 \text{ kgf cm}^{-2}$ , o que garantiu um alto valor de permeabilidade ao reagente e boa resistência mecânica do eletrodo.

Não foi encontrado até o momento, nenhum estudo envolvendo planejamento experimental para a otimização do percentual de PTFE em EDG. O estudo mais próximo foi o de Ikeda et al. (1995), no qual houve a investigação do percentual de PTFE na camada de reação e de gás no EDG. Verificou-se que na camada de reação, o valor ótimo foi de 10% de PTFE, enquanto que para a camada de gás, o melhor valor foi de 30%. Por melhor valor entende-se a maior taxa de reação do  $\text{CO}_2$  em diferentes percentuais de PTFE. Esta taxa foi estimada a partir da quantidade de produtos obtidos pela eletrólise, tempo de reação e área do eletrodo.

## **4.2 Caracterizações dos eletrodos**

Após o preparo dos eletrodos e as sínteses das amostras catalisadas com cobre, zinco, óxido de cobre ou óxido de zinco, foram feitas as caracterizações microestrutural e eletroquímica destes eletrodos.

## 4.2.1 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi feita apenas para os eletrodos laminados e se deu por análises de difração de raios X, cujo objetivo principal foi a confirmação da composição do catalisador obtido. Análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas com o intuito de se conhecer a forma do catalisador e o tamanho de partícula obtido.

No difratograma da amostra catalisada com cobre, Figura 4.5, percebem-se dois picos alargados que são referentes ao carbono, e três picos bem definidos, referentes ao cobre metálico.

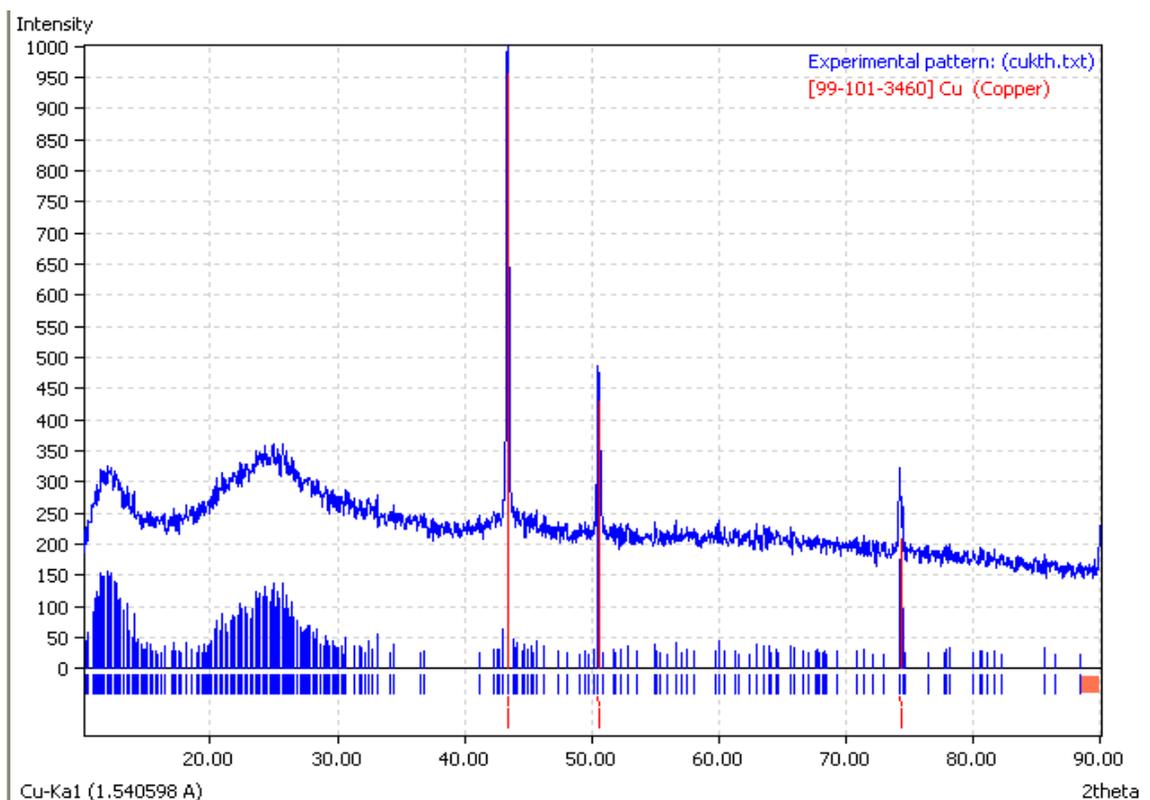


Figura 4.5: Difratograma obtido com a amostra catalisada com cobre. Em azul: amostra catalisada e em vermelho: padrão de cobre.

Na Figura 4.6, estão as micrografias obtidas com a amostra catalisada com cobre em diferentes posições da amostra e escalas de tamanho, variando de 100 nm a 10 nm. Percebe-se uma distribuição heterogênea de tamanho, com formato esférico e tamanho de partícula de aproximadamente 30 nm.

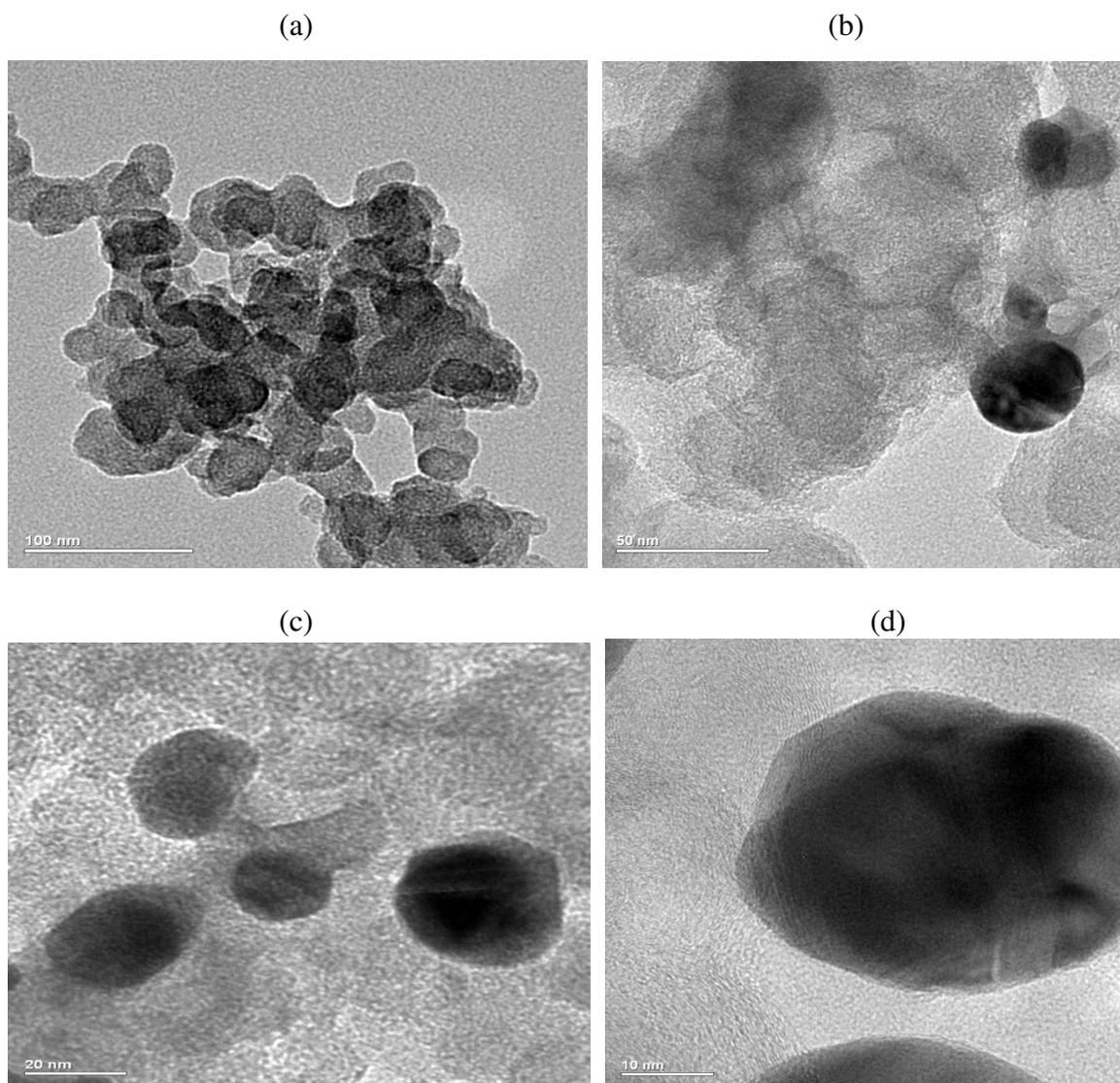


Figura 4.6: Micrografias obtida no MET para amostra catalisada com cobre.

Na Figura 4.7, está o difratograma da amostra catalisada com óxido de cobre.

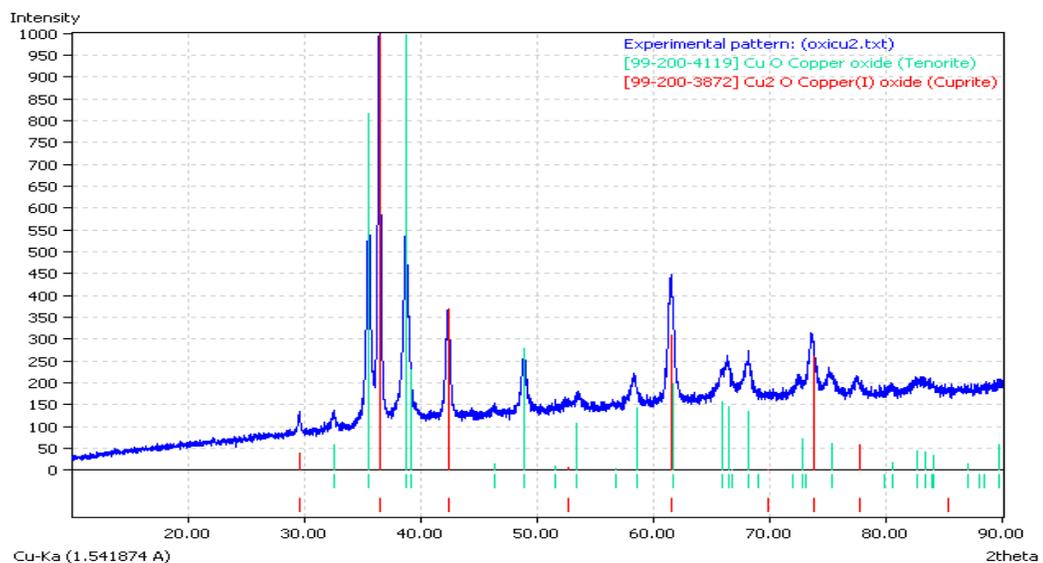


Figura 4.7: Difratoograma obtido com a amostra catalisada com óxido de cobre. Em azul: amostra catalisada. Em vermelho: padrão de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e em verde, padrão de  $\text{CuO}$ .

Na amostra catalisada com óxido de cobre, foram constatadas tanto a presença de  $\text{CuO}$  como de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Não foi feita análise de microscopia eletrônica de transmissão para esta amostra.

Na Figura 4.8 consta o difratograma da amostra catalisada com zinco.

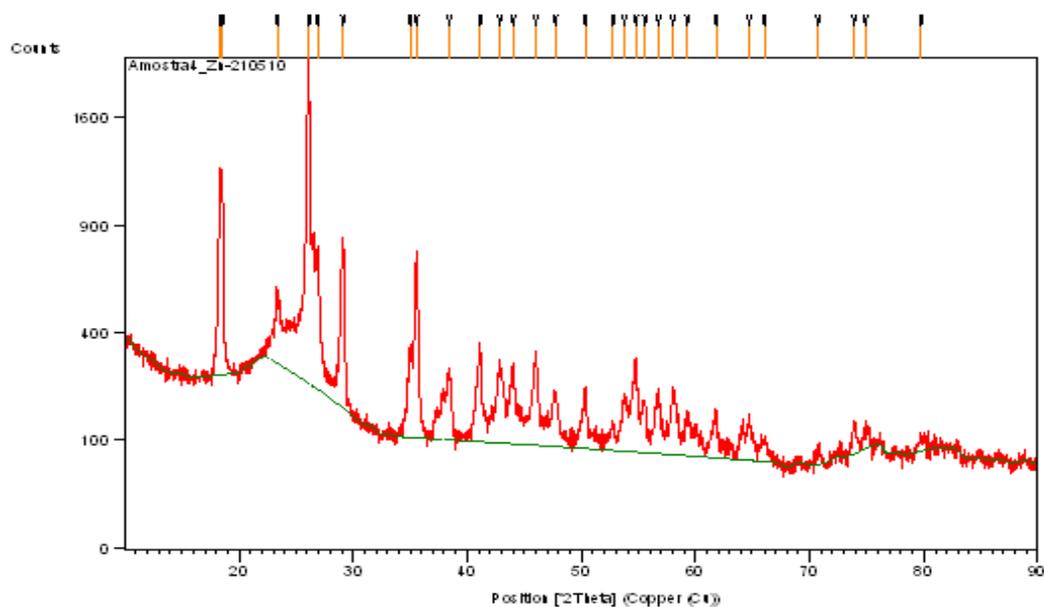


Figura 4.8: Difratoograma obtido com a amostra catalisada com zinco.

Na Figura 4.9, constam os difratogramas padrões de Zn e ZnO.

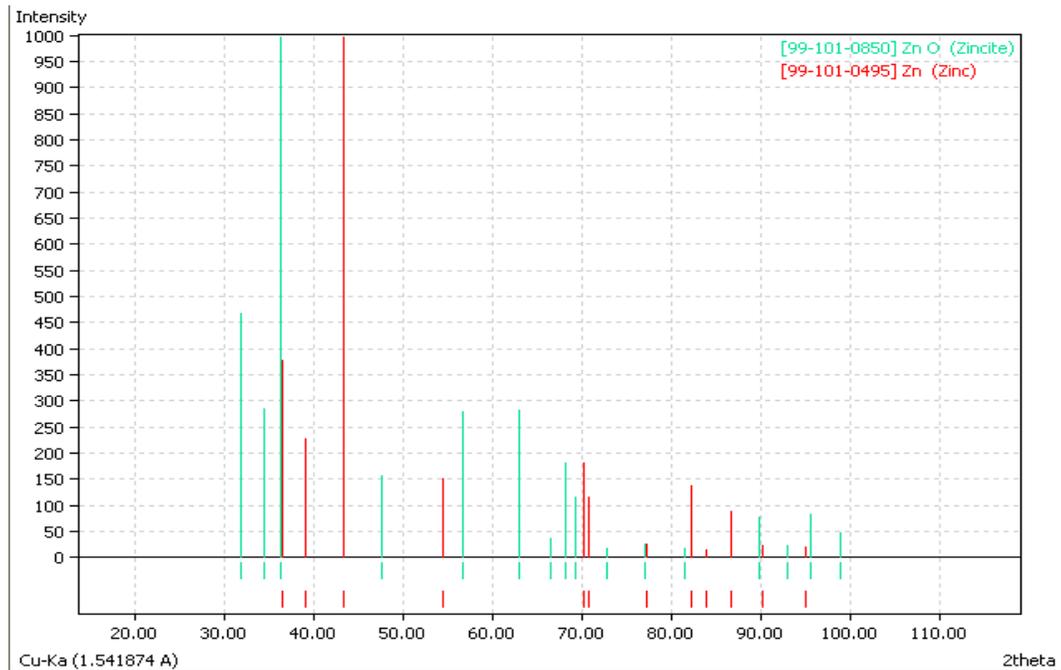


Figura 4.9: Difratogramas padrões de Zn e ZnO.

No difratograma da Figura 4.8, diferente do verificado para a amostra catalisada com cobre, não foi possível a identificação clara do catalisador zinco. Isto pode ser atribuído ao efeito da matriz, já que diferentes tipos de sais foram utilizados para a obtenção dos catalisadores. Para a síntese do cobre, foi utilizado acetato de cobre, um sal orgânico facilmente decomposto. Para a síntese do zinco, foi usado sulfato de zinco, um sal inorgânico mais difícil de se decompor, o que possivelmente se traduziu em uma matriz mais complexa.

Outra possível explicação, presente no trabalho dos autores Burnside et al. (2000), seria o fato de a quantidade de catalisador presente na amostra ser inferior a 10%, o que prejudicaria a qualidade do sinal do difratograma.

Na Figura 4.10, estão as micrografias obtidas com a amostra catalisada com zinco em diferentes posições da amostra e escalas de tamanho, variando de 100 nm a 10 nm.

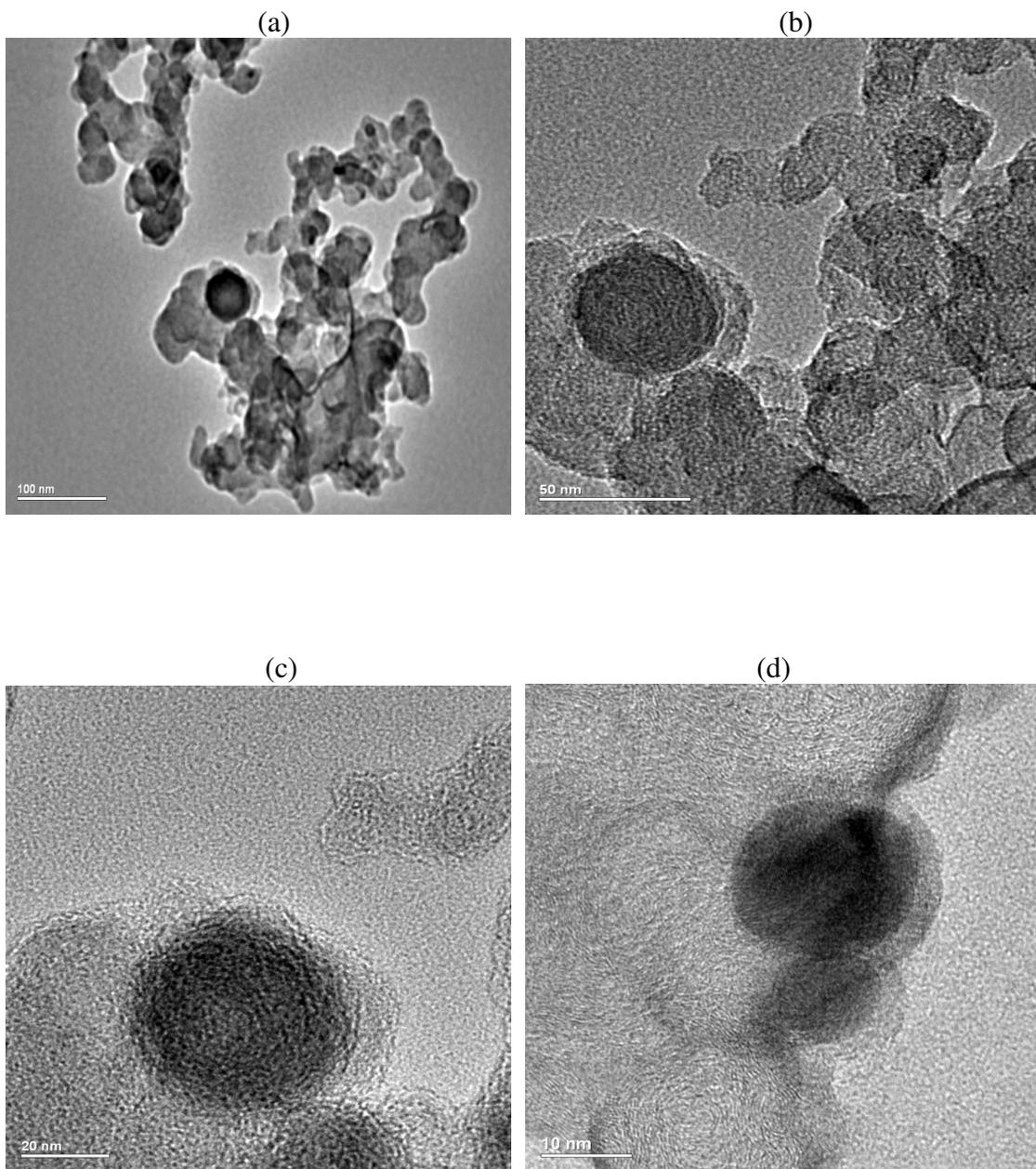


Figura 4.10: Micrografias obtidas no MET para amostra catalisada com zinco.

Assim como no obtido para as amostras catalisadas com cobre, nas de zinco se percebe uma distribuição de tamanho heterogênea, com formato esférico e tamanho de partícula de aproximadamente 30 nm. Não foram feitas análises de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras catalisadas com óxido de zinco.

Na Figura 4.11, está o difratograma da amostra catalisada com óxido de zinco.

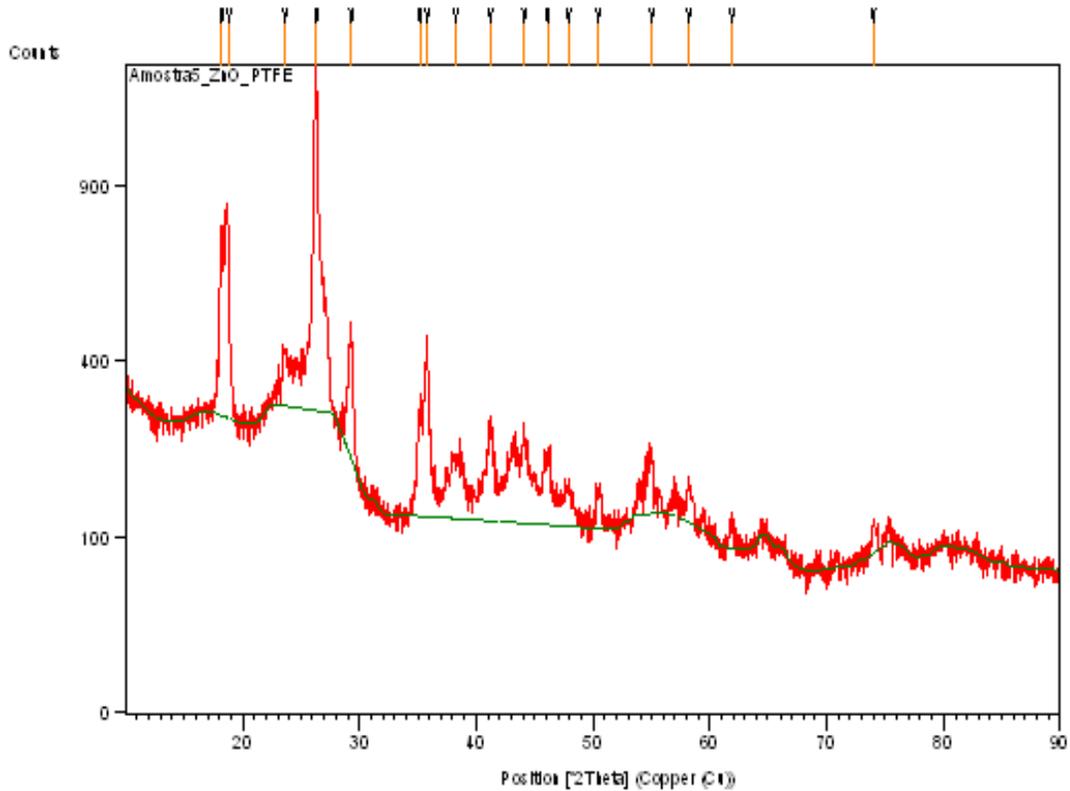


Figura 4.11: Difratograma obtido com a amostra catalisada com óxido de zinco.

O difratograma obtido para a amostra catalisada com óxido de zinco não foi substancialmente diferente do obtido para a amostra catalisada com zinco, pois como a matriz foi a mesma, o efeito dela se repercutiu em ambas composições, dificultando a análise.

Assume-se que talvez a análise de DRX não seja a mais indicada neste caso, devido à baixa quantidade do metal na matriz.

## **4.2.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos**

Nesta etapa foram feitas voltametrias conforme detalhado no item 3.2.3.

Os eletrodos caracterizados eletroquimicamente foram as amostras do eletrodo na forma de disco catalisado com cobre ou zinco na temperatura de 20 °C e os eletrodos laminados sem catalisador e catalisados com cobre, zinco, óxido de cobre e de zinco, a 20, 40 e 60 °C.

### **4.2.2.1 Eletrodo plano em forma de disco**

Foram realizados alguns ensaios voltamétricos na temperatura de 20 °C para os eletrodos na forma de disco catalisados com cobre ou zinco. O eletrólito suporte foi Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 2), contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. As demais condições experimentais foram as já detalhadas no item 3.2.3.

Na Figura 4.12 constam os perfis voltamétricos do eletrodo catalisado com cobre, na presença e na ausência de CO<sub>2</sub>.

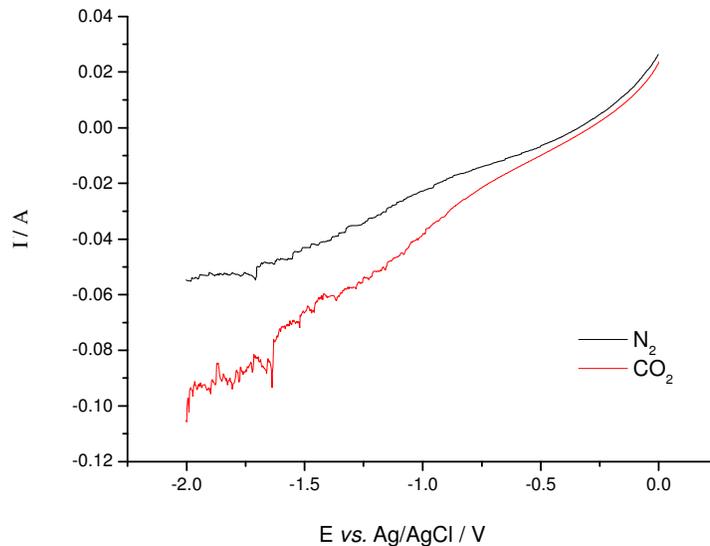


Figura 4.12: Perfis voltamétricos obtidos com o EDG na forma de disco catalisado com cobre, na presença e na ausência de  $CO_2$ . Área exposta do eletrodo  $0,8 \text{ cm}^2$ ,  $Na_2SO_4$  0,1 M (pH 2), 50 mV/s, 20 °C.

No ensaio com a alimentação de  $N_2$  no eletrodo, a corrente observada é atribuída ao desprendimento de  $H_2$ . No experimento com  $CO_2$  no eletrodo, verifica-se um aumento substancial do valor da corrente, atribuído à reação de redução do  $CO_2$  e também à RDH.

Na Figura 4.13, constam os perfis voltamétricos para o eletrodo catalisado com zinco, na presença e na ausência de  $CO_2$ .

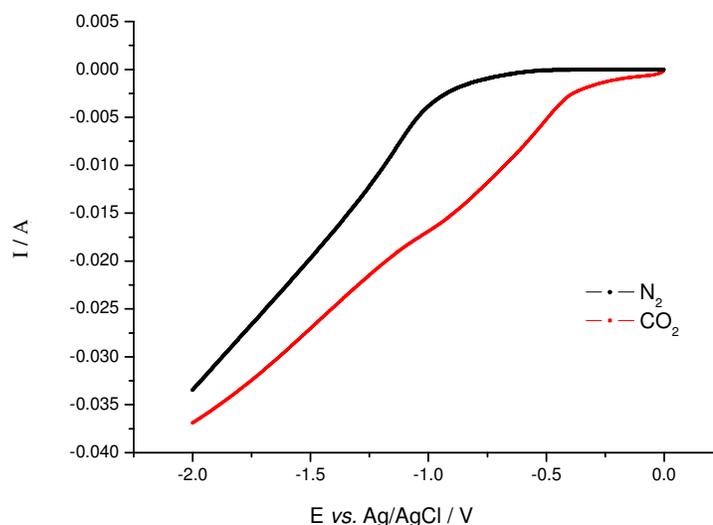


Figura 4.13: Perfis voltamétricos obtidos com o EDG na forma de disco catalisado com zinco, na presença e na ausência de CO<sub>2</sub>. Área exposta do eletrodo 0,8 cm<sup>2</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M (pH 2), 50 mV/s, 20 °C.

Nota-se uma diminuição significativa dos valores de corrente alcançados em relação ao eletrodo catalisado com cobre. Entretanto, manteve-se o comportamento de aumento do valor da corrente quando da saturação do eletrodo com CO<sub>2</sub>.

Estão sendo apresentados poucos resultados com o eletrodo na forma de disco pois o procedimento de fazer o eletrodo foi em seguida alterado para a forma laminada, para o qual os resultados serão amplamente discutidos.

#### 4.2.2.2 Eletrodo laminado sem catalisador

Para a identificação do comportamento do eletrodo laminado sem catalisador, foram feitos ensaios voltamétricos na faixa de potencial de 0 a -2 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>, com N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> sendo alimentado diretamente no eletrodo. O eletrólito

suporte foi uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (pH 10,8) e a temperatura mantida em 20 °C. Os resultados estão na Figura 4.14.

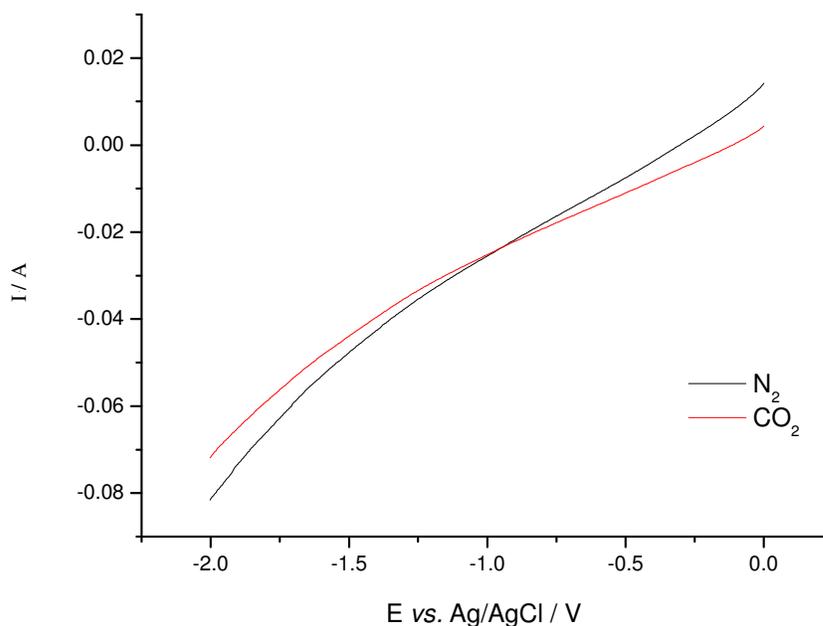


Figura 4.14: Perfis voltamétricos obtidos com o EDG laminado sem catalisador na presença e na ausência de  $\text{CO}_2$ . Área exposta do eletrodo  $2,6 \text{ cm}^2$ , eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (pH 10,8), 20 mV/s, 20 °C.

Verifica-se pelos perfis voltamétricos uma competição entre as reações de redução da água e de redução do  $\text{CO}_2$ . No ensaio com a alimentação de  $\text{N}_2$ , a corrente foi atribuída à reação de desprendimento de  $\text{H}_2$ . No experimento com  $\text{CO}_2$  na faixa de potencial anterior à RDH, prevaleceu a reação de redução do  $\text{CO}_2$ , devido ao maior valor da corrente. Entretanto, a partir do potencial de redução da água, começou a haver competição entre estas reações, inibindo a reação de desprendimento de  $\text{H}_2$ , pois se obteve uma menor corrente quando da saturação do eletrodo com  $\text{CO}_2$  do que a alcançada com  $\text{N}_2$ . Os potenciais de início das correntes catódicas foram EDG ( $\text{N}_2$ ) -0,332 V e EDG ( $\text{CO}_2$ ) -0,146 V.

Em Chang et al. (2009), houve a avaliação eletroquímica de tecidos de carbono catalisados e não catalisados e com a injeção de CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>. No tecido de carbono sem catalisador e com injeção de CO<sub>2</sub>, também foi verificada a inibição da reação de desprendimento de hidrogênio em relação à saturação com CO<sub>2</sub>. De acordo com esses autores, quando foi injetado N<sub>2</sub>, a densidade de corrente catódica obtida foi de 15 mA cm<sup>-2</sup>, mas quando da injeção do CO<sub>2</sub>, ela foi de 3,5 mA cm<sup>-2</sup>, ambos valores referentes ao potencial de -1,70 V vs. ECS. Este comportamento está em convergência com o verificado pelo perfil voltamétrico obtido na Figura 4.14.

#### 4.2.2.3 Eletrodo laminado catalisado com cobre (EDG/Cu)

As mesmas condições experimentais foram utilizadas nos ensaios voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com cobre a 20, 40 e 60 °C. Na Figura 4.15, consta a voltametria realizada na temperatura de 20 °C.

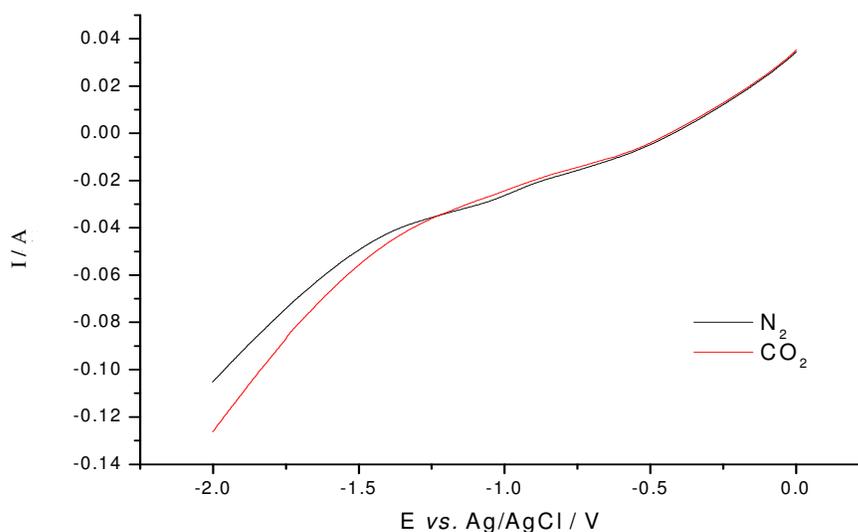


Figura 4.15: Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com cobre na presença e na ausência de CO<sub>2</sub>. Área exposta do eletrodo 2,6 cm<sup>2</sup>, eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 20 mV/s, 20 °C.

No ensaio realizado a 20 °C, notou-se que apesar de ter havido competição com a reação de desprendimento de H<sub>2</sub>, a redução do CO<sub>2</sub> prevaleceu sobre o sistema, pois quando o eletrodo foi alimentado com CO<sub>2</sub>, houve um aumento no valor da corrente. Ao comparar este perfil voltamétrico com o obtido pelo eletrodo sem catalisador, verifica-se que houve um aumento expressivo no valor da corrente, mesmo quando apenas N<sub>2</sub> foi alimentado no eletrodo. Isto evidencia o efeito catalítico do cobre incorporado ao EDG. Os potenciais de início das correntes catódicas foram maiores com o eletrodo catalisado com cobre do que sem catalisador. Por exemplo, EDG (N<sub>2</sub>) -0,332 V, EDG (CO<sub>2</sub>) -0,146 V, EDG/Cu (N<sub>2</sub>) -0,437 V e EDG/Cu (CO<sub>2</sub>) -0,449 V.

Raros foram os trabalhos examinados que apresentaram curvas voltamétricas de redução do CO<sub>2</sub>, entre eles o dos autores Kaneco et al. (2002), em que houve a avaliação da resposta voltamétrica do eletrodo de cobre em função da diminuição da temperatura. Concluiu-se que, à medida que ela diminuiu de 15 para 5 e para -2 °C, os potenciais de início das correntes catódicas diminuíram de -1,36 para -1,32 e -1,28 V, assim como as densidades de corrente catódica obtidas, de 47 para 30 e 25 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Ao se comparar os resultados a 15°C dos autores citados com os obtidos nesta tese, verifica-se que Kaneco e seus colaboradores obtiveram um potencial bem maior (-1,36 V) em comparação aos dados desta tese (-0,449 V). Isto indica a vantagem de se trabalhar com EDG laminado e catalisado com cobre.

Outro trabalho que faz a abordagem voltamétrica da redução do CO<sub>2</sub> é o de Jesús-Cardona et al. (2001), no qual foram avaliadas diferentes temperaturas na presença e ausência do CO<sub>2</sub>. Quando da saturação da solução com CO<sub>2</sub>, foi observado um deslocamento do potencial para valores mais negativos do que o alcançado com N<sub>2</sub>, ou seja, o desprendimento de H<sub>2</sub> foi inibido na presença do CO<sub>2</sub>. Este comportamento foi oposto ao observado nesta tese com o eletrodo catalisado com cobre e testado a 20 °C, conforme perfil voltamétrico da Figura 4.15.

Outra constatação interessante feita por Jesús-Cardona et al. (2001) foi a estagnação do valor da corrente em uma faixa de potencial. Isto foi atribuído à redução do CO<sub>2</sub> a CO, que ficou adsorvido na superfície do eletrodo, passivando-a parcialmente e inibindo o desprendimento do H<sub>2</sub>. Isto permaneceu até o potencial ficar suficientemente negativo para a continuidade do

processo catódico, de maneira que a taxa de redução do CO a hidrocarbonetos começasse a exceder sua formação e neste ponto, o desprendimento de H<sub>2</sub> recomeçasse na superfície liberada. Porém, este comportamento não foi verificado no perfil voltamétrico da Figura 4.15.

Já os autores Kaneco et al. (2007) trabalharam com eletrodo de cobre em eletrólito de metanol a 243 K. Ao contrário do obtido neste trabalho, o valor da densidade de corrente alcançado na saturação com CO<sub>2</sub> foi menor do que aquele obtido para a RDH, além de ter sido observado um potencial de início da corrente catódica bastante elevado (-1,5 V vs. Ag/AgCl).

Na Figura 4.16, consta a voltametria realizada na temperatura de 40 °C.

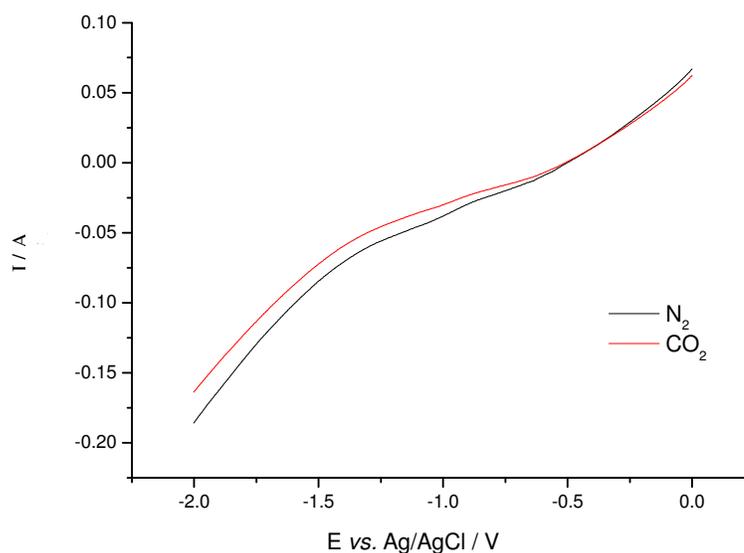


Figura 4.16: Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com cobre na presença e na ausência de CO<sub>2</sub>. Área exposta do eletrodo 2,6 cm<sup>2</sup>, eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 20 mV/s, 40 °C.

Ao aumentar a temperatura de 20 °C para 40 °C, notou-se que os valores das correntes foram maiores, porém houve uma alteração no comportamento do CO<sub>2</sub>, pois o valor de corrente alcançado por ele foi menor do que o obtido com N<sub>2</sub>. Os potenciais de início das correntes

catódicas foram superiores aos obtidos a 20 °C, EDG/Cu (N<sub>2</sub>) -0,513 V e EDG/Cu (CO<sub>2</sub>) -0,520 V.

O único trabalho encontrado que explora a resposta voltamétrica com o aumento da temperatura na redução do CO<sub>2</sub> é o de Jesús-Cardona et al. (2001). Nele foram identificadas duas regiões distintas à medida que a temperatura aumentava. Entre 0 e 20 °C, a corrente de redução foi constante, enquanto a concentração do CO<sub>2</sub> diminuiu por um fator de 2. Já na faixa de 20 a 40 °C, a corrente de redução aumenta por um fator de 4, enquanto a concentração do CO<sub>2</sub> diminuiu por um fator de 2. Isto foi atribuído à formação de uma camada de CO adsorvida, estável até 20 °C.

Na Figura 4.17, consta a voltametria realizada na temperatura de 60 °C.

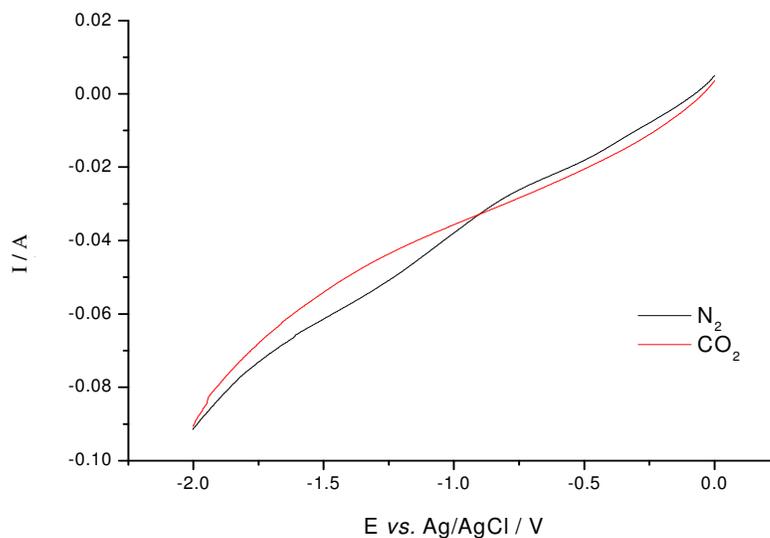


Figura 4.17: Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com cobre, na presença e na ausência de CO<sub>2</sub>. Área exposta do eletrodo 2,6 cm<sup>2</sup>, eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 20 mV/s, 60 °C.

Na temperatura de 60 °C, os valores de corrente foram menores do que os alcançados nas demais temperaturas. Além disso, percebe-se claramente que nos potenciais inferiores ao

desprendimento de  $H_2$ , a redução do  $CO_2$  prevalece sobre o sistema, por apresentar maior valor de corrente. Entretanto, nos valores mais negativos de potencial, o desprendimento de  $H_2$  prevalece. Além disso, verificou-se uma diminuição significativa dos potenciais de início das correntes catódicas EDG/Cu ( $N_2$ )  $-0,0537$  V e EDG/Cu ( $CO_2$ )  $-0,083$  V. Não foi encontrado nenhum trabalho em que constassem experimentos a  $60$  °C para comparação e discussão dos resultados.

Pela análise dos perfis voltamétricos, verifica-se que os melhores resultados são obtidos na temperatura de  $40$  °C e os piores, a  $60$  °C. Esta conclusão será complementada com a parte de quantificação dos produtos gerados a ser apresentada no item 4.3.3.

#### 4.2.2.4 Eletrodo laminado catalisado com zinco (EDG/Zn)

A mesma metodologia foi seguida para a caracterização eletroquímica do eletrodo laminado catalisado com zinco na temperatura de  $20$  °C, como consta na Figura 4.18.

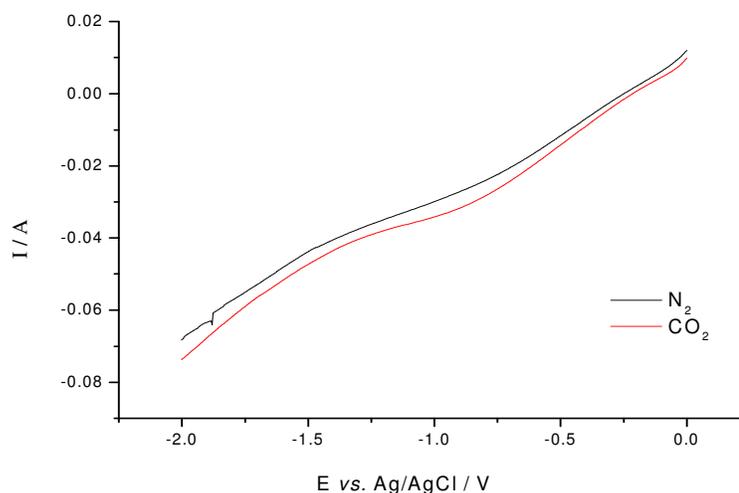


Figura 4.18: Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com zinco, na presença e na ausência de  $CO_2$ . Área exposta do eletrodo  $2,6$   $cm^2$ , eletrólito  $Na_2SO_4$   $0,1$  M (pH  $10,8$ ),  $20$  mV/s,  $20$  °C.

Verifica-se pelo perfil voltamétrico que a reação de redução do  $\text{CO}_2$  prevalece no sistema, com o valor de corrente bastante similar ao obtido com o eletrodo sem catalisador. Entretanto, verificou-se um aumento do potencial de início da corrente catódica quando dos ensaios com  $\text{CO}_2$ . Por exemplo, a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , EDG ( $\text{N}_2$ )  $-0,332\text{ V}$ , EDG ( $\text{CO}_2$ )  $-0,146\text{ V}$ , EDG/Zn ( $\text{N}_2$ )  $-0,273\text{ V}$  e EDG/Zn ( $\text{CO}_2$ )  $-0,239\text{ V}$ .

Pouquíssimos trabalhos abordam o perfil voltamétrico do eletrodo catalisado com zinco, portanto, a comparação dos resultados ficará limitada apenas ao estudo de Ohta et al. (1998), no qual foram testados vários eletrodos metálicos e o católito utilizado foi metanol e cloreto de benzalquônio e o ânólito, uma solução aquosa de  $\text{KHCO}_3$ . Conforme a Figura 4.19, verifica-se que a curva de polarização do metanol saturado com  $\text{CO}_2$  foi deslocada para valores mais positivos do que a curva obtida com  $\text{N}_2$ . As eficiências alcançadas foram de até 60%  $\text{CO}$ , 20%  $\text{H}_2$ , 1%  $\text{CH}_4$ , e à medida que o potencial ficou mais negativo, maiores foram as gerações de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , e menor a de  $\text{CH}_4$ . O deslocamento do potencial para valores mais positivos nos experimentos com  $\text{CO}_2$  também foi constatado nos dados desta tese.

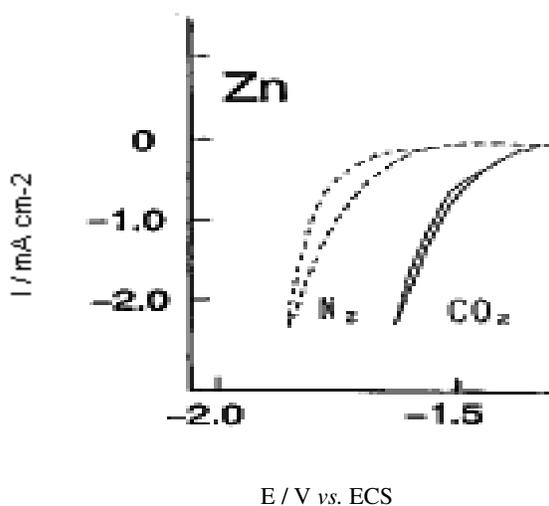


Figura 4.19: Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo de zinco e sistema saturado com  $\text{CO}_2$  (linha mais tracejada) e com  $\text{N}_2$  (linha menos tracejada); católito cloreto de benzalquônio  $0,01\text{ M}$  e ânólito  $\text{KHCO}_3\text{ }0,1\text{ M}$  aquoso (OHTA et al., 1998).

#### 4.2.2.5 Eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre (EDG/CuO)

Ensaio voltamétrico nas condições previamente detalhadas foram realizados para os eletrodos laminados catalisados com óxido de cobre nas temperaturas 20, 40 e 60 °C. Na Figura 4.20, consta a voltametria realizada na temperatura de 20 °C.

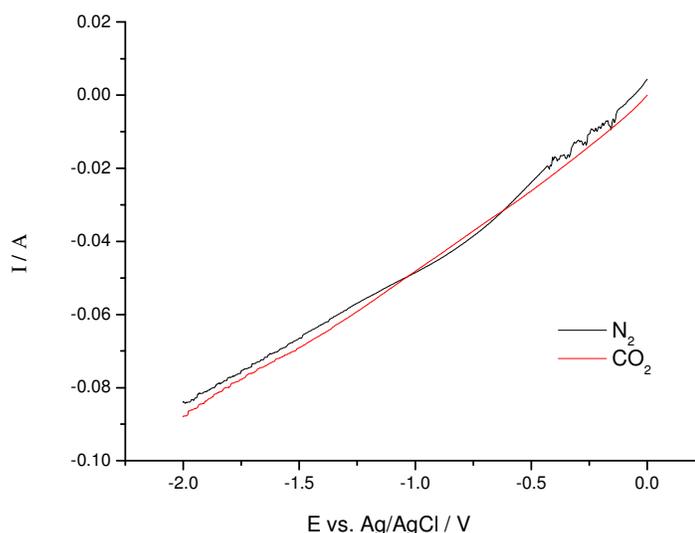


Figura 4.20: Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre, na presença e ausência de  $\text{CO}_2$ . Área exposta do eletrodo  $2,6 \text{ cm}^2$ , eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (pH 10,8), 20 mV/s e 20 °C.

Percebe-se um comportamento bastante parecido entre as curvas obtidas com o eletrodo sendo alimentado com  $\text{N}_2$  e com  $\text{CO}_2$ . Em relação ao eletrodo sem catalisador, nota-se um ligeiro deslocamento nos valores alcançados de corrente. Os potenciais de início das correntes catódicas foram EDG/CuO ( $\text{N}_2$ ) -0,0732 V e EDG/CuO ( $\text{CO}_2$ ) -0,0146 V, ou seja, bastante inferiores aos obtidos com o eletrodo sem catalisador.

Na Figura 4.21, consta a voltametria realizada na temperatura de 40 °C.

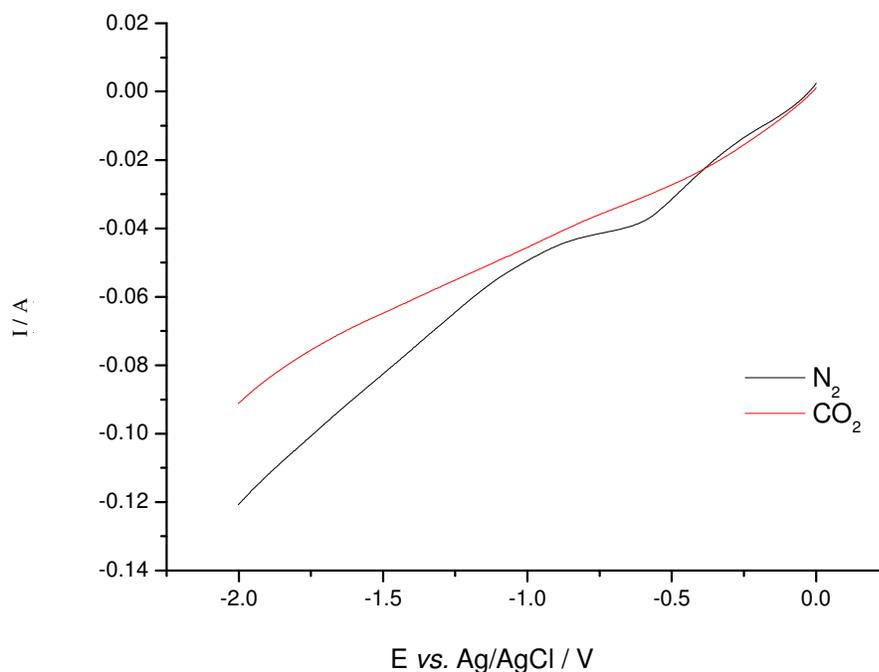


Figura 4.21: Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre na presença e ausência de  $\text{CO}_2$ . Área exposta do eletrodo  $2,6 \text{ cm}^2$ , eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$  (pH 10,8),  $20 \text{ mV/s}$  e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , a curva obtida com o eletrodo alimentado com  $\text{CO}_2$  não difere muito da curva de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , apresentando apenas um aumento de corrente muito pequeno. Porém, os valores de corrente alcançados quando o sistema foi alimentado com nitrogênio foram significativamente maiores, o que não é favorável, pois isto indica ou a redução do próprio catalisador ou a reação de desprendimento de  $\text{H}_2$ , que competirá de maneira mais assertiva com a reação de redução do  $\text{CO}_2$  na temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os potenciais de início das correntes catódicas foram EDG/CuO ( $\text{N}_2$ )  $-0,0366 \text{ V}$  e EDG/CuO ( $\text{CO}_2$ )  $-0,0244 \text{ V}$ . Considerando o ensaio com  $\text{CO}_2$ , verifica-se que o aumento da temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  provocou um aumento do potencial de início da corrente catódica.

Na Figura 4.22, consta a voltametria realizada na temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

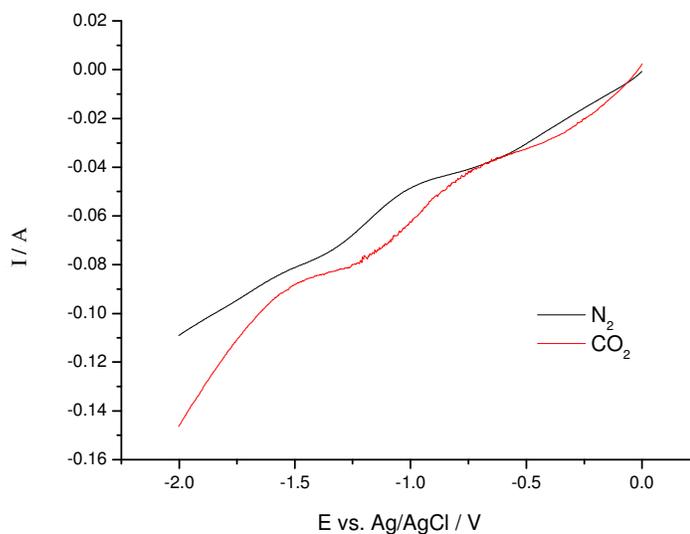


Figura 4.22: Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre na presença e ausência de  $\text{CO}_2$ . Área exposta do eletrodo  $2,6 \text{ cm}^2$ , eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$  (pH 10,8),  $20 \text{ mV/s}$  e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , percebe-se uma diminuição do valor de corrente no caso de saturação com  $\text{N}_2$ . Entretanto, o valor da corrente alcançado pelo  $\text{CO}_2$  foi bastante superior aos das demais temperaturas testadas. Os potenciais de início das correntes catódicas foram EDG/CuO ( $\text{N}_2$ )  $-0,00488 \text{ V}$  e EDG/CuO ( $\text{CO}_2$ )  $-0,268 \text{ V}$ . Ou seja, no ensaio com  $\text{CO}_2$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , o potencial de início da corrente catódica é aumentado em relação às outras temperaturas.

Foi encontrado apenas o trabalho dos autores Chang et al. (2009), no qual foram apresentadas as voltametrias de um eletrodo catalisado com óxido de cobre. Neste artigo, a solução foi saturada com  $\text{N}_2$  e depois com  $\text{CO}_2$ , havendo neste caso, uma importante inibição da reação de desprendimento de hidrogênio. Este mesmo comportamento foi verificado no perfil voltamétrico referente ao ensaio na temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2.6 Eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco (EDG/ZnO)

Ensaio voltamétrico foram realizados para os eletrodos laminados catalisados com óxido de zinco nas temperaturas 20, 40 e 60 °C. Na Figura 4.23, consta a voltametria realizada na temperatura de 20 °C.

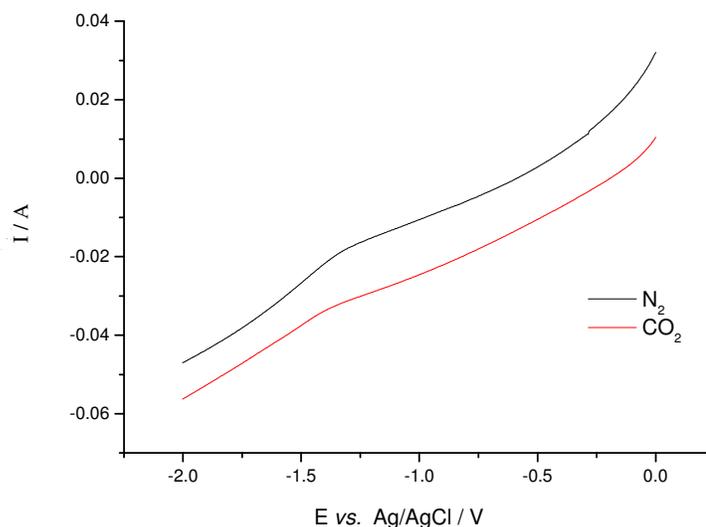


Figura 4.23: Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco na presença e ausência de CO<sub>2</sub>. Área exposta do eletrodo 2,6 cm<sup>2</sup>, eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 20 mV/s e 20 °C.

Quando o eletrodo foi saturado com CO<sub>2</sub>, a redução dele prevaleceu sobre a reação de desprendimento de H<sub>2</sub>. Entretanto, os valores de corrente catódica alcançados com o EDG/ZnO foram inferiores aos obtidos com o EDG sem catalisador. Os potenciais de início das correntes catódicas foram EDG/ZnO (N<sub>2</sub>) -0,620 V e EDG/ZnO (CO<sub>2</sub>) -0,220 V, que ao compará-lo com EDG (CO<sub>2</sub>) -0,146 V, nota-se que houve um aumento significativo do potencial de início da corrente catódica quando o eletrodo foi alimentado com CO<sub>2</sub>.

Na Figura 4.24, consta a voltametria realizada na temperatura de 40 °C.

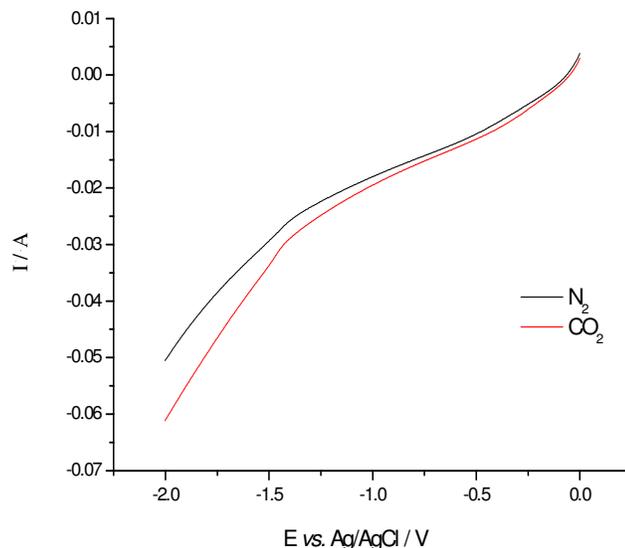


Figura 4.24: Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco na presença e na ausência de CO<sub>2</sub>. Área exposta do eletrodo 2,6 cm<sup>2</sup>, eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 20 mV/s, 40 °C.

Já a 40 °C, os valores de corrente alcançados tanto com a alimentação do sistema com N<sub>2</sub> como com CO<sub>2</sub> foram similares aos obtidos a 20 °C. Também se constata a predominância da reação de redução do CO<sub>2</sub> sobre a reação de desprendimento de H<sub>2</sub>. Os potenciais de início das correntes catódicas a 40 °C foram substancialmente menores do que os obtidos a 20 °C, tendo sido EDG/ZnO (N<sub>2</sub>) -0,0903 V e EDG/ZnO (CO<sub>2</sub>) -0,0732 V.

Na Figura 4.25, consta a voltametria realizada na temperatura de 60 °C.

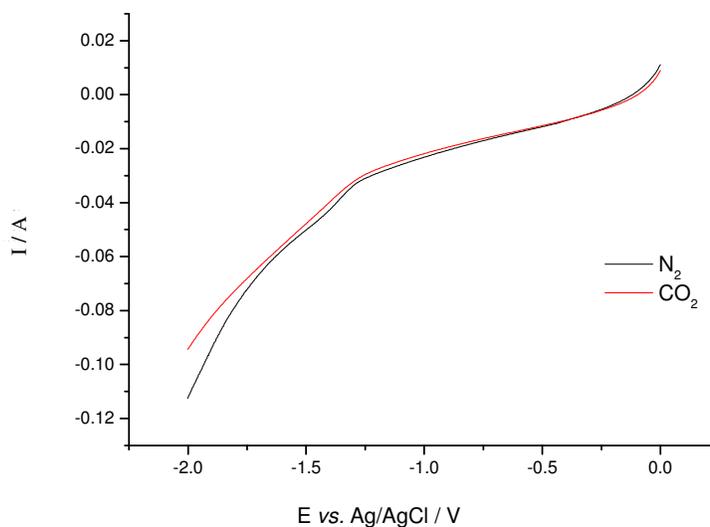


Figura 4.25: Perfis voltamétricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco na presença e ausência de  $\text{CO}_2$ . Área exposta do eletrodo  $2,6 \text{ cm}^2$ , eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$  (pH  $10,8$ ),  $20 \text{ mV/s}$ ,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Analisando o perfil voltamétrico a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , nota-se um aumento dos valores de corrente obtidos em relação a  $20$  e a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os potenciais de início das correntes catódicas foram EDG/ZnO ( $\text{N}_2$ )  $-0,139 \text{ V}$  e EDG/ZnO ( $\text{CO}_2$ )  $-0,117 \text{ V}$ , o que representou uma diminuição em relação aos valores de  $20$ , mas não em relação aos dados de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Um dos únicos artigos que fazem uma apresentação voltamétrica da eletroredução do  $\text{CO}_2$  em eletrodo catalisado com óxido de zinco é o de IKEDA et al. (2000). Eles mostraram os voltamogramas cíclicos do eletrodo de ZnO nas soluções de  $\text{KHCO}_3$   $0,1 \text{ M}$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ M}$ , borbulhando  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ , conforme Figura 4.26.

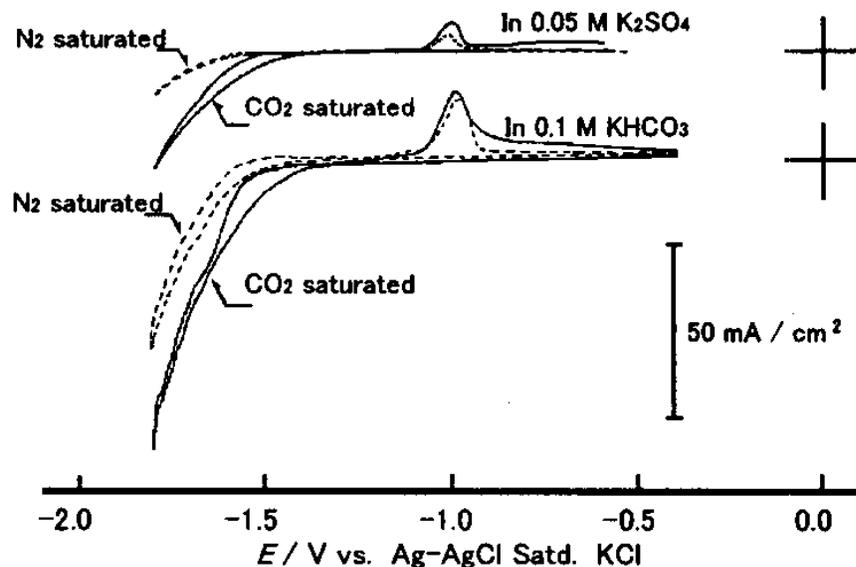


Figura 4.26: Voltamogramas cíclicos, a 50 mV /s, do eletrodo de ZnO em soluções aquosas de  $\text{KHCO}_3$  0,1 M e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,05 M sob atmosfera de  $\text{N}_2$  ou  $\text{CO}_2$  (IKEDA et al., 2000).

Pôde-se verificar que as correntes de redução começaram a fluir em potenciais mais positivos e se tornaram maiores nos mesmos potenciais sob atmosfera de  $\text{CO}_2$  do que sob  $\text{N}_2$  nas duas soluções. Entretanto, a corrente de redução na solução de  $\text{KHCO}_3$  com  $\text{CO}_2$  foi maior do que a alcançada na solução  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , o que condiz com os resultados, pois foi na solução de bicarbonato que se obteve maior eficiência para a formação do CO. Como a temperatura destes experimentos não foi mencionada, fica limitada a comparação com os dados obtidos nesta tese.

### 4.3 Ensaio cronamperométrico e quantificações dos produtos

Neste item serão apresentados os resultados obtidos durante as potenciometrias com os diferentes catalisadores, temperaturas e densidades de corrente catódica, além das quantificações dos produtos gerados.

As concentrações de metanol, etanol e ácido fórmico foram monitoradas com o decorrer da reação de acordo com as metodologias descritas no item 3.4. Não foram quantificados hidrogênio, monóxido de carbono nem hidrocarbonetos neste projeto.

Foram testados eletrodo plano na forma de disco catalisado com cobre ou zinco a 20 °C e eletrodo laminado sem catalisador e catalisado com cobre, zinco, óxido de cobre ou óxido de zinco, nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C, nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>.

O eletrodo foi ativado com a aplicação de uma densidade de corrente catódica 5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 hora e, em seguida, eram realizadas as potenciometrias também com duração de 1 hora, com amostras coletadas periodicamente. A vazão de CO<sub>2</sub> utilizada foi de 1 L min<sup>-1</sup>.

#### **4.3.1 EDG plano em forma de disco**

Neste item serão apresentados os resultados obtidos com o eletrodo em forma de disco. Os experimentos foram feitos somente a 20 °C com os eletrodos catalisados com cobre e zinco.

Na Figura 4.27 consta o gráfico da geração de ácido fórmico para os dois catalisadores em diferentes densidades de corrente catódica. Nota-se que ambas as curvas apresentam o mesmo perfil crescente de concentração para baixos valores de densidade de corrente catódica. No entanto, enquanto o zinco apresenta valores crescentes de concentração na faixa de corrente utilizada, a curva obtida com cobre apresenta uma tendência à estabilização.

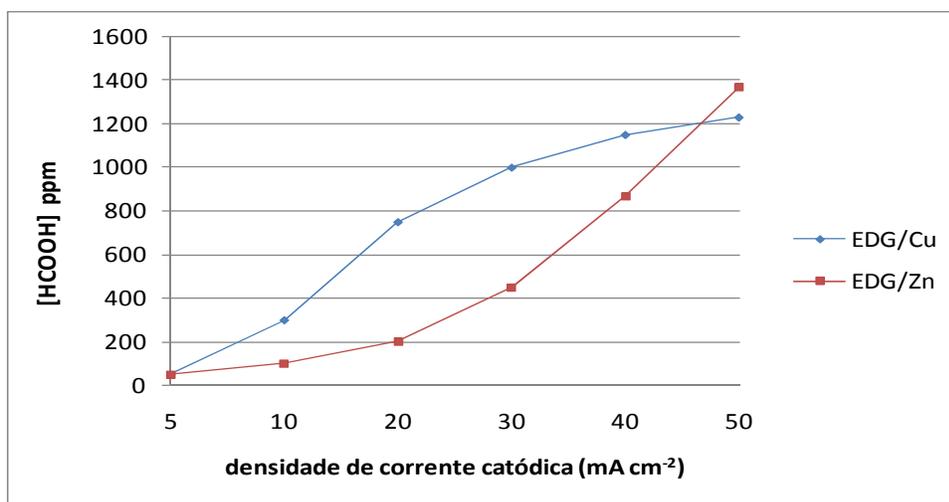


Figura 4.27: Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com os eletrodos planos em forma de disco catalisados com cobre ou zinco na temperatura de 20 °C em várias densidades de corrente catódicas. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 2), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Na Figura 4.28 consta o gráfico referente à eficiência faradaica destas gerações de ácido fórmico para os eletrodos planos em forma de disco catalisados com cobre e zinco.

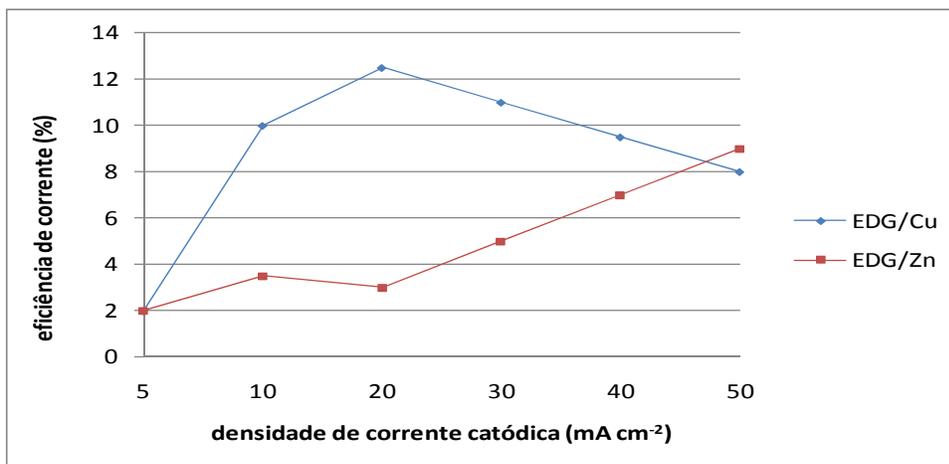


Figura 4.28: Eficiência de corrente (%) para a geração de ácido fórmico com os eletrodos planos em forma de disco catalisados com cobre e zinco a 20 °C em várias densidades de corrente catódica. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 2), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Para o eletrodo plano em forma de disco catalisado com cobre, a máxima eficiência alcançada foi de 12%, e de 9% para o eletrodo catalisado com zinco. No entanto, a eficiência faradaica para o EDG com Zn mostra tendência de crescimento, enquanto que para o EDG com Cu isso não ocorre.

Em seguida, foi alterada a metodologia de manufatura do eletrodo cujos resultados são a ampla maioria dos dados deste projeto.

#### 4.3.2 EDG laminado sem catalisador

Nos experimentos com EDG laminado sem catalisador em várias densidades de corrente catódica, os resultados foram uma pequena geração de ácido fórmico, cujas concentrações estão na Tabela 4.4, e as respectivas eficiências de corrente estão na Tabela 4.5. Não foram gerados metanol nem etanol. Como os valores obtidos foram praticamente simbólicos, não foram feitos gráficos para a visualização da tendência da geração com o decorrer da reação.

Tabela 4.4: Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com EDG laminado sem catalisador.

<b>tempo (min)</b>	<b>50mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>70mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>100 mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>150 mA/cm<sup>2</sup></b>
20	0	2	2	2
40	0	3	4	2
60	0	4	4	4

Condições da eletrólise: 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> por 1 hora. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8). Ativação por 1 hora com aplicação de densidade de corrente catódica 5 mA cm<sup>-2</sup>.

Tabela 4.5: Eficiências de corrente para ácido fórmico (%) obtidas com EDG laminado sem catalisador.

<b>tempo (min)</b>	<b>50mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>70mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>100 mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>150 mA/cm<sup>2</sup></b>
20	0	1	0,8	0,7
40	0	0,7	0,5	0,4
60	0	0,4	0,3	0,3

Condições da eletrólise: 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> por 1 hora. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8). Ativação por 1 hora com aplicação de densidade de corrente catódica 5 mA cm<sup>-2</sup>.

Com o EDG laminado sem catalisador, verificou-se uma geração muito pequena de ácido fórmico. Atribui-se o restante da corrente à geração de hidrogênio proveniente da redução da água.

A baixa eficiência de corrente para ácido fórmico também foi verificada por Hara e Sakata (1997), ao trabalharem com EDG sem catalisador em sistema a alta pressão. Foram obtidos 2,1% para ácido fórmico e 84% para hidrogênio em densidade de corrente catódica de 600 mA cm<sup>-2</sup>. Já Chang et al. (2009), ao testarem um tecido de carbono não catalisado, afirmaram que metanol foi o principal produto, embora não mencionem a quantidade nem a eficiência desta geração.

#### 4.3.3 Eletrodo laminado catalisado com cobre (EDG/Cu)

Foram realizadas potenciometrias com eletrodo laminado catalisado com cobre em eletrólito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8) nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C, e nas várias densidades de corrente catódica mencionadas.

As potenciometrias do eletrodo laminado catalisado com cobre a 20 °C estão ilustradas na Figura 4.29.

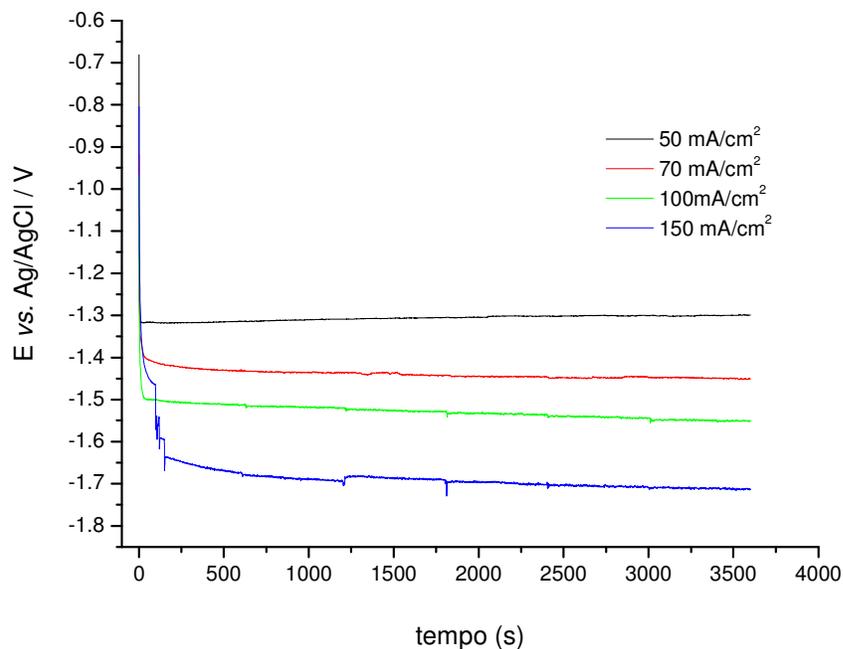


Figura 4.29: Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com cobre a 20 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Percebe-se pelas potenciométricas que com o aumento da densidade de corrente catódica, houve um aumento seqüencial no valor do potencial alcançado.

Na Figura 4.30, consta a concentração de ácido fórmico produzida com o EDG/Cu a 20 °C para as densidades de corrente catódicas de 50 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Nas densidades de corrente catódica 70 e 100 mA cm<sup>-2</sup>, não foi possível quantificar a concentração de ácido fórmico devido a dificuldades de separação, pois se constatou a geração de um composto não identificado até o momento da redação deste trabalho, cujo tempo de eluição (3,3 minutos) no HPLC foi bastante próximo ao do ácido fórmico (3,7 minutos), prejudicando severamente em algumas situações (a 70 e 100 mA cm<sup>-2</sup>) a separação entre eles e conseqüentemente a quantificação do ácido fórmico. A área do pico cromatográfico deste composto apresentou uma tendência de aumento linear com o tempo da reação e o aumento da densidade de corrente catódica até o valor de 100 mA cm<sup>-2</sup>.

Em  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  houve uma diminuição dos valores das áreas dos picos, proporcionando uma separação adequada com o ácido fórmico, sendo possível então quantificar este último composto.

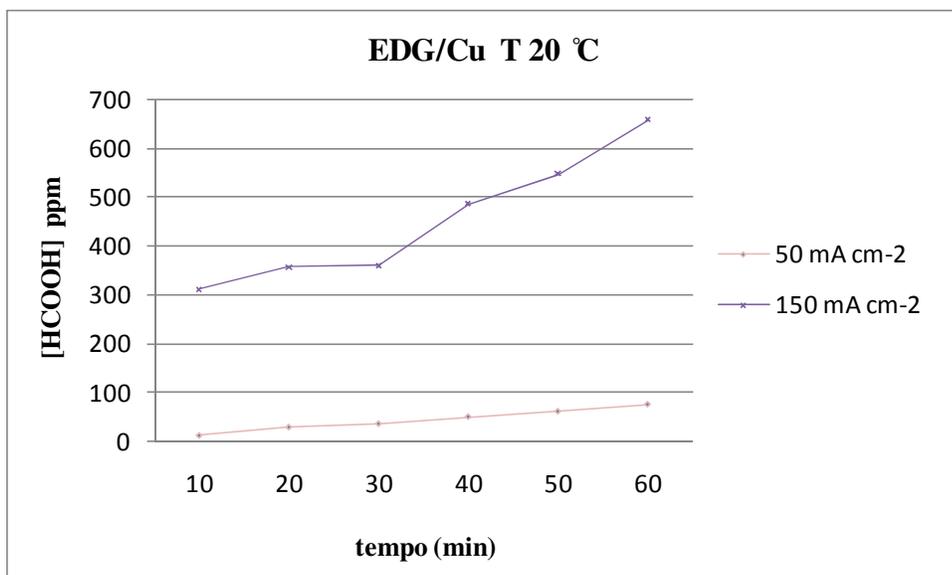


Figura 4.30: Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com o eletrodo laminado catalisado com cobre na temperatura de  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  nas densidades de corrente catódica  $50$  e  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ . Eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$  ( $\text{pH } 10,8$ ),  $1 \text{ h}$  de experimento,  $1 \text{ L min}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ . Ativação:  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  por  $1 \text{ h}$ .

Nos experimentos a  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , houve a geração de no máximo  $660 \text{ ppm}$  de ácido fórmico, o que representou uma eficiência de corrente de  $13\%$  após  $1$  hora de eletrólise. Na densidade de corrente catódica de  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  foi constatada uma queda acentuada da eficiência ao longo da reação. Uma hipótese para este comportamento seria a competição de algum intermediário comum entre o ácido fórmico e o composto não identificado.

A Figura 4.31 mostra as potenciometrias a  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  nas várias densidades de corrente catódica em que o eletrodo EDG/Cu foi testado.

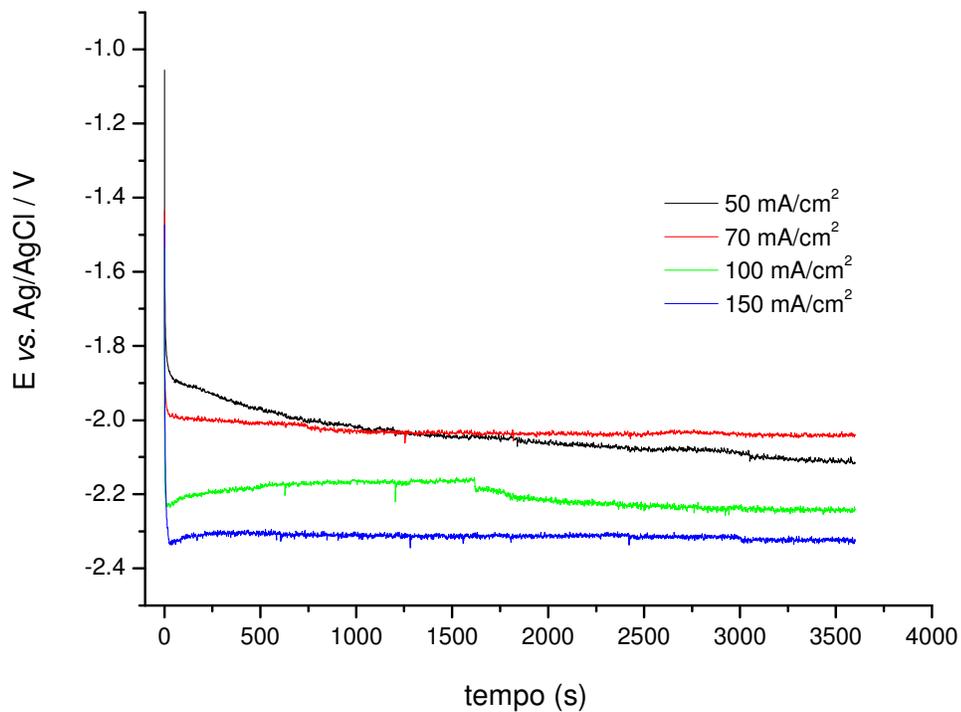


Figura 4.31. Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com cobre a 40 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Na temperatura de 40 °C, também se verifica a tendência de aumento do potencial com o aumento da densidade de corrente catódica. Entretanto, os potenciais foram bem mais negativos do que os da temperatura de 20 °C.

A Figura 4.32 mostra a geração do ácido fórmico para o eletrodo laminado EDG/Cu a 40 °C.

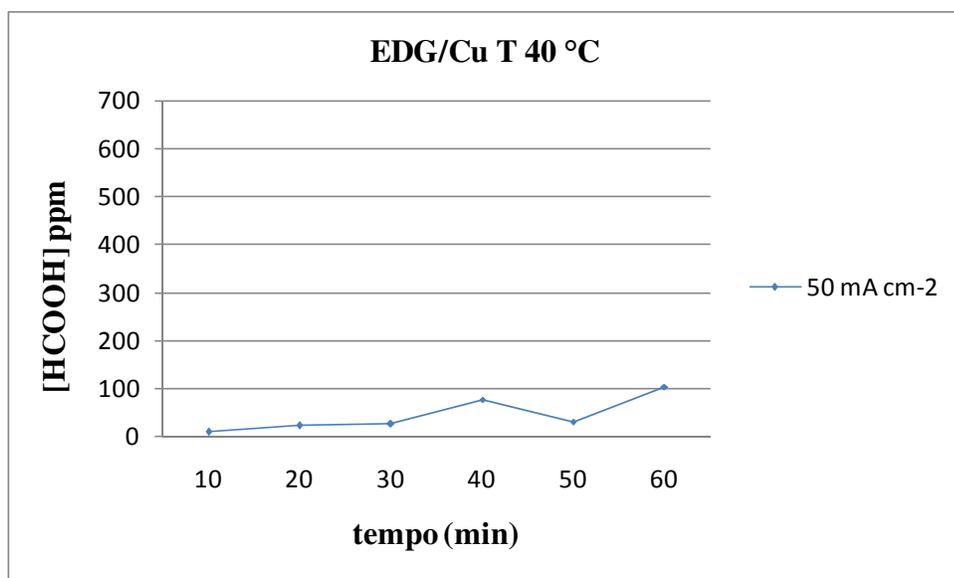


Figura 4.32: Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com o eletrodo laminado catalisado com cobre na temperatura de 40 °C na densidade de corrente catódica de 50 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Na temperatura de 40 °C, também foi verificada a geração do composto não identificado relatado anteriormente, porém, as áreas dos picos cromatográficos foram um pouco menores do que a 20 °C, mas ainda assim atrapalharam a separação do ácido fórmico. Por isso, a única densidade de corrente catódica em que se conseguiu uma adequada separação foi a 50 mA cm<sup>-2</sup>, cuja máxima eficiência foi de 7%, significando uma concentração de 76 ppm. As eficiências alcançadas a 50 mA cm<sup>-2</sup> foram similares nas temperaturas de 20 e 40 °C. Entretanto, aparentemente foi gerado menos do composto não identificado, possivelmente devido ao aumento do potencial de início da corrente catódica em relação a 20 °C, como detalhado no item 4.2.2.3, e a obtenção de potenciais bem mais negativos, conforme Figura 4.31, favorecendo a reação de desprendimento de H<sub>2</sub>.

A irregularidade na geração de ácido fórmico pode ser atribuída, conforme já relatado anteriormente, à competição por algum intermediário comum para a formação do ácido fórmico e do composto não identificado.

Na Figura 4.33 constam as potenciometrias do eletrodo EDG/Cu testado a 60 °C.

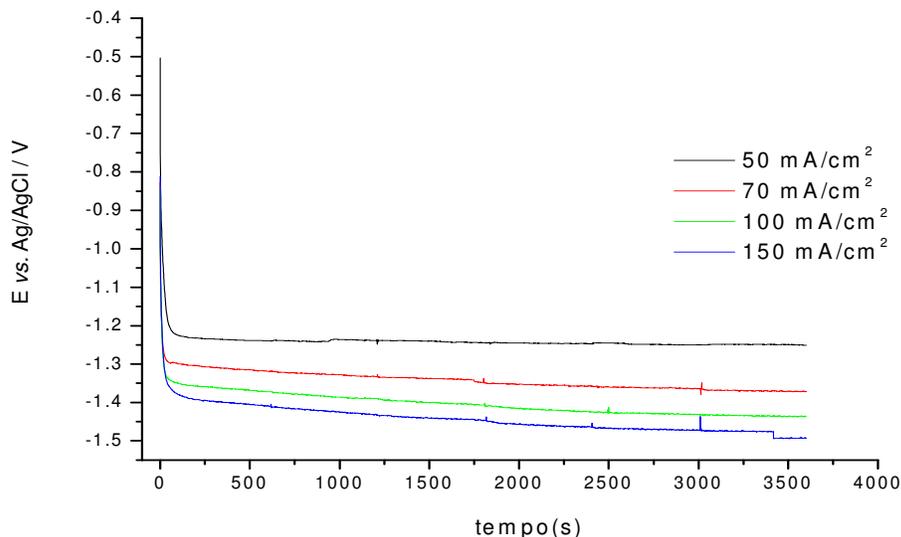


Figura 4.33: Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com cobre a 60 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Os resultados obtidos a 60 °C não apresentaram a geração do ácido fórmico nem de outro composto presentes nas outras temperaturas, com exceção de um ponto que no qual foi quantificado 5 ppm de ácido fórmico, o que representa uma eficiência de corrente inferior a 1%, e por isso, não serão apresentados os gráficos.

Embora nesta temperatura o potencial de início da corrente catódica tenha sido bastante diminuído, o valor da corrente foi o menor entre todas as temperaturas, havendo possivelmente a predominância da reação de desprendimento de H<sub>2</sub>.

O acréscimo da temperatura nos experimentos não beneficiou a geração do ácido fórmico, pois a 40 °C houve uma diminuição na eficiência de formação do ácido fórmico e a 60 °C, conforme já escrito acima, não foram verificadas quantidades superiores a 5 ppm de ácido fórmico.

O cobre tem sido indubitavelmente o catalisador mais explorado na eletroredução do CO<sub>2</sub> por ser considerado unanimemente seletivo para a geração de hidrocarbonetos, alcoóis, formato e CO.

Hara e Sakata (1997), ao utilizarem cobre no EDG em densidade de corrente catódica de 900 mA cm<sup>-2</sup>, conseguiram a formação de ácido fórmico na eficiência de corrente de 28%, valor bastante superior ao obtido nesta tese. CO e H<sub>2</sub> foram obtidos com eficiências faradaicas de 31 e 45%, respectivamente.

Os autores Ikeda et al. (1995) e (1996) trabalharam com cobre de diferentes purezas e tamanhos de partícula no EDG. Eles concluíram que menor pureza e maior partícula geraram mais formato. Ao aumentarem a pureza e diminuírem a partícula, houve uma importante alteração na seletividade da reação, minimizando significativamente a geração de formato, de 20 para 5%, e aumentando a de CO e seus derivados (hidrocarbonetos e etanol). Mas uma das vantagens apresentadas pelo EDG/Cu metálico foi a maior densidade de corrente alcançada, chegando a ser duas ordens de magnitude superior, e o deslocamento para valores mais positivos de potencial, que apresenta a maior redução do CO<sub>2</sub>, de -1,58 para -1,45 V vs. Ag/AgCl. Este fato, segundo eles, indica uma maior atividade para redução do CO<sub>2</sub> do eletrodo EDG/Cu em relação ao eletrodo de cobre em placa.

No estudo de Noda et al. (1989), foi alcançada uma maior eficiência para ácido fórmico, chegando a 32% com eletrodo de cobre. Outro dado interessante presente no artigo foi a alteração da seletividade da reação à medida que o potencial ficou mais negativo. Por exemplo, em -1,40 V o máximo gerado foi HCOOH com eficiência de 32%, em -1,52 V o máximo gerado foi CO com 33%, em -1,58 V foi C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> com 41% e em -1,70 V, CH<sub>4</sub> com 39%. Esta mesma eficiência para ácido fórmico foi alcançada no trabalho dos autores Katoh et al. (1994), que foi bastante superior à atingida nos dados desta tese usando EDG/Cu.

No trabalho de Hori et al. (1985), foram comparados vários eletrodos metálicos, entre eles o cobre, na eletroredução do CO<sub>2</sub> em eletrólito aquoso a -5 mA cm<sup>-2</sup>. Com o metal citado, formato foi gerado com eficiência de 15,4 a 16,5%, CO 1,5 a 3,1%, CH<sub>4</sub> 37,1 a 40,0% e H<sub>2</sub> 32,8 a 33,0%. Estas eficiências foram superiores às obtidas neste trabalho.

Entretanto, Lee et al. (1999), ao trabalharem com EDG/Cu, não detectaram ácido fórmico, contabilizando os produtos H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, cujas eficiências máximas foram de 73%, 26%, 14%, 27%, 12%, respectivamente.

No artigo de Shibata et al. (2008), há a análise do cobre de fabricantes e graus de pureza diferentes, além da verificação da influência da ativação eletroquímica sobre a seletividade da reação. Também não foi observada a geração de ácido fórmico em nenhuma situação, mas foi constatado que, no cobre de inferior grau de pureza e sem tratamento eletroquímico, foi obtida uma seletividade semelhante à da síntese de Fischer-Tropsch, com a formação de parafinas e olefinas de até 6 carbonos, fato inédito até então. Após a ativação do eletrodo, os produtos foram apenas metano e etileno. Já com o cobre de maior pureza, os produtos sempre foram metano e etileno, independente da ativação eletroquímica. Na investigação sobre o motivo desta discrepância para um eletrodo de menor pureza e sem tratamento prévio, foi verificado que ele possuía uma superfície policristalina, sendo então, mais suscetível à oxidação durante seu armazenamento. E conforme os autores, a cobertura de oxigênio dos eletrodos é uma função da cristalinidade da superfície, além de este oxigênio ser um fator controlador da seletividade da reação. O tratamento eletroquímico neste eletrodo atuou na remoção dos óxidos, expondo a superfície apenas com cobre, justificando assim a seletividade típica para hidrocarboneto deste metal. Já os eletrodos de maior pureza, eram monocristalinos. Por isso a ativação dele não refletiu em mudança de seletividade, gerando os dois hidrocarbonetos comumente citados para cobre. Outro dado importante relatado no artigo é que a cobertura do CO na superfície do eletrodo foi máxima no potencial de -1,2 V vs. ENH, diminuindo à medida que o potencial se tornava mais negativo. Comportamento oposto tem a cobertura do hidrogênio, que aumenta com o aumento do potencial. Ou seja, a relação entre as coberturas de hidrogênio e CO aumenta com o potencial, prevalecendo neste caso o desprendimento de hidrogênio.

O fato de em alguns trabalhos não haver geração de ácido fórmico pode ser especulado devido ao potencial de trabalho mais negativo ou a uma orientação cristalina diferente. De qualquer forma, pelos trabalhos examinados, a eficiência máxima que se obteve com eletrodo de cobre foi de 32%.

Apesar das eficiências obtidas para ácido fórmico deste projeto terem sido inferiores às dos outros trabalhos citados, deve-se considerar que houve a geração predominante de outro composto até agora não identificado, fato que os demais trabalhos não mencionaram.

#### 4.3.4 Eletrodo laminado catalisado com zinco (EDG/Zn)

Os experimentos realizados com o eletrodo laminado catalisado com zinco foram feitos apenas na temperatura de 20 °C, mantendo as condições operacionais dos demais ensaios.

As potenciometrias a 20 °C estão ilustradas na Figura 4.34.

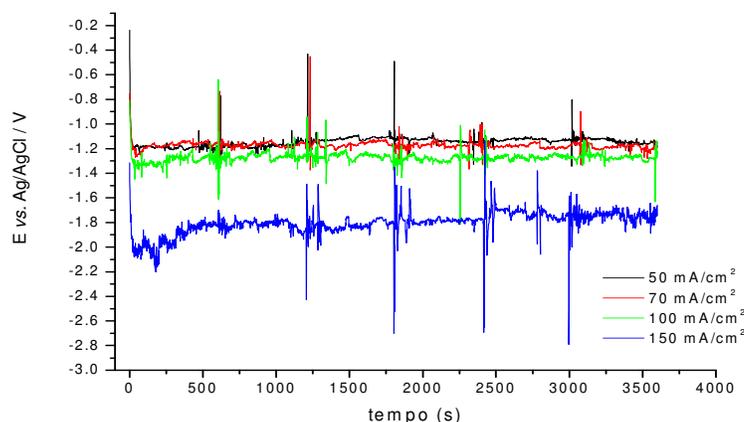


Figura 4.34: Ensaios potenciométricos do eletrodo laminado catalisado com zinco a 20 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Conforme observado até agora, constata-se o aumento gradativo do potencial com o aumento da densidade de corrente catódica aplicada.

Na Figura 4.35, consta a geração de ácido fórmico nas diferentes densidades de corrente catódica avaliadas, com a temperatura controlada em 20 °C e eletrodo catalisado com zinco.

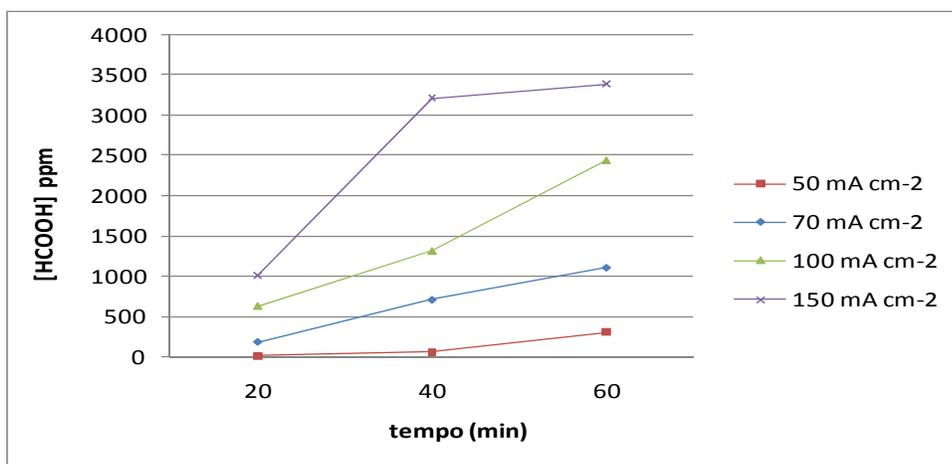


Figura 4.35: Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com o eletrodo laminado catalisado com zinco na temperatura de 20 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Na Figura 4.36, consta a eficiência de corrente para ácido fórmico nas diferentes densidades de corrente catódica, com a temperatura controlada em 20 °C e eletrodo catalisado com zinco.

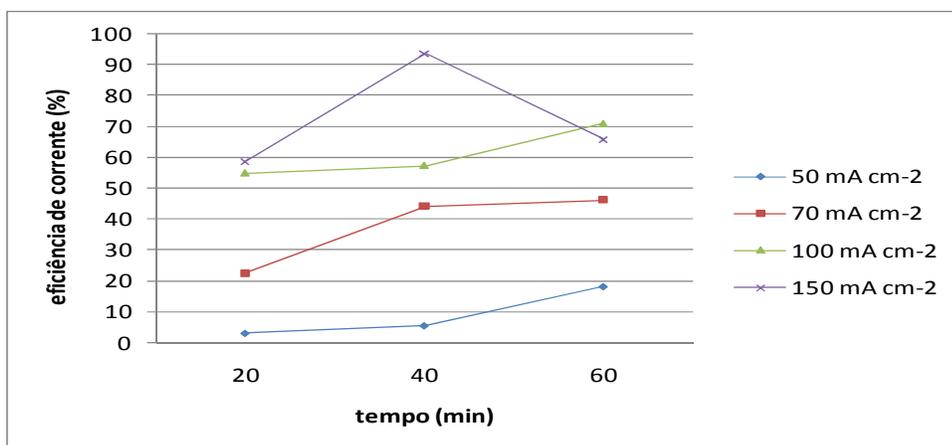


Figura 4.36: Eficiência de corrente (%) para a geração de ácido fórmico com o eletrodo laminado catalisado com zinco a 20 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Pelos resultados apresentados, verifica-se uma seletividade bastante expressiva para ácido fórmico, chegando a 94% após 40 minutos na densidade de corrente catódica  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ . Nota-se também a geração do ácido fórmico tendo um comportamento de aumento progressivo com o tempo e a densidade de corrente catódica.

Verificou-se nos experimentos subseqüentes, a geração de outro composto cujo tempo de retenção no HPLC foi de 3,3 minutos, sinalizando ser o mesmo composto gerado e também não identificado no caso do eletrodo catalisado com cobre. No eletrodo catalisado com zinco, a área do pico cromatográfico deste composto não identificado também teve um comportamento de tendência bastante linear com aumento progressivo com o tempo da reação e aumento da densidade de corrente catódica. As áreas dos picos cromatográficos foram maiores do que as obtidas com EDG/Cu na temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A baixa reprodutibilidade do zinco como catalisador para o processo de eletroredução do  $\text{CO}_2$  é a principal desvantagem deste metal e o principal fator para a descontinuidade de sua investigação, além do fato de ele ser pouco seletivo para hidrocarbonetos e alcoóis.

Como exemplo está o trabalho de Hori et al. (1985), no qual foram testados os metais Cd, Sn, Pb, In, Zn, Cu, Ag, Au, Ni e Fe como eletrodo. Os que exibiram maior seletividade para  $\text{HCOO}^-$  foram os cinco primeiros, com a desvantagem de o zinco ter apresentado pouca reprodutibilidade, pois as eficiências para formato variaram de 17,6 a 85,0%, e as do CO, de 3 a 63%. Não foi detectada a geração de  $\text{CH}_4$ , e a de  $\text{H}_2$  variou de 2 a 17%. Não foi proposta uma justificativa para este comportamento. As condições experimentais foram  $\text{KHCO}_3$  0,5 M,  $-1,56 \text{ V}$  vs. EPH, sem especificação da temperatura. Verifica-se que estes resultados foram convergentes com os obtidos neste projeto, pois em ambos os casos houve a geração predominante de ácido fórmico.

Já em Azuma et al. (1990), fez-se uma extensiva exploração de 32 eletrodos metálicos para a eletroredução do  $\text{CO}_2$  em meio aquoso a 0 e também a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Infelizmente o zinco só foi avaliado a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; portanto, fica prejudicada a avaliação do efeito da temperatura. Foram identificadas as formações de 68%  $\text{H}_2$ , 19%  $\text{HCOOH}$ , 9,8%  $\text{CO}$  e 0,23%  $\text{CH}_4$ . O eletrólito

suporte foi  $\text{KHCO}_3$  0,05 M e o potencial aplicado foi de -2,2 V *vs.* ECS. Já estes resultados se mostraram bastante inferiores aos obtidos neste trabalho, o que poderia indicar a importância do tipo de eletrodo utilizado, já que em Azuma et al. (1990) foram usados eletrodos metálicos, ou seja, sítios catalíticos bidimensionais e nesta tese, por ter sido usado EDG, os sítios eram tridimensionais, proporcionando uma atividade catalítica mais intensa.

Noda et al. (1990) também avaliaram diversos metais para a eletroredução do  $\text{CO}_2$ . Com o eletrodo de zinco, à medida que o potencial ficou mais negativo, maior foi a eficiência para a geração de ácido fórmico, chegando a 35% no potencial -1,75 V *vs.* Ag/AgCl. Entretanto, o comportamento deste eletrodo foi bastante complicado, pois a reprodutibilidade das eficiências de  $\text{H}_2$  e CO não foram boas, o que foi atribuído à possível formação de uma camada de óxido ou hidróxido na superfície do eletrodo. Este comportamento é convergente com o verificado neste trabalho, pois à medida que o potencial ficou mais negativo, também foi constatada uma maior geração de ácido fórmico. Além do fato do eletrodo também não ter apresentado uma boa reprodutibilidade nos experimentos.

Algumas possíveis explicações para as divergências entre os resultados dos autores citados acima seriam os diferentes potenciais utilizados, justificando a maior geração de  $\text{H}_2$  no trabalho de Azuma et al. (1990) que utilizou um potencial mais negativo. Além da maior concentração do sal no trabalho de Hori et al. (1985) que gerou mais  $\text{HCOOH}$  e CO, a influência da temperatura e da camada de óxido ou hidróxido no eletrodo.

No estudo de Hori et al. (1994), também foram avaliados vários metais a 18,5 °C, eletrólito  $\text{KHCO}_3$  0,1 M e potencial -1,54 V *vs.* EPH. As gerações foram de 79% CO, 6%  $\text{HCOO}^-$  e 10%  $\text{H}_2$ . Percebe-se uma semelhança com os resultados publicados por Hori et al. (1985), cujas condições experimentais divergiram apenas na concentração do eletrólito. Comparando estes resultados com os obtidos nesta tese, verifica-se uma discrepância muito grande entre as gerações, o que não se justificaria pois não foram utilizadas condições experimentais substancialmente diferentes. Sendo esta então mais uma evidência da dificuldade de se trabalhar com zinco, conforme já relatado anteriormente.

Em Halmann e Steinberg (1999) e Hattori et al. (1991), há a explicação de que os produtos da eletroredução do  $\text{CO}_2$  em eletrodo de zinco dependem do eletrólito do meio. Por exemplo, em  $\text{KHCO}_3$  0,1 M e potenciais de -1,5 a -1,7 V vs. EPH, os principais produtos são CO e  $\text{HCOOH}$ , enquanto que em  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,05 M o produto predominante é CO, com eficiência faradaica de 80%. A explicação para este efeito é a maior dissolução do zinco no eletrólito  $\text{K}_2\text{SO}_4$  do que em  $\text{KHCO}_3$ , promovendo assim a formação do CO. Entretanto esta explicação é questionável, pois não é compatível com os resultados experimentais obtidos nesta tese, onde também se trabalhou com eletrólito de sulfato, embora com diferente cátion, e mesmo assim se obteve alta eficiência para ácido fórmico.

Isto foi comprovado no trabalho de IKEDA et al. (1999) ao avaliarem eletrodo de zinco em solução aquosa de diferentes sais de potássio para a eletroredução do  $\text{CO}_2$ . Foi verificado que o zinco dissolveu 3,5 vezes mais rápido em  $\text{K}_2\text{SO}_4$  do que em  $\text{KHCO}_3$ , o que afetou a seletividade da reação. No eletrólito  $\text{KHCO}_3$  0,1 M e em diferentes potenciais, as eficiências máximas foram de 50%  $\text{H}_2$ , 53% CO e 30%  $\text{HCOO}^-$ . No eletrólito  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,05 M, o principal produto foi CO, cuja eficiência máxima foi de 85%. Neste mesmo trabalho, para avaliar melhor o efeito do íon zinco, eles adicionaram diferentes quantidades do íon e monitoraram a seletividade da reação. Foi verificado que à medida que aumentou a concentração dos íons zinco, a concentração de CO também aumentou e  $\text{H}_2$  e  $\text{HCOO}^-$  diminuíram até a estabilização na concentração de zinco de 0,5 mM. Há também neste trabalho uma referência à formação de uma camada escura depois da eletroredução do  $\text{CO}_2$ . Cogitou-se que esta mudança na superfície tenha sido causada pela dissolução e redeposição do zinco no eletrodo.

Ou seja, diante dos resultados dos trabalhos examinados, compreende-se o motivo da descontinuidade da investigação do zinco como eletrocatalisador para redução de  $\text{CO}_2$ , pois ele sempre apresentou um comportamento bastante complexo, com baixa reprodutibilidade da reação.

### 4.3.5 Eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre (EDG/CuO)

Neste item serão apresentados os experimentos realizados com os eletrodos laminados catalisados com óxido de cobre nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C e densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>, nas condições experimentais já detalhadas.

Os ensaios potenciométricos para a condição de 20 °C estão representados na Figura 4.37.

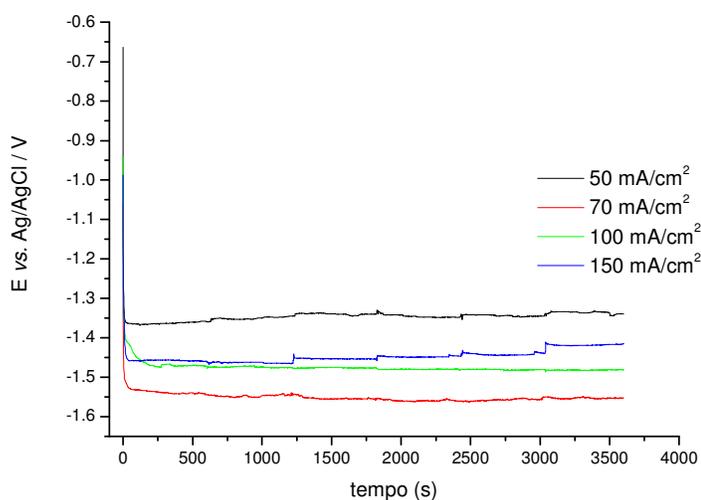


Figura 4.37: Ensaios potenciométricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre a 20 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Estas potenciométricas apresentaram um comportamento diferente do que vinha sendo observado até então, pois o aumento da densidade de corrente catódica não significou um aumento gradativo do valor do potencial. Isto também foi observado nas temperaturas de 40 e 60 °C.

Nas Figuras 4.38 e 4.39, constam as gerações de, respectivamente, ácido fórmico, metanol e etanol nos experimentos realizados a 20 °C.

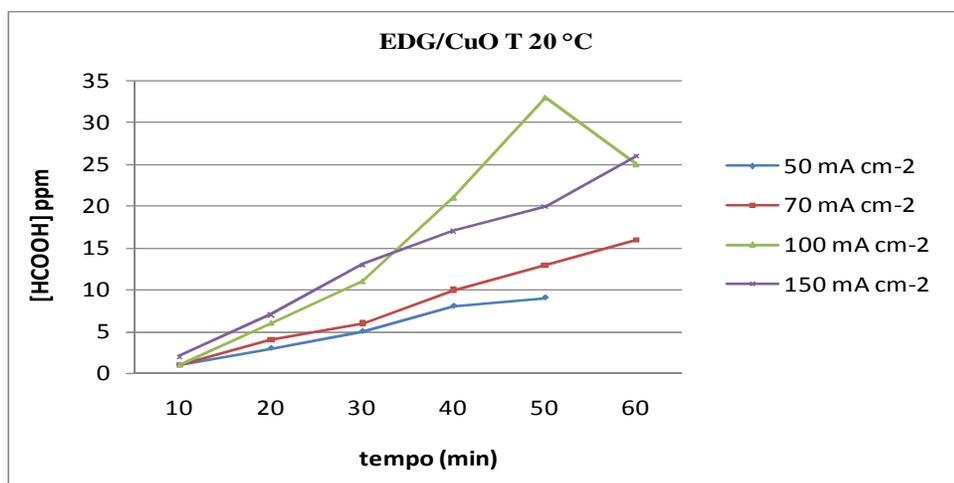


Figura 4.38: Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre na temperatura de 20 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

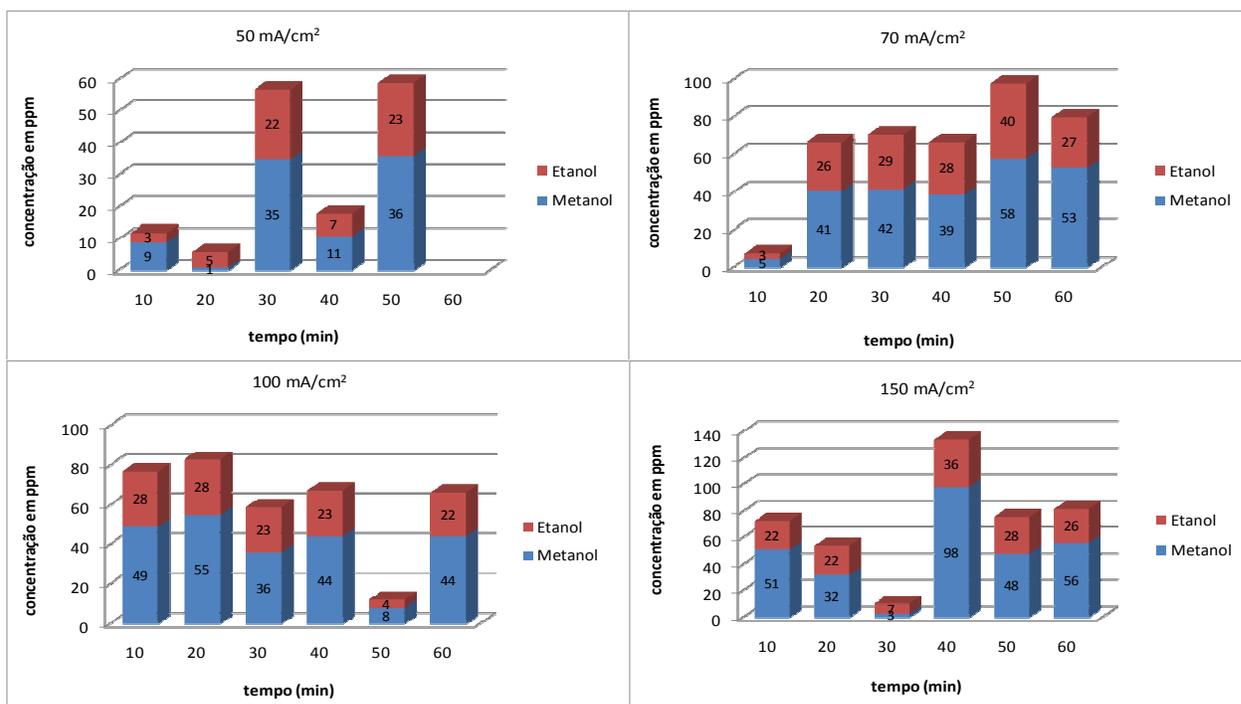


Figura 4.39: Concentrações de metanol e etanol (ppm) obtidas com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre na temperatura de 20 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Nota-se que, em relação aos eletrodos catalisados com cobre ou zinco, o eletrodo catalisado com óxido de cobre apresentou uma significativa diminuição da quantidade de ácido fórmico gerada, entretanto, houve uma produção mais expressiva de metanol e etanol, o que foi um resultado importante para este projeto. Na temperatura de 20 °C, a concentração máxima de ácido fórmico gerada foi de 25 ppm (significando uma eficiência máxima de 1%), ante os 658 ppm gerados com o eletrodo catalisado com cobre e os 3450 ppm gerados com o eletrodo catalisado com zinco. Entretanto, estes dois últimos eletrodos catalisados não geraram álcool.

Percebe-se na Figura 4.38 que a concentração do ácido fórmico aumentou linearmente com o tempo para todas as densidades de corrente catódica.

Já as concentrações de metanol e etanol da Figura 4.39 apresentaram comportamentos bastante irregulares, cujas hipóteses serão discutidas a seguir, com diminuições e acréscimos a cada amostragem. As gerações máximas alcançadas foram de 98 ppm de metanol e 40 ppm de etanol.

Na Figura 4.40, são apresentadas as eficiências de corrente dos produtos metanol, etanol e ácido fórmico nos experimentos a 20 °C.

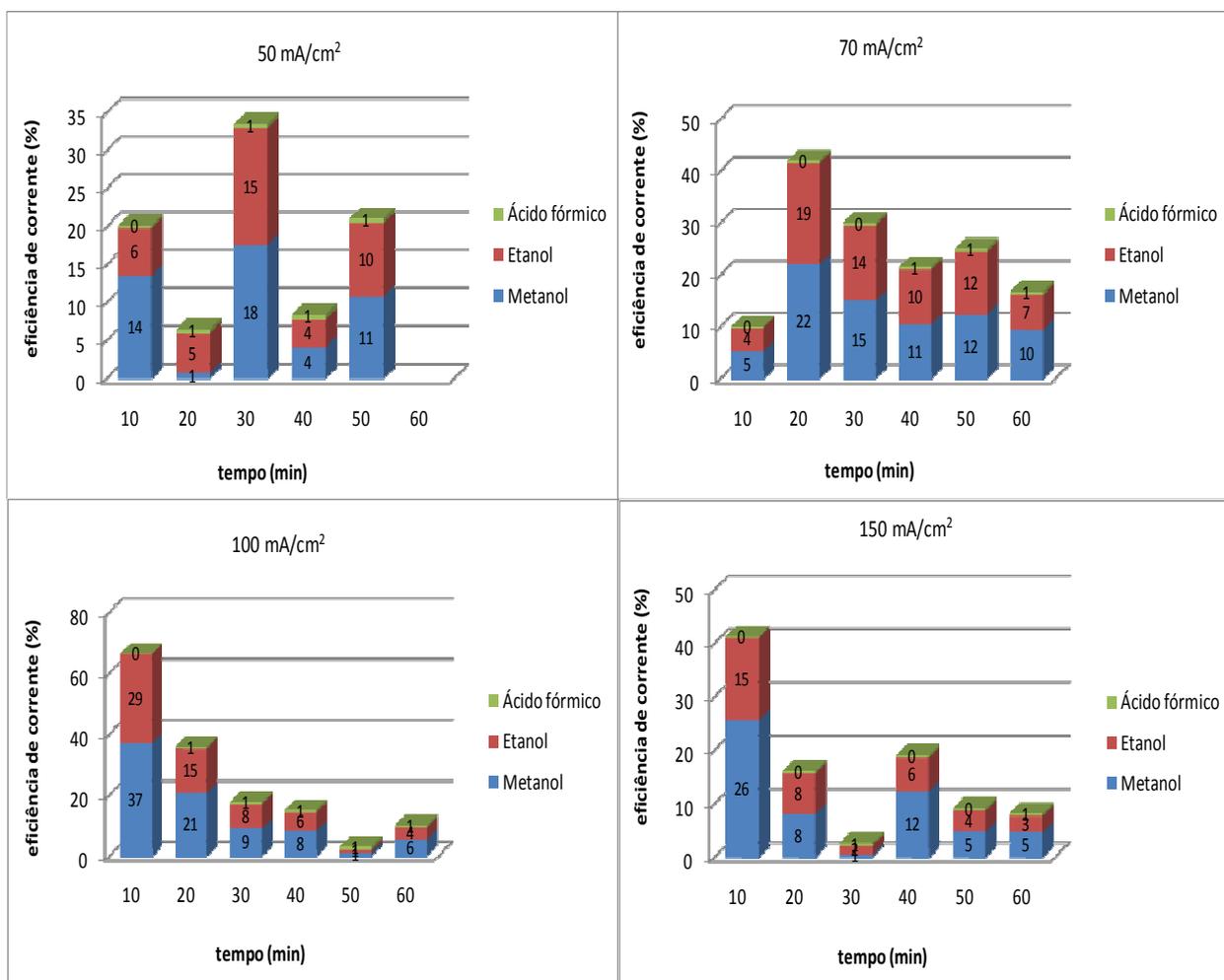


Figura 4.40: Valores de eficiência de corrente, em %, para metanol, etanol e ácido fórmico obtidos nos experimentos a 20 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

As eficiências de corrente observadas para o metanol e o etanol tiveram um comportamento bastante diferente do ácido fórmico. Para os alcoóis, com poucas exceções, a eficiência diminuiu consideravelmente com o decorrer da reação. Este decaimento da eficiência faradaica é comumente relatado e é um dos principais problemas na eletroredução do CO<sub>2</sub>, conforme já detalhado no item 2.2.7. Ele pode ser atribuído à oxidação dos produtos gerados de volta a CO<sub>2</sub> e/ou à desativação do catalisador por deposição de algum intermediário da reação. Entretanto, a maior contribuição deve ser a desativação do catalisador, pois este decaimento também é observado nos trabalhos que utilizam célula eletroquímica separada.

Como neste projeto se trabalhou com célula eletroquímica de um ambiente, ou seja, sem a separação dos ambientes anódico e catódico, é plausível que parte do decaimento da eficiência tenha sido devido à oxidação dos produtos, metanol e etanol, a  $\text{CO}_2$ . O que se poderia sugerir também seria o decaimento da eficiência provocado pelo recobrimento da superfície eletródica por carbono, conforme a Equação 2.24, que é uma das formas de desativação mais aceitas pelos pesquisadores. Esta desativação inutilizaria os sítios do  $\text{CO}_{\text{ads}}$  necessários para as gerações tanto do metanol como do etanol, conforme Equações 2.15 e 2.20. Assim, seriam formados cada vez menos produtos dependentes do CO como intermediário, e parte da quantidade já formada entraria na região anódica da célula e seria oxidada a  $\text{CO}_2$ . Esta seria uma hipótese para se tentar justificar a queda da eficiência faradaica para os alcoóis.



Os ensaios potenciométricos para a condição de  $40^\circ\text{C}$  estão representados na Figura 4.41.

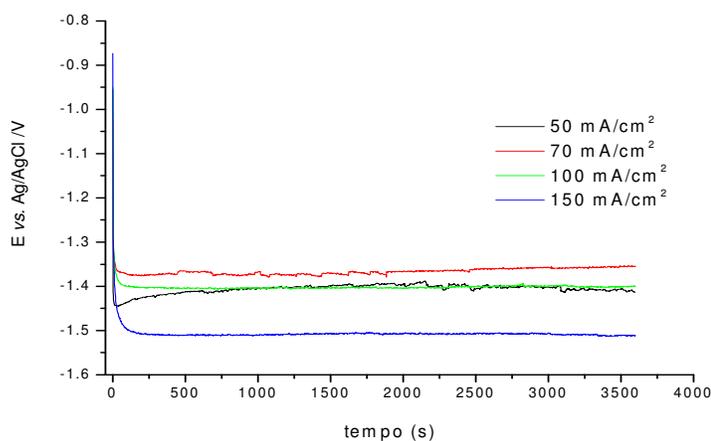


Figura 4.41: Ensaio potenciométrico do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre a  $40^\circ\text{C}$  nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e  $150\text{ mA cm}^{-2}$ . Eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento,  $1\text{ L min}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ . Ativação:  $-5\text{ mA cm}^{-2}$  por 1 h.

Verifica-se que, com exceção da densidade de corrente catódica  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , o potencial ficou gradativamente mais negativo com o aumento da densidade de corrente catódica.

Na temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , não foi observada a geração de ácido fórmico em nenhuma densidade de corrente catódica testada.

Na Figura 4.42 estão representadas as gerações de metanol e etanol durante os experimentos realizados a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

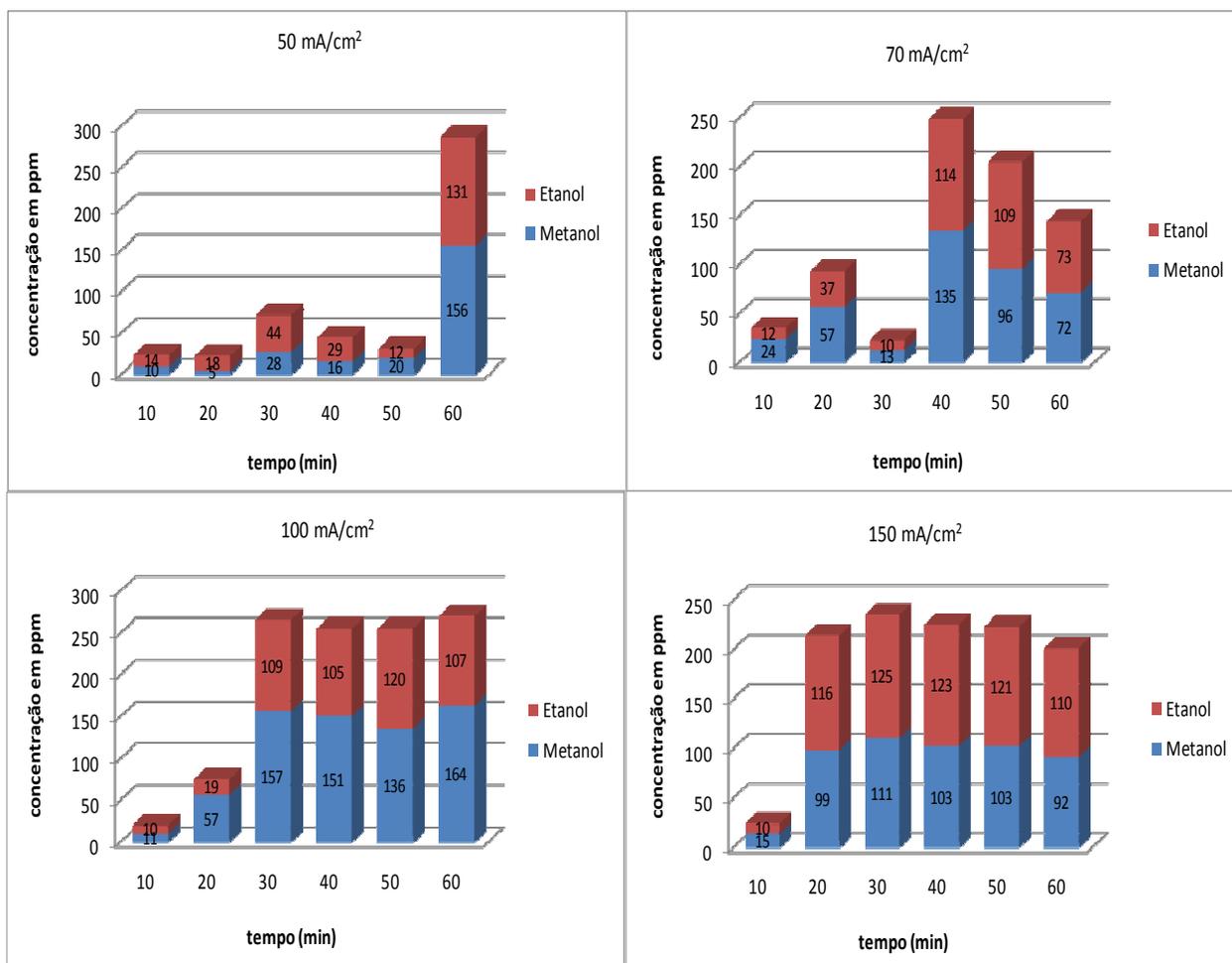


Figura 4.42: Concentrações de metanol e etanol (ppm) obtidas nos experimentos a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ . Eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento,  $1 \text{ L min}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ . Ativação:  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  por 1 h.

Na Figura 4.43 estão representadas as eficiências faradaicas das gerações de metanol e etanol durante os experimentos realizados a 40 °C.

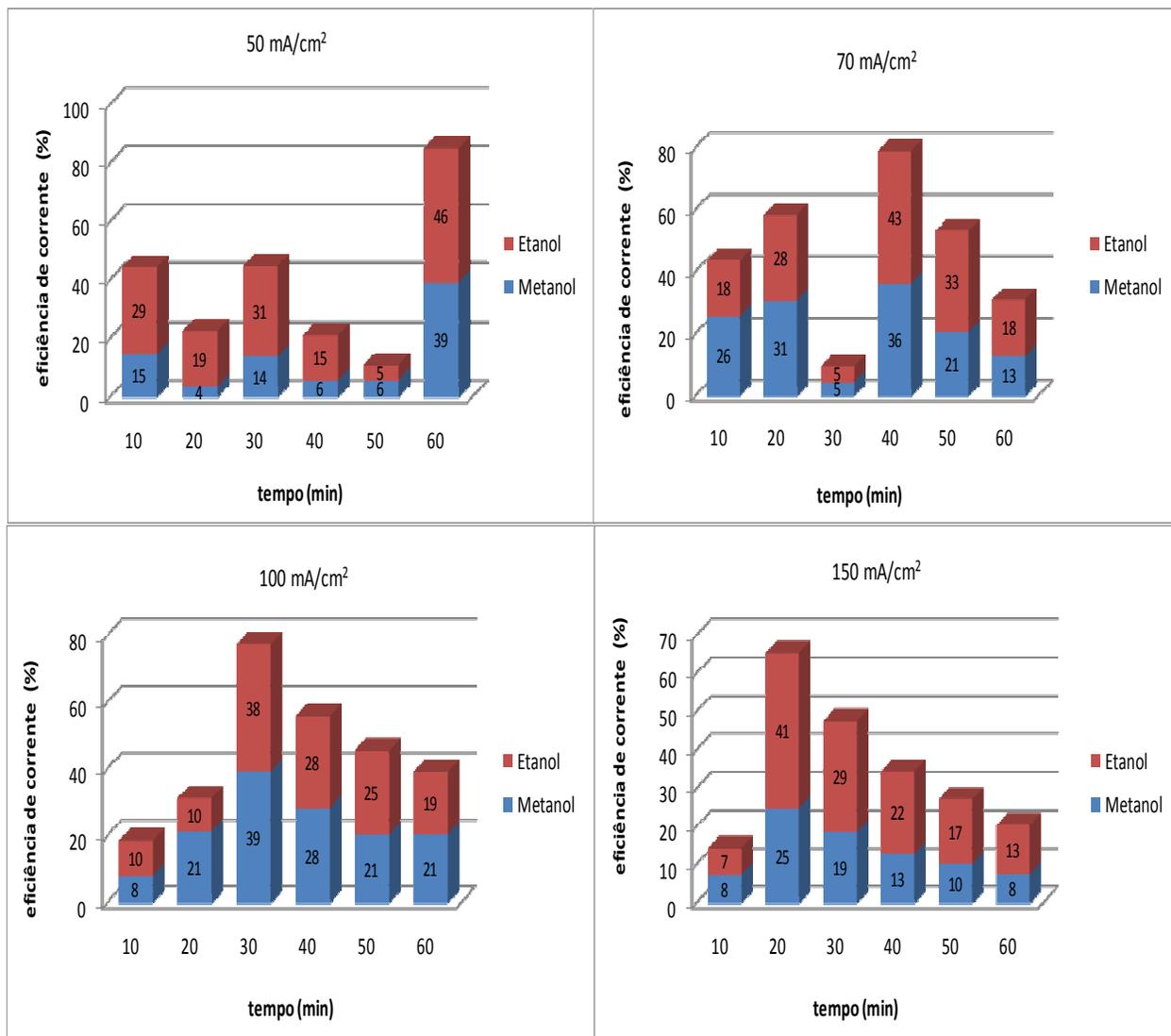


Figura 4.43: Valores de eficiência de corrente, em %, para metanol e etanol obtidos nos experimentos a 40 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

O aumento da temperatura de 20 para 40 °C nitidamente favoreceu a seletividade para etanol, entretanto, continuou a se constatar a queda da eficiência de corrente ao longo da reação.

A eficiência para metanol não foi significativamente melhorada com o aumento da temperatura. A eficiência máxima alcançada foi de 39%, ante os 37% obtidos a 20 °C.

Os ensaios potenciométricos para a condição de 60 °C estão representados na Figura 4.44.

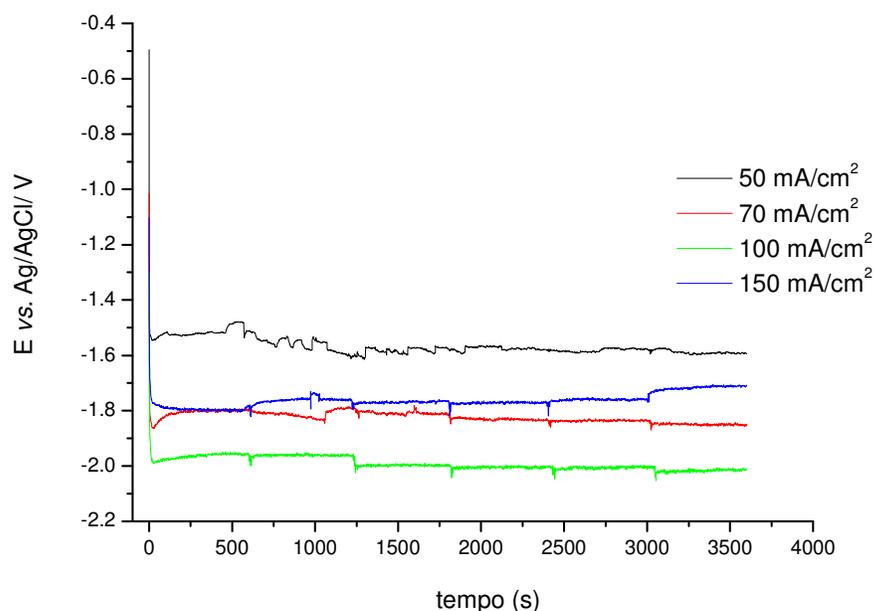


Figura 4.44: Ensaios potenciométricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre a 60 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Nota-se que na temperatura de 60 °C, os potenciais foram bem mais negativos do que os das demais temperaturas.

Foi observada uma ínfima geração de ácido fórmico, cuja concentração máxima foi de 8 ppm, representando uma eficiência de corrente de 1%, por isso não serão apresentados gráficos.

Na Figura 4.45, estão ilustradas as concentrações de metanol e etanol obtidas nos ensaios a 60 °C.

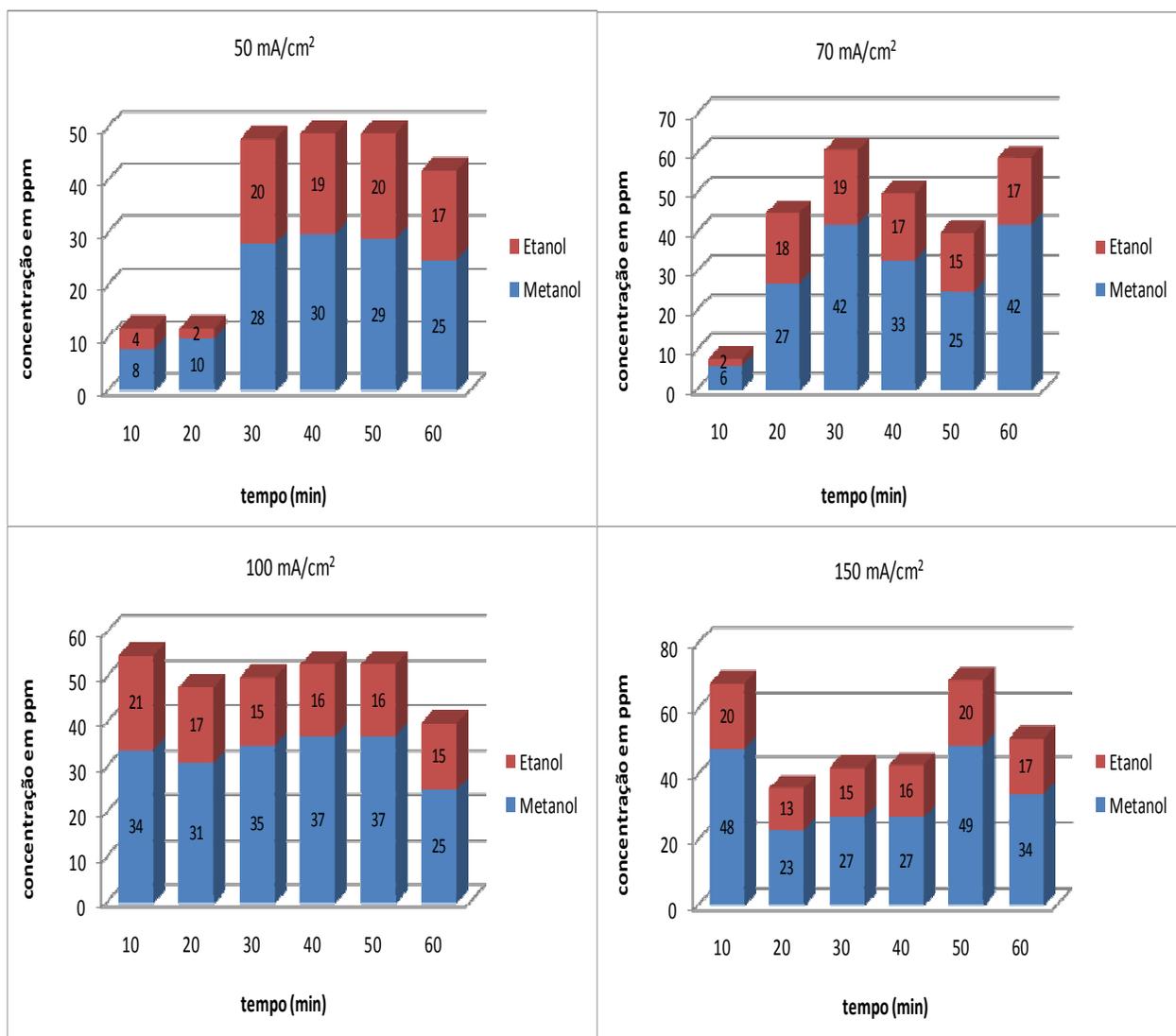


Figura 4.45: Concentrações de metanol e etanol (ppm) obtidas nos experimentos a 60 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Na Figura 4.46, estão ilustradas as eficiências de corrente do metanol e etanol obtidas nos ensaios a 60 °C.

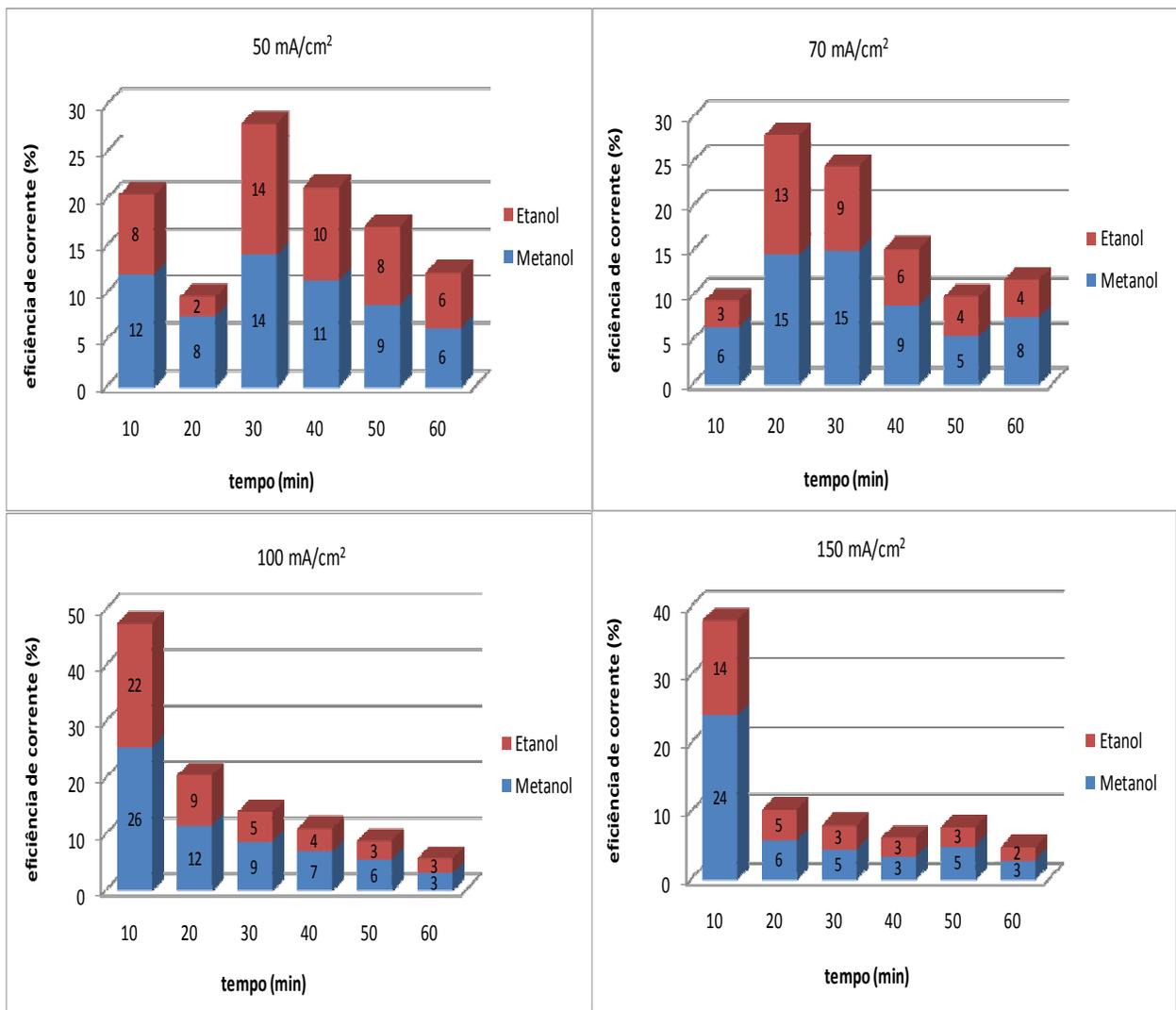


Figura 4.46: Valores de eficiência de corrente, em %, para metanol e etanol obtidos nos experimentos a 60 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de cobre nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Na temperatura de 60 °C houve uma expressiva diminuição das eficiências de geração dos alcoóis, especialmente etanol, possivelmente devido aos potenciais mais negativos alcançados nesta temperatura, conforme Figura 4.44, favorecendo então a reação de desprendimento de H<sub>2</sub> e não a de redução do CO<sub>2</sub>.

Percebe-se que para o eletrodo catalisado com óxido de cobre, o aumento da temperatura teve um efeito favorável nos produtos até a temperatura de 40 °C, e depois disso, o efeito passou a ser negativo.

Um recente relato da utilização de eletrodo catalisado com óxido de cobre foi o trabalho de Chang et al. (2009). Durante os primeiros 60 minutos do ensaio potenciostático, eles verificaram uma perda de corrente que foi atribuída ao desprendimento de algumas partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  do eletrodo. Além disso, eles relataram a geração de metanol como produto predominante da reação. Porém, não foi apresentada a quantidade gerada nem a eficiência alcançada.

Ikeda et al. (1999) utilizaram EDG laminado e catalisado com  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  na razão 3:7 (mol) e relataram etanol como o produto principal da reação, pequenas quantidades de CO e ácido fórmico e uma quantidade considerável de hidrogênio. A máxima eficiência faradaica alcançada para o etanol foi de 16,7%, que foi bastante inferior ao valor máximo alcançado de etanol nesta tese, que foi de 29% na temperatura de 20 °C e de 46 % na temperatura de 40 °C.

No trabalho dos autores Yano et al. (2007), houve a utilização da eletrólise no modo pulsado com eletrodo de cobre e foi verificada a formação de óxido de cobre devido aos pulsos anódicos aplicados. Com isso, houve uma alteração da seletividade do material, privilegiando a geração de metano e etileno. Verificou-se também uma importante amenização do problema da queda da eficiência faradaica do sistema. Entre os outros produtos formados estão etanol 5,7%, propanol 3,0%, CO 1,3% e ácido fórmico 9,4% de eficiência de corrente. Comparando estes resultados com os obtidos na tese, verifica-se uma diferença importante na geração dos produtos, pois nos dados da tese a eficiência máxima de etanol produzida foi de 29% e 1% de ácido fórmico, considerando a temperatura de 20 °C.

### 4.3.6 Eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco (EDG/ZnO)

Neste item serão apresentados os experimentos realizados com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C, nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>, mantendo as condições experimentais já detalhadas.

Os ensaios potenciométricos para a condição de 20 °C estão representados na Figura 4.47.

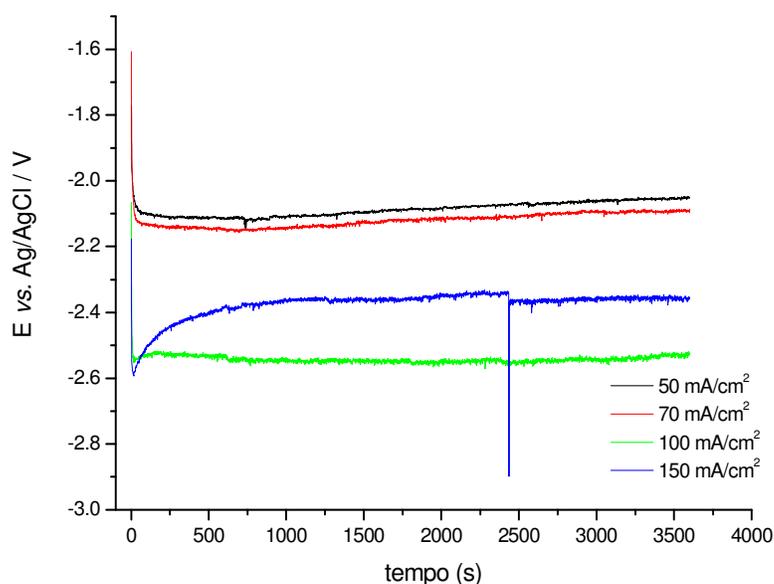


Figura 4.47: Ensaios potenciométricos do eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco a 20 °C nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Pelo gráfico acima, constata-se que o potencial permanece razoavelmente constante com o decorrer da reação e fica mais negativo à medida que a densidade de corrente catódica aumenta, com exceção de 150 mA cm<sup>-2</sup>.

Na Figura 4.48, consta a geração de ácido fórmico nas diferentes densidades de corrente catódica avaliadas, com a temperatura controlada em 20 °C.

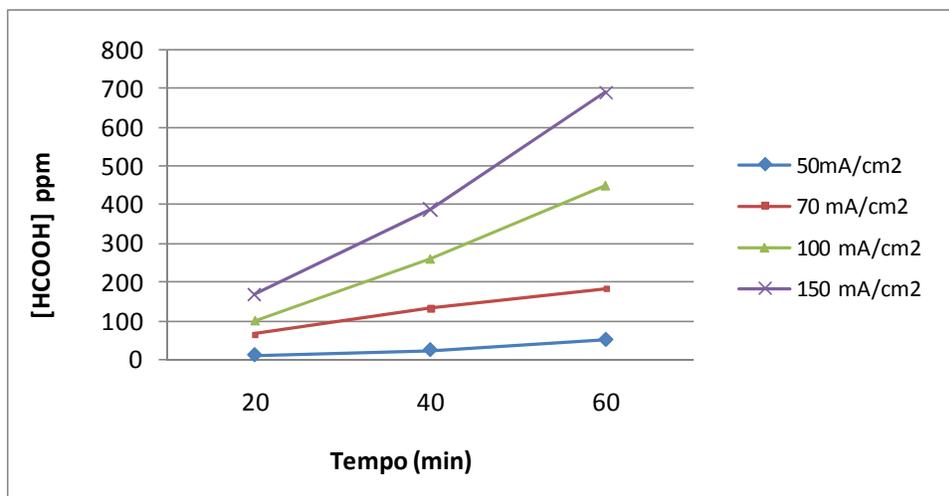


Figura 4.48: Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas nos experimentos a 20 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

A geração de ácido fórmico apresentou comportamento de aumento progressivo com o tempo e com a densidade de corrente catódica. A diferença é que com o EDG/ZnO foi gerado menos ácido fórmico do que com EDG/Zn, pois o catalisador ZnO foi mais seletivo para a geração dos alcoóis metanol e etanol, o que foi um resultado bastante relevante, pois até agora isto tem sido pouquíssimo relatado na literatura. O ácido fórmico atingiu uma concentração máxima de formação de 700 ppm na condição de -150 mA cm<sup>-2</sup> e 60 minutos de reação, significando uma eficiência de corrente de 13%.

Na Figura 4.49, estão representados as concentrações geradas do metanol e do etanol nas diferentes densidades de corrente catódica a 20°C.

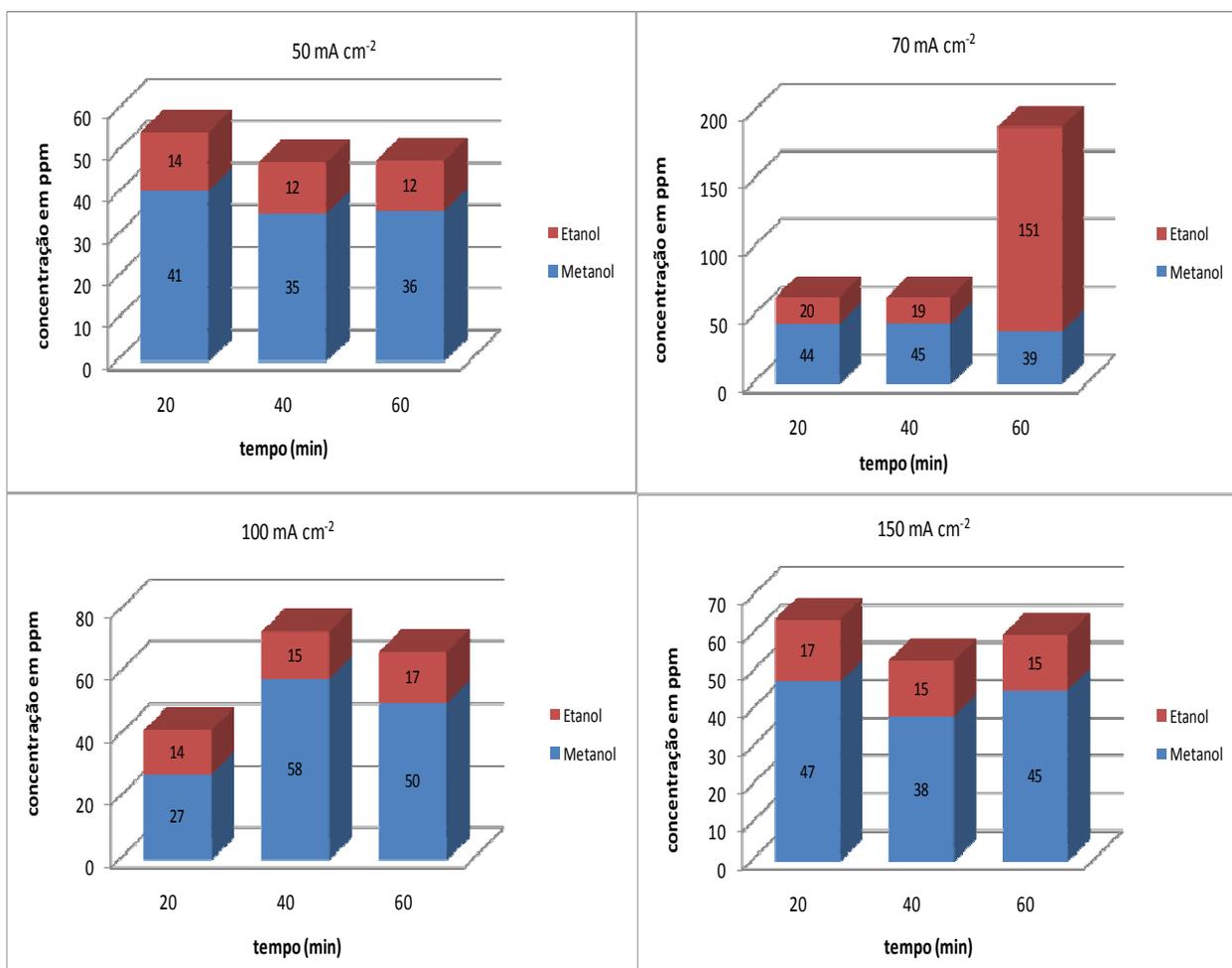


Figura 4.49: Concentrações de metanol e etanol (ppm) obtidas nos experimentos a 20 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

As gerações de metanol e etanol apresentaram um comportamento bastante irregular, variando significativamente com a densidade de corrente catódica aplicada no sistema. Por exemplo, a 50 mA cm<sup>-2</sup>, tanto a concentração de metanol como a de etanol tiveram inicialmente um discreto decaimento e em seguida, se mantiveram constante com o decorrer da reação, apresentado gerações máximas de 41 ppm de metanol e 14 ppm de etanol. Na densidade de corrente catódica 70 mA cm<sup>-2</sup>, o metanol apresentou uma concentração praticamente constante ao longo da reação, com uma ligeira queda no final. E o etanol teve um comportamento praticamente estável nos primeiros 40 minutos e posteriormente um aumento súbito, chegando a

151 ppm. Em  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , a geração de metanol teve um comportamento parabólico de concavidade negativa, com valor máximo produzido de 58 ppm. Já o etanol teve um comportamento de poucas variações, com discretos aumentos e diminuições na sua concentração ao longo da reação. Em  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ , a produção de metanol diminuiu e depois voltou a aumentar, atingindo 45 ppm ao final da reação. A concentração de etanol se manteve praticamente constante com o decorrer da reação.

Na Figura 4.50 constam as eficiências de corrente dos produtos obtidos para os eletrodos catalisados com óxido de zinco a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ .

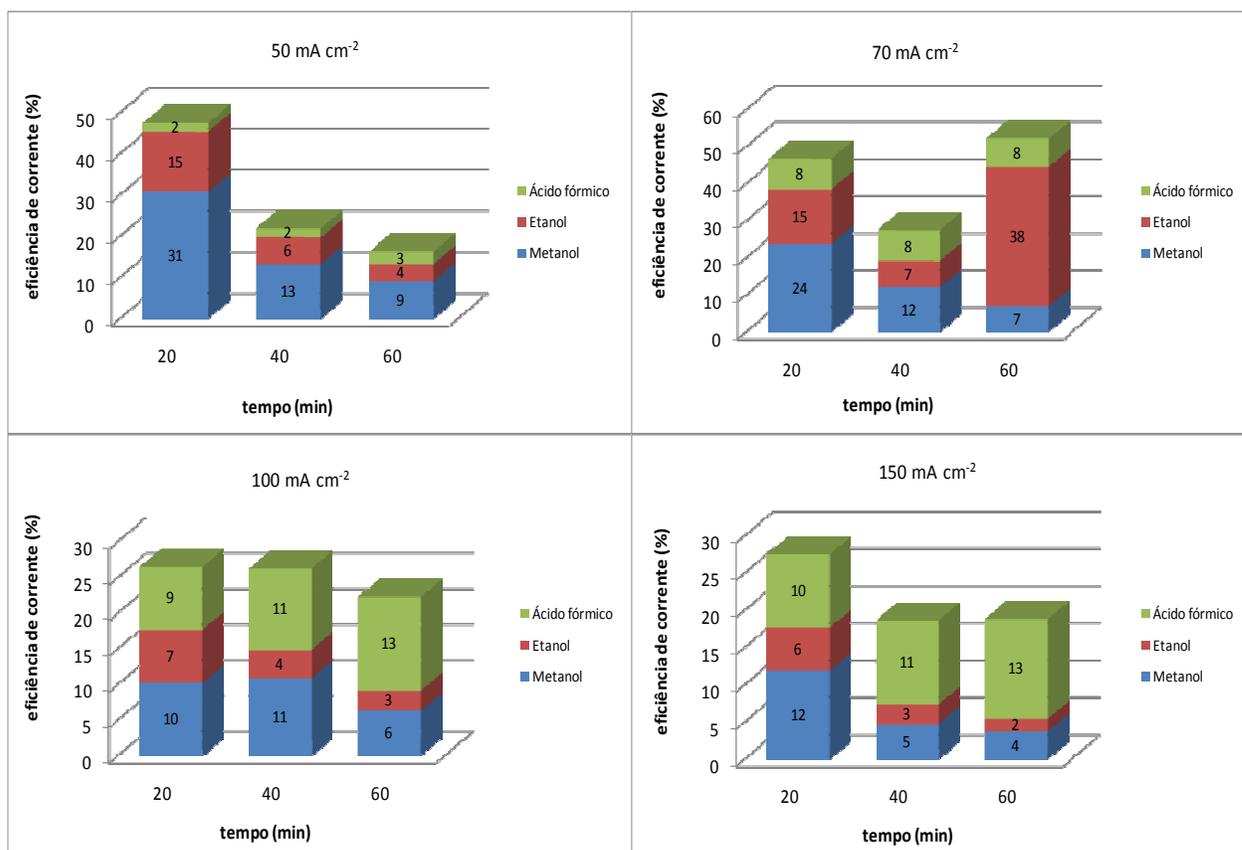


Figura 4.50: Eficiências de corrente para metanol, etanol e ácido fórmico obtidas nos experimentos a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ . Eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento,  $1 \text{ L min}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ . Ativação:  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  por 1 h.

Percebe-se para o ácido fórmico uma eficiência de corrente praticamente constante ao longo de cada densidade de corrente catódica testada, com algumas situações de discretos aumentos. Notou-se um aumento da sua eficiência de geração para a densidade de corrente de até  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Acima disto, houve uma manutenção do valor obtido.

Comparando estes resultados com os do eletrodo catalisado com óxido de cobre a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , verifica-se que com o EDG/ZnO houve uma maior seletividade para ácido fórmico. A comparação criteriosa dos alcoóis fica comprometida pelo fato de com o EDG/ZnO  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  terem sido feitas amostragens a cada 20 minutos e com o EDG/CuO, a cada 10 minutos. Isto, aliado à irregularidade nos valores das eficiências, dificulta a avaliação.

Na densidade de corrente catódica  $50 \text{ mA/cm}^2$ , a eficiência máxima de etanol, 15%, foi a mesma para EDG/CuO e EDG/ZnO a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . A eficiência do metanol foi maior para EDG/ZnO, atingindo 31%. Em  $70 \text{ mA/cm}^2$ , a eficiência máxima do metanol foi praticamente a mesma para os dois eletrodos e a do etanol foi significativamente maior para EDG/ZnO. Em  $100 \text{ mA/cm}^2$ , tanto metanol como etanol foram produzidos com maior eficiência no EDG/ZnO. Em  $150 \text{ mA/cm}^2$ , a do etanol foi a mesma para os dois eletrodos e a do metanol foi um pouco maior para EDG/ZnO.

Ou seja, o eletrodo catalisado com óxido de zinco em geral apresentou melhores resultados do que o EDG/CuO.

Na Figura 4.51, estão representadas as potenciometrias dos eletrodos laminados catalisados com óxido de zinco e avaliados a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  nas diferentes densidades de corrente catódica.

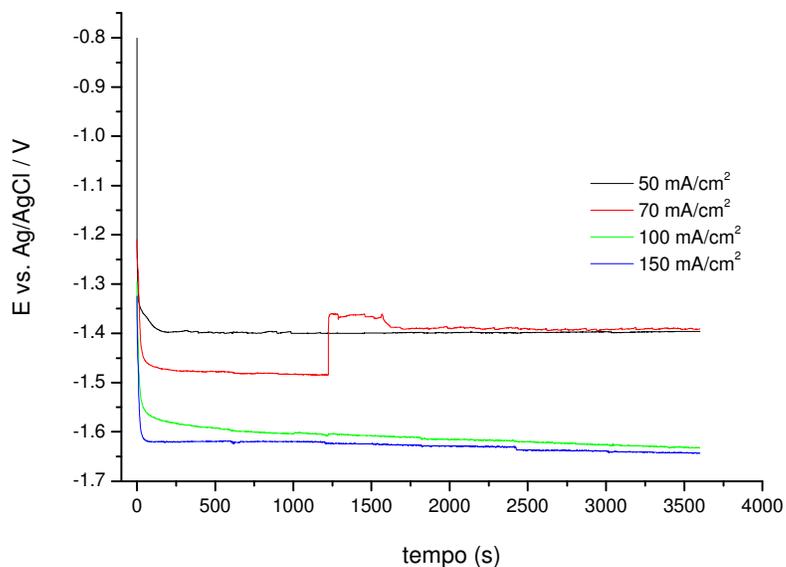


Figura 4.51: Ensaio potenciométrico a 40 °C dos eletrodos laminados catalisados com óxido de zinco nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Nos experimentos a 40 °C também se constata que o potencial permanece constante com o decorrer da reação e fica mais negativo à medida que a densidade de corrente catódica aumenta, com exceção de 70 mA cm<sup>-2</sup>.

Os resultados da geração de ácido fórmico com os experimentos a 40 °C em várias densidades de corrente catódica estão na Figura 4.52.

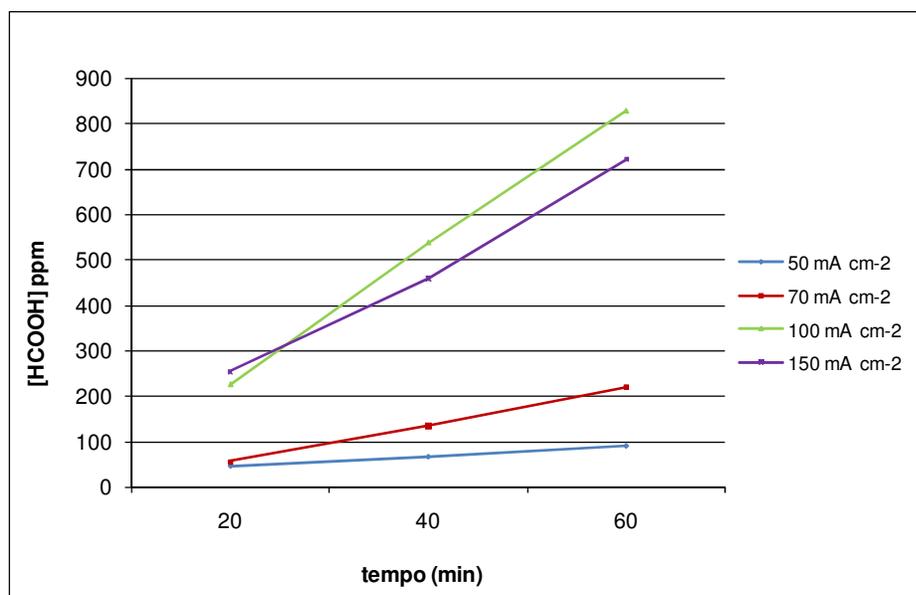


Figura 4.52: Concentrações de ácido fórmico (ppm) obtidas nos experimentos a 40 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

A geração de ácido fórmico continuou apresentando uma tendência de aumento progressivo com o tempo e o aumento da densidade de corrente catódica até o valor de 100 mA cm<sup>-2</sup>. Acima disso, percebeu-se uma diminuição da geração de ácido fórmico, possivelmente pelo fato do potencial do eletrodo ter ficado muito negativo, conforme Figura 4.51, havendo uma maior competição entre as reações de redução do CO<sub>2</sub> e desprendimento de H<sub>2</sub>, prevalecendo esta última. Com o eletrodo catalisado com óxido de zinco a 40 °C foi gerado um pouco mais de ácido fórmico do que a 20 °C.

As concentrações de metanol e etanol geradas nos experimentos a 40 °C estão na Figura 4.53.

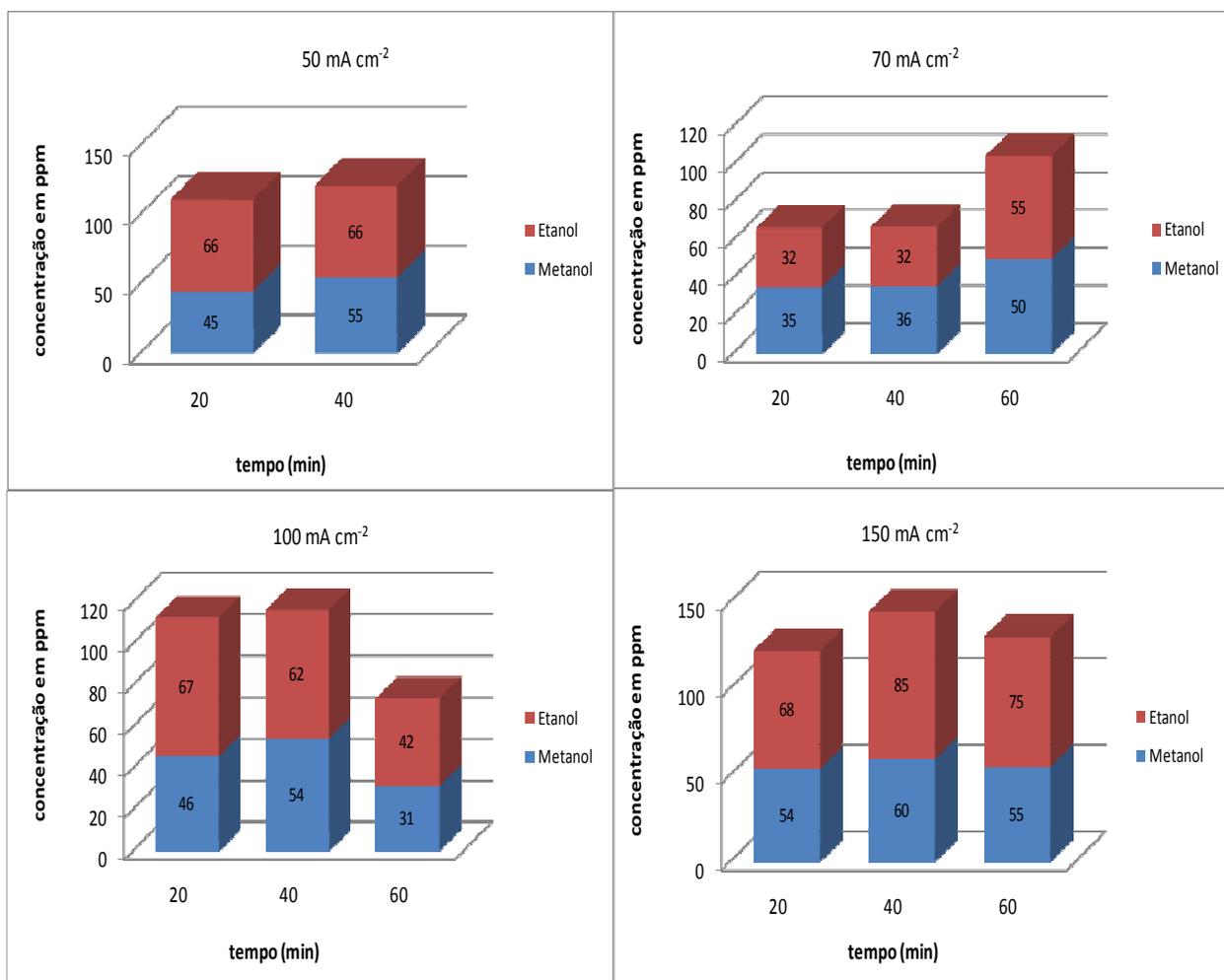


Figura 4.53: Concentrações de metanol e etanol (ppm) obtidas nos experimentos a 40 °C com o eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

As eficiências de corrente obtidas para metanol, etanol e ácido fórmico nos experimentos a 40 °C estão na Figura 4.54.

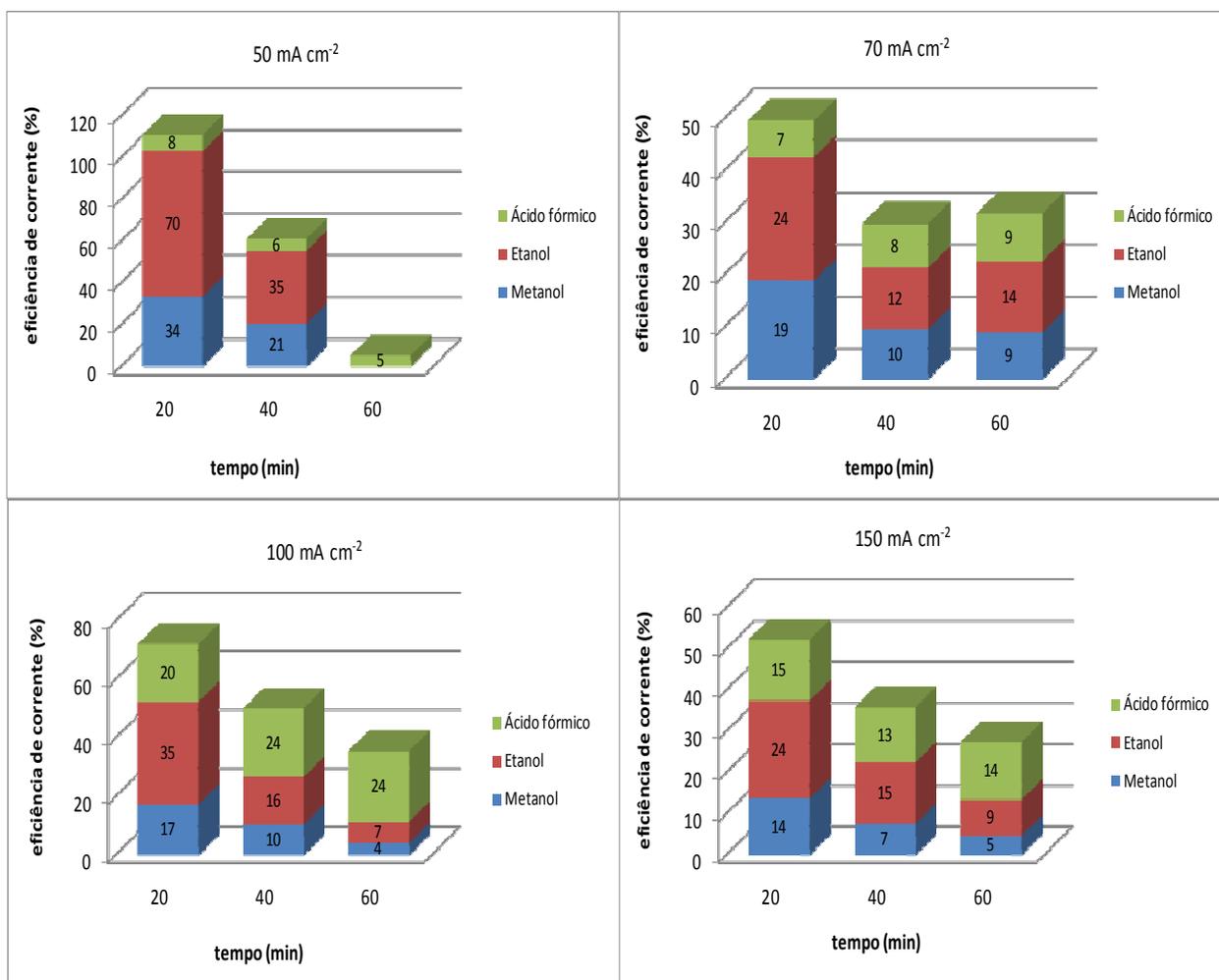


Figura 4.54: Eficiências de corrente do metanol, etanol e ácido fórmico obtidas nos experimentos a 40 °C com eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

A eficiência de corrente na geração de metanol teve um ligeiro aumento com o acréscimo da temperatura, assim como a do ácido fórmico. O etanol apresentou uma importante diferença, chegando a 70% de eficiência de corrente no tempo 20 minutos e densidade de corrente catódica de 50 mA cm<sup>-2</sup>. Aqui também foi constatada a diminuição progressiva das concentrações dos alcoóis com o decorrer da reação e o aumento da densidade de corrente catódica.

Ao contrário do constatado no eletrodo catalisado com óxido de cobre a 40 °C, no catalisado com óxido de zinco houve a geração de ácido fórmico e ela aumentou com o acréscimo da temperatura de 20 para 40 °C.

As gerações de metanol e etanol nos experimentos a 40 °C nos dois eletrodos variaram com a densidade de corrente catódica. Por exemplo, em 50 mA/cm<sup>2</sup> o EDG/ZnO foi mais seletivo para etanol e o EDG/CuO para metanol. Nas demais densidades de corrente catódica, o eletrodo catalisado com óxido de cobre teve maior seletividade para metanol e etanol, porém estes valores foram inferiores aos obtidos em 50 mA cm<sup>-2</sup>.

Os ensaios potenciométricos na temperatura 60 °C constam na Figura 4.55.

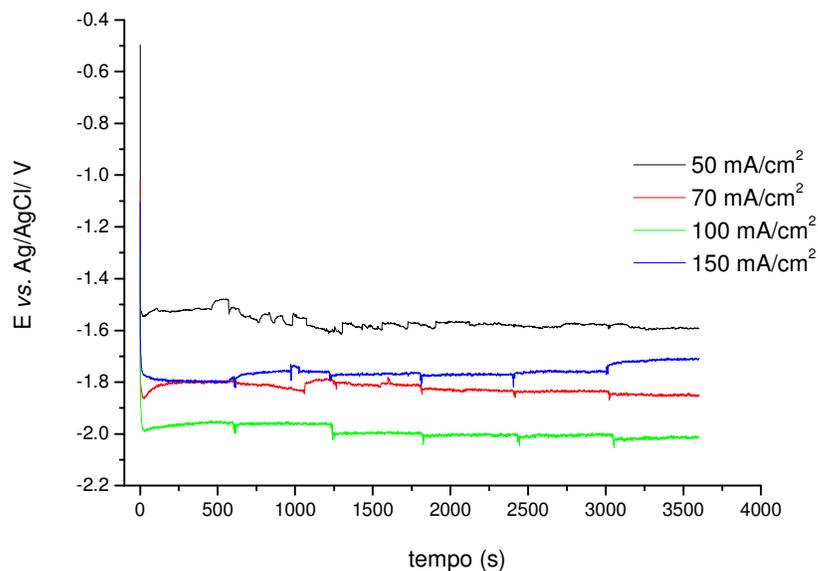


Figura 4.55: Ensaios potenciométricos a 60 °C do eletrodo laminado catalisado com óxido de zinco nas densidades de corrente catódica 50, 70, 100 e 150 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (pH 10,8), 1 h de experimento, 1 L min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>. Ativação: -5 mA cm<sup>-2</sup> por 1 h.

Assim como nas outras temperaturas avaliadas, a 60 °C o potencial permanece razoavelmente constante e segue ficando cada vez mais negativo à medida que a densidade de corrente catódica aplicada aumenta, exceto para 150 mA cm<sup>-2</sup>.

Nos ensaios realizados a 60 °C, não houve geração de ácido fórmico e as gerações de metanol e etanol não superaram 2 ppm cada, por isso, não serão apresentados gráficos.

Estes dados foram opostos aos obtidos com EDG/CuO a 60 °C, nos quais foram constatadas as gerações de metanol e etanol. Ou seja, o aumento da temperatura de 20 para 40 °C no EDG/ZnO proporcionou um aumento da seletividade do produto, especialmente para o etanol. Porém, o aumento de 40 para 60 °C teve efeito oposto, pois nenhum dos produtos estudados foi gerado. Disto, pode-se concluir que para o eletrodo catalisado com óxido de zinco, o aumento da temperatura tem forte efeito (positivo ou negativo) na distribuição dos produtos, possivelmente pela influência na estabilidade dos intermediários e/ou na energia de adsorção deles à superfície eletródica.

Há pouquíssimos estudos na literatura utilizando o óxido de zinco para a eletroredução do CO<sub>2</sub>; porém, um dos trabalhos encontrados foi o de IKEDA et al. (1993), no qual testaram várias proporções de CuO/ZnO e composições de eletrólitos. Foi constatado que na composição CuO:ZnO 3:7 e eletrólito KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, houve alta seletividade para a geração de etanol. A eficiência faradaica foi de apenas 17%, que representou 89% da eficiência de redução do CO<sub>2</sub>. Também foi avaliado o efeito da densidade de corrente catódica na eficiência faradaica dos produtos. Nos valores superiores a 0,5 mA cm<sup>-2</sup>, a eficiência de todos eles diminuiu (inclusive a do H<sub>2</sub>), o que foi atribuído à redução do eletrodo. Por isso, foi mencionado no artigo que, para impedir isto e aumentar a eficiência da redução do CO<sub>2</sub>, o experimento deveria ser realizado no potencial mais positivo possível, mas suficientemente negativo para reduzir o CO<sub>2</sub>. Esta recomendação procede também para os dados de metanol e etanol desta tese, pois se constatou que o aumento da densidade de corrente catódica significou uma diminuição da eficiência de geração destes produtos.

Este mesmo grupo de pesquisa publicou em IKEDA et al. (2000) um estudo avaliando ZnO em diferentes eletrólitos para a eletroredução do CO<sub>2</sub>. Os únicos produtos detectados foram CO e

H<sub>2</sub>, com eficiências máximas alcançadas de 70% CO em KHCO<sub>3</sub> e 60% CO em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Também foi constatado neste artigo que a eficiência faradaica não atingiu 100%, mesmo com apenas 2 produtos detectados. Por isso, foram realizadas algumas análises de DRX antes e depois das eletrólises e constatou-se a diminuição dos picos característicos do ZnO e o surgimento dos picos do Zn, ou seja, o eletrodo foi reduzido durante as eletrólises, mas não foi verificada nenhuma alteração de seletividade.

Os resultados obtidos nestes dois artigos apresentados foram substancialmente diferentes, pois em um deles foi avaliado somente o ZnO e no outro, diferentes composições de CuO/ZnO, daí então as diferentes seletividades das reações. Mas duas convergências foram que, em ambas as situações, os óxidos foram reduzidos durante as eletrólises e a outra é que, no trabalho de IKEDA et al. (1993), o eletrodo cuja composição de óxido de zinco foi maior, também apresentou a maior geração de CO.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A utilização do planejamento experimental foi importante para a otimização da permeabilidade do eletrodo. As variáveis estudadas foram o percentual de PTFE no eletrodo (18%) e a pressão e compactação do eletrodo (128,8 kgf/cm<sup>2</sup>).

Os catalisadores cobre e zinco apresentaram tamanho de partícula ao redor de 30 nm, embora tenha havido dificuldade de caracterização do zinco.

O eletrodo catalisado com cobre apresentou baixa produção para ácido fórmico para qualquer temperatura. Na temperatura de 20 °C, a eficiência máxima de geração foi de 25%. A 40 °C foi de 20%, e a 60 °C não foi produzido ácido fórmico. Entretanto, houve a constatação da geração de outro composto ainda não identificado, cujas áreas dos picos cromatográficos foram bem superiores às do ácido fórmico. Com o aumento da temperatura, estas áreas foram diminuindo progressivamente até não serem observadas a 60 °C.

O eletrodo catalisado com zinco mostrou alta produção de ácido fórmico a 20 °C. Entretanto apresentou problemas de reprodutibilidade, de maneira que não foi possível avaliar o efeito da temperatura.

O eletrodo catalisado com óxido de cobre proporcionou, a 20 °C, a geração de metanol com eficiência máxima de 37%, etanol com 29% e ácido fórmico com 1%. A 40 °C não teve geração de ácido fórmico e as eficiências de metanol e etanol foram de, respectivamente, 39 e 46%. A 60 °C, continuou não gerando ácido fórmico e as eficiências para metanol e etanol diminuíram para 26 e 22%, respectivamente. Ou seja, o aumento da temperatura de 20 para 40 °C favoreceu somente a geração de etanol, e o aumento de 40 para 60 °C foi desfavorável para todos os compostos.

O eletrodo catalisado com óxido de zinco proporcionou, a 20 °C, gerações de metanol, etanol e ácido fórmico nas eficiências de, respectivamente 31, 38 e 13%. A 40 °C, as eficiências faradaicas do metanol, etanol e ácido fórmico foram de, respectivamente, 34, 70 e 24%. A 60 °C

não foi produzido ácido fórmico e as eficiências do metanol e etanol foram de 1% cada. Ou seja, para o eletrodo catalisado com óxido de zinco, só foi favorável o aumento da temperatura de 20 para 40 °C.

Como síntese geral, verifica-se que, se o objetivo for produzir ácido fórmico, recomenda-se trabalhar com eletrodo catalisado com zinco. Se o objetivo for produzir metanol, recomenda-se trabalhar a 40 °C com eletrodo catalisado com óxido de cobre. Se etanol for o objetivo principal, recomenda-se a condição de 40 °C e eletrodo catalisado com óxido de zinco.

As sugestões para os próximos trabalhos são:

- Trabalhar com tecidos de carbono ao invés de pigmento grafitico;
- Testar outras formas de obtenção do catalisador;
- Separar os ambientes anódico e catódico da célula eletroquímica;
- Trabalhar com eletrólise no modo pulsado para se tentar minimizar a queda de eficiência com o decorrer da reação.
- Trabalhar com eletrodo catalisado com estanho ao invés de zinco, para a geração de ácido fórmico.
- Analisar CO, H<sub>2</sub> e os hidrocarbonetos CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.
- Fazer eletrólise a 5 °C para se conhecer o efeito da diminuição da temperatura, em relação à ambiente, nos produtos analisados.

## Referências

AGUILO, A.; HORLENKO, T. Formic acid. In: **Encyclopedia of chemical processing and design** V.23 – Fluid flow, two-phase design to froth flotation. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1985, cap. , p.371-395.

ANGELO, C. **O aquecimento global**. São Paulo: Publifolha, 2008, 125p.

AYERS, W.M. An overview of electrochemical carbon dioxide reduction. In: **Carbon dioxide chemistry: environmental issues**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1994. cap.36, p.365-374.

AZUMA, M.; HASHIMOTO, K.; HIRAMOTO, M.; WATANABE, M.; SAKATA, T. Electrochemical reduction of carbon dioxide on various metal electrodes in low-temperature aqueous  $\text{KHCO}_3$  media. **Journal of Electrochemical Society**, v.137, n.6, p. 1772-1778, june 1990.

BAGOTSKY, V.S. Reactions at non consumable electrodes. In: BAGOTSKY, Vassiliev S. **Fundamentals of Electrochemistry**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006, cap.15, p.291-294.

BATISTA, E.A.; TEMPERINI, M.L.A. Spectroscopic evidences of the presence of hydrogenated species on the surface of copper during  $\text{CO}_2$  electroreduction at low cathodic potentials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.629, p.158-163, 2009.

BENSON, E.R.; KUBIAK, C.P.; SATHRUM, A.J.; SMIEJA, J.M. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of  $\text{CO}_2$  to liquid fuels. **Chemical Society Reviews**, v.38, p.89-99, 2009.

BRISARD, G. M.; CAMARGO, A. P. M.; NART, F. C.; IWASITA, T. On-line mass spectrometry investigation of the reduction of carbon dioxide in acid media on polycrystalline Pt. **Electrochemistry Communications**, v.3, p.603-607, 2001.

BURNSIDE, S.; WINKEL, S.; BROOKS, K.; SHKLOVER, V.; GRÄTZEL, M.; HINSCH, A.; KINDERMAN, R.; BRADBURY, C.; HAGFELDT, A.; PETTERSSON, H. Deposition and characterization of screen-printed porous multi-layer thick film structures from semiconducting and conducting nanomaterials for use in photovoltaic devices. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.11, p.355-362, 2000.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis: role and challenges for a sustainable energy. **Topics in Catalysis**, v.52, p.948-961, 2009.

CENTI, G.; PERATHONER, S.; RAK, Z. S. Gas-phase electrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to fuels over gas diffusion membrane containing Pt or Pd nanoclusters. **Science and Technology in Catalysis**, p.283-286, 2002.

CENTI, G.; PERATHONER, S.; WINÉ, G.; GANGERI, M. Electrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to long carbon-chain hydrocarbons. **Green Chemistry**, v.9, p.671-678, 2007.

CHANG, T-Y; LIANG, R.-M.; WU, P.-W.; CHEN, J.-Y.; HSIEH, Y.-C. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by Cu<sub>2</sub>O-catalysed carbon clothes. **Materials Letters**, v.63, p.1001-1003, 2009.

CHAPLIN, R.P.S.; WRAGG, A.A. Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, p.1107-1123, 2003.

CREUTZ, C.; ETSUKO, F. Carbon dioxide as feedstock. In: **Carbon Management: Implications for R&D in the chemical sciences and technology** (A workshop report to the chemical sciences roundtable). Washington D.C.: National Academy Press, 2001, cap.5, p.83-92.

da SILVA, Gilmar A. **Utilização de métodos quimiométricos em cromatografia gasosa com microextração em fase sólida**. 2007. 149p. Tese (doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DUBÉ, P.; BRISARD, G.M. Influence of adsorption process on the CO<sub>2</sub> electroreduction: An electrochemical mass spectrometry study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.582, p.230-240, 2005.

FORTI, J. C.; VENÂNCIO, C. E.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Effects of the modification of gas diffusion electrodes by organic redox catalysts for hydrogen peroxide electrosynthesis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.19, n.4, p.643-650, 2008.

FRIEBE, P.; BOGDANOFF, P.; ALONSO-VALENTE, N.; TRIBUTSCH, H. A real-time mass spectroscopy of the (electro)chemical factors affecting CO<sub>2</sub> reduction at copper. **Journal of Catalysis**, v.168, p.374-385, 1997.

FURUYA, N.; YAMASAKI, T.; SHIBATA, M. High performance Ru-Pd catalysts for CO<sub>2</sub> reduction at gas-diffusion electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.431, p.39-41, 1997.

GANGERI, M.; PERATHONER, S.; CAUDO, S.; CENTI, G.; AMADOU, J.; BÉGIN, D.; PHAM-HUU, C.; LEDOUX, M. J.; TESSONIER, J.-P., SU, D. S.; SCHLÖGL, R. Fe and Pt carbon nanotubes for the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to oxygenates. **Catalysis Today**, v.143, p.57-63, 2009.

GATTRELL, M.; GUPTA, N.; CO, A. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas. **Energy Conversion and Management**, n.48, p.1255-1265, 2007.

GROTE, C.; PAWLISZYN, J. Solid-phase microextraction for the analysis of human breath. **Analytical Chemistry**, v.69, p.587-596, 1997.

HALMANN, M. M.; STEINBERG, M. **Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: science and technology**. Boca Raton: Lewis, 1999. 568p.

HARA, K.; KUDO, A.; SAKATA, T. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on a glassy carbon electrode under high pressure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.42, p.1-4, 1997.

HARA, K.; SAKATA, T. Large current density CO<sub>2</sub> reduction under high pressure using gas diffusion electrodes. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, n.70, p.571-576, 1997.

HATTORI, A.; NODA, H.; IKEDA, S. Electroreduction of carbon dioxide on zinc electrode in aqueous potassium sulfate solution. **Denki Kagaku**, v.53, n.6, p.528-529, 1991.

HORI, Y.; KIKUCHI, K.; SUZUKI, S. Production of CO and CH<sub>4</sub> in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous hydrogenation solution. **Chemistry Letters**, v.14, n.11, p.1695-1698, 1985.

HORI, Y.; TAKAHASHI, I.; KOGA, O.; HOSHI, N. Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.199, n.1-2, p.39-47, 2003.

HORI, Y.; WAKEBE, H.; TSUKAMOTO, T.; KOGA, O. Electrocatalytic Process of CO Selectivity in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Metal Electrodes in Aqueous Media. **Electrochimica Acta**, v.39, n.11/12, p.1833-1839, 1994.

IKEDA, S.; HATTORI, A.; ITO, K.; NODA, H. Zinc ion effect on the electrochemical reduction of carbon dioxide at zinc electrode in aqueous solutions. **Electrochemistry**, v.67, n.1, p.27-33, 1999.

IKEDA, S.; HATTORI, A.; MAEDA, M.; ITO, K.; NODA, H. Electrochemical reduction behavior of carbon dioxide on sintered zinc oxide electrode in aqueous solution. **Electrochemistry**, v.68, n.4, p.257-261, 2000.

IKEDA, S.; ITO, T.; AZUMA, K.; ITO, K.; NODA, H. Electrochemical mass reduction of carbon dioxide using Cu-loaded gas diffusion electrodes I. Preparation of electrode and reduction products. **Denki Kagaku**, v.63, n.4, p.303-309, 1995.

IKEDA, S.; ITO, T.; AZUMA, K.; NISHI, N.; ITO, K.; NODA, H. Electrochemical mass reduction of carbon dioxide using Cu-loaded gas diffusion electrodes II: Proposal of reaction mechanism. **Denki Kagaku**, v.64, n.1, p. 69-75, 1996.

IKEDA, S.; TOMITA, Y.; HATTORI, A.; ITO, K.; NODA, H.; SAKAI, M. Selective ethanol formation by electrochemical reduction of carbon dioxide on electrodes comprised of the mixtures of copper and zinc oxides. **Denki Kagaku**, v.61, n.7, p. 807-809, 1993.

INNOCENT, B.; LIAIGRE, D.; PASQUIER D.; ROPITAL F.; LÉGER, J.-M.; KOKOH, K. B. Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.39, p.227-232, 2009.

INNOCENT, B.; PASQUIER, D.; ROPITAL, F.; HAHN, F.; LÉGER, J.-M.; KOKOH, K.B. FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.94, p.219-224, 2010.

JÉBUS-CARDONA, H.; MORAL, C.; CABRERA, C.R. Voltametric study of CO<sub>2</sub> reduction at Cu electrodes under different KHCO<sub>3</sub> concentrations, temperatures and CO<sub>2</sub> pressures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.513, p.45-51, 2001.

JITARU, M. Electrochemical carbon dioxide reduction – fundamental and applied topics (review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v.42, n.4, p.333-344, 2007.

JITARU, M.; LOWY, D.A.; TOMA, M.; TOMA, B.C.; ONICIU, L. Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, p.875-889, 1997.

KANECO, S.; HIEI, N-h.; XING, Y; KATSUMATA, H.; OHNISHI, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Electrochemical conversion of carbon dioxide to methane in aqueous  $\text{NaHCO}_3$  solution at less than 273 K. **Electrochimica Acta**, v.48, p.51-55, 2002.

KANECO, S.; IIBA, K.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Effect of sodium cation on the electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  at a copper electrode in methanol. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.11, p.490-495, 2007.

KANECO, S.; UENO, Y.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Photoelectrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  at p-InP electrode in copper particle-suspended methanol. **Chemical Engineering Journal**, v.148, p.57-62, 2009.

KANECO, S.; UENO, Y.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  in copper particle-suspended methanol. **Chemical Engineering Journal**, v.119, p.107-112, 2006 a.

KANECO, S.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  to methane at the Cu electrode in methanol with sodium supporting salts and its comparison with other alkaline salts. **Energy & Fuels**, v.20, p.4069-414, 2006 b.

KANECO, S.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene at a copper electrode in methanol using potassium hydroxide and rubidium hydroxide supporting electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.51, p.3316-3321, 2006 c.

KANECO, S.; IIBA, K.; OHTA, K.; MIZUNO, T. Reduction of carbon dioxide to petrochemical intermediates. **Energy Sources**, v.22, p.127-135, 2000.

KATOH, A.; UCHIDA, H.; SHIBATA, M.; WATANABE, M. Design of electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction. **Journal of Electrochemistry Society**, v.141, n.8, p.2054-2058, august 1994.

KOMATSU, E. ; VAZ, J. M. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida. **Química Nova**, v.27, n.5, p.720-724, 2004.

LAMBROPOULOU, D. A.; KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with electron-capture and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v.893, p.143–156, 2000.

LEE, J.; TAK, Y. Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO<sub>2</sub>. **Electrochimica Acta**, v.46, p.3015-3022, 2001.

LEE, K.-R.; LIM, J.-H.; LEE, J.-K., CHUN, H.-S. Reduction of carbon dioxide in 3-dimensional gas diffusion electrodes. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.16, n.6, p.829-836, 1999.

LEE, S.-W.; LEE, J.-K.; LEE, K.-H.; LIM, J.-H. Electrochemical reduction of CO and H<sub>2</sub> from carbon dioxide in aqua-solution. **Current Applied Physics**, v.10, p.S51-S54, 2010.

LI, H.; OLOMAN, C. The eletro-reduction of carbon dioxide in a continuous reactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.35, p.955-965, 2005.

LI, H.; OLOMAN, C. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – Part 1: Process variables. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.36, p.1105-1115, 2006.

LI, H.; OLOMAN, C. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – Part 2: Scale-up. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, p.1107-1117, 2007.

LI, J.; PRENTICE, G. Electrochemical synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> in high pressure electrolyte. **Journal of The Electrochemical Society**, v.144, n.12, p.4284-4288, dec. 1997.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de etanol. In: **Biotecnologia Industrial V.3 – Processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001, cap.1, p.1-44.

MAHMOOD, M. N.; MASHEDER, D.; HARTY, C. J. Use of gas-diffusion electrodes for high-rate electrochemical reduction of carbon dioxide. I. Reduction at lead, indium- and tin-impregnated electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.17, p.1159-1170, 1987.

MIKKELSEN, M.; JØRGENSEN, M.; KREBS, F. C. The teraton challenge: A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy & Environmental Science**, v.3, p. 43-81, 2010.

MOMOSE, Y.; SATO, K.; OHNO, O. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at copper electrodes and its relationship to the metal surface characteristics. **Surface and Interface Analysis**, v.34, p.615-618, 2002.

MOTOO, S.; WATANABE, M.; FURUYA, N. Gas diffusion electrode for high performance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n.160, p.351-157, 1984.

MOULIJN, J.A.; MAKEE, M.; VAN DIEPEN, A.; **Chemical Process Technology**. Chichester: John Wiley; Sons, 2008, 453p.

MURATA, A.; HORI, Y. Product selectivity affected by cationic species in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> and CO at a Cu electrode. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.64, p.123-127, 1991.

NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. São Paulo: Unicamp, 2007. 480p.

NODA, H.; IKEDA, S.; ODA, Y.; IMAI, K.; MAEDA, M.; ITO, K. Electrochemical reduction of carbon dioxide at various metal electrodes in aqueous potassium hydrogen carbonate solution. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.63, p.2459-2462, 1990.

NODA, H.; IKEDA, S.; ODA, Y.; ITO, K. Potential dependencies of the products on electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode. **Chemistry Letters**, v.18, n.2, p.289-292, 1989.

OHTA, K.; KAWAMOTO, M.; MIZUNO, T.; LOWY, D. A. Electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol at ambient temperature and pressure. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.28, p.717-724, 1998.

OHYA, S.; KANECO, S.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in methanol with aid of CuO and Cu<sub>2</sub>O. **Catalysis Today**, v.148, p.329-334, 2009.

OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. **The Journal of Organic Chemistry**, v.74, n.2, p.487-498, 2009.

OLOMAN, C.; LI, H. Electrochemical processing of carbon dioxide. **ChemSusChem**, v.1, p.385-391, 2008.

OUGITANI, Y.; AIZAWA, T.; SONOYAMA, N.; SAKATA, T. Temperature dependence of the probability of chain growth for hydrocarbon formation by electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.74, p.2119-2122, 2001.

OUYANG, G.; PAWLISZYN, J. SPME in environmental analysis. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v.386, p.1059-1073, 2006.

PARASCHIVESCU, M. C.; ALLEY, E. G.; FRENCH, W. T.; HERNANDEZ, R.; ARMBRUST, K. Determination of methanol in biodiesel by headspace solid phase microextraction. **Bioresource Technology**, v.99, p.5901-5905, 2008.

PARREIRA, F. V.; CARDEAL, Z. L. Amostragem de composto orgânicos voláteis no ar utilizando a técnica de microextração em fase sólida. **Química Nova**, v.28, n.4, p.646-654, 2005.

RAUDAKOSKI, R.; TURPEINEN, E.; LENKKERI, R.; PONGRÁCZ, E.; KEISKI, R. L. Catalytic activation of CO<sub>2</sub>: Use of secondary CO<sub>2</sub> for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts. **Catalysis Today**, v.144, n.3-4, p.318-323, 2009.

ROYER, M.E. Réduction de l'acide carbonique en acide formique. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v.70, p.731-732, 1870.

SAKAKURA, T.; CHOI, J.-C.; YASUDA, H. Transformation of carbon dioxide. **Chemical Reviews**, v.107, p.2365-2387, 2007.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, C.M.; MONTIEL, V.; TRYK, D.A.; ALDAZ, A.; FUJISHIMA, A. Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation. **Pure and Applied Chemistry**, v.73, n.12, p.1917-1927, 2001.

SCHWARTZ, M.; COOK, R.L.; KEHOE, V.M.; MACDUFF, R.C.; PATEL, J.; SAMMELLS, A.F. Carbon dioxide reduction to alcohols using perovskite-type electrocatalysts. **Journal of The Electrochemical Society**, v.140, n.3, p.614-618, march 1993.

SHIBATA, H.; MOULIJN, J.A.; MUL, G. Enabling electrocatalytic Fischer-Tropsch synthesis from carbon dioxide over copper-based electrodes. **Catalysis Letters**, v.123, p.186-192, 2008.

SKRZYPEK, J.; LACHOWSKA, M.; GRZESIK, M.; SLOCZYNSKI, J.; NOWAK, P. Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v.58, n.2, p.101-108, 1995.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis Today**, v.115, p.2-32, 2006.

STEFFEN, A.; PAWLISZYN, J. Analysis of flavor volatiles using headspace solid-phase microextraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.44, p. 2187-2193, 1996.

SUBRAMANIAN, K.; ASOKAN, K.; JEEVARATHINAM, D.; CHANDRASEKARAN, M. Electrochemical membrane reactor for the reduction of carbon dioxide to formate. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, p.255-260, 2007.

TERUNUMA, Y.; SAITOH, A.; MOMOSE, Y. Relationship between hydrocarbons production in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> and the characteristics of the Cu electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.434, p.69-75, 1997.

TRYK, D.A.; YAMAMOTO, T.; KOKUBUN, M.; HIROTA, K.; HASHIMOTO, K.; OKAWA, M.; FUJISHIMA, A. Recent developments in electrochemical and photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction: involvement of the (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>•-</sup> dimer radical anion. **Applied Organometallic Chemistry**, v.15, p. 113-120, 2001.

YAMAMOTO, T.; HIROTA, K.; TRYK, D. A.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; OKAWA, M. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> micropores. **Chemistry Letters**, v.27, n.8, p.825-826, 1998.

YAMAMOTO, T.; TRYK, D. A.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; OKAWA, M. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in the micropores of activated carbon fibers. **Journal of The Electrochemical Society**, v.147, n.9, p.3393-3400, 2000.

YANG, C.; MA, Z.; ZHAO, N.; WEI, W.; HU, T.; SUN, Y. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> rich-syngas over a ZrO<sub>2</sub> doped CuZnO catalyst. **Catalysis Today**, v.115, n.1-4, p.222-227, 2006.

YANO, J.; MORITA, T.; SHIMANO, K.; NAGAMI, Y.; YAMASAKI, S. Selective ethylene formation by pulse-mode electrochemical reduction of carbon dioxide using copper-copper oxide electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.11, p.554-557, 2007.

YANO, J.; YAMASAKI, S. Pulse-mode electrochemical reduction of carbon dioxide using copper and copper oxide electrodes for selective ethylene formation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.38, p.1721-1726, 2008.