

ESTUDO DA REDUÇÃO ELETROLÍTICA DE CO₂ PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL

Fernanda Milanez¹, Gerhard Ettl^{1,2}

¹ Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI e ² Electrocell S.A.

¹f-milanez@hotmail.com, ²gerhard@electrocell.com.br / gerhard@fei.edu.br

Resumo: Reconhecendo que o gás carbônico é um dos principais responsáveis pelo efeito estufa e que sua concentração na atmosfera aumenta continuamente, é preciso encontrar novos usos para o CO₂, e selecionar as melhores técnicas para minimizá-lo. Esta proposta de trabalho tem como objetivo o estudo da redução eletroquímica de CO₂ em meio de líquidos iônicos, utilizando-o como matéria prima para síntese de combustíveis e componentes para a indústria química.

1. Introdução

O projeto tem como foco o estudo da possibilidade de utilização de gás carbônico como matéria prima para a eletroformação de metanol, etanol ou ácido fórmico em meio de líquidos iônicos.

A obtenção é a partir da eletrólise em eletrodos catalíticos em meio de líquidos iônicos sintetizados nos laboratórios da FEI.

Utilizando como fonte de energia elétrica ao processo, a energia obtida por meio de painéis fotovoltaicos ou a eólica e como fonte de CO₂, oriundo de processos industriais renováveis ou não, se torna um processo atraente para a redução dos gases de efeito estufa.

O estudo da eletroformação iniciou-se principalmente no início do século XXI, tendo a participação de renomados pesquisadores, tais como: GUPTA[1], GASTEIGER [2], WATANABE[3]. Uma extensa revisão bibliográfica, foi realizada por WHIPPLE[4], onde são descritas as principais técnicas utilizadas.

Um dos ensaios mais citados na literatura atual, foi feito por KULH[5] do departamento de química da Universidade de Stanford, nos Estados Unidos. Um dos grandes desafios apontado, é o custo do processo.

Para realizar tal procedimento foi necessário criar uma célula eletrolítica customizada. A célula em estudo utiliza eletrodos de trabalho de cobre e contra eletrodo a platina. Como eletrodo de referência, Ag/AgCl cujo potencial é convertido para o Eletrodo Reversível de hidrogênio (RHE). Utilizaram técnicas de Voltametria cíclica, cronoamperometria e impedanciometria.

Os estudos que foram feitos até hoje demonstram que tal via é possível, pois já foram encontrados 16 produtos derivados da eletroredução abordada. Entre eles encontram-se álcoois, hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (espécies com até 3 carbonos). A caracterização dos componentes gasosos foi feita através de cromatografia gasosa (GC), já a dos componentes líquidos foi realizado ressonância nuclear magnética (NMR).

Os compostos resultantes mais pertinentes e interessantes seriam etanol, metanol e gás hidrogênio. Pelo processo relatado, os produtos de maior eficiência

são metano e etileno. A figura 1 mostra os 16 produtos da redução de CO₂ em um eletrodo de cobre, no qual produtos em verde apareceram em estudos anteriores, enquanto os produtos em azul foram reportados nesse estudo pela primeira vez.

Product	# e ⁻	E	Product	# e ⁻	E
Formate 	2	-0.02	Acetaldehyde 	10	0.05
Carbon monoxide 	2	-0.10	Ethanol 	12	0.09
Methanol 	6	0.03	Ethylene 	12	0.08
Glyoxal 	6	-0.16	Hydroxyacetone 	14	0.46
Methane 	8	0.17	Acetone 	16	-0.14
Acetate 	8	-0.26	Allyl alcohol 	16	0.11
Glycolaldehyde 	8	-0.03	Propionaldehyde 	16	0.14
Ethylene glycol 	10	0.20	1-Propanol 	18	0.21

Figura 1 - Produtos da redução de CO₂ junto com seus números de elétrons necessários para produzir cada um e seus potenciais de redução em um pH 6,8. [1]

O experimento, no entanto, encontra diversas barreiras para se tornar algo mais viável a ser utilizado. Primeiramente, o produto majoritário desta reação é o monóxido de carbono, que não serve como fonte diária de energia para a população, por ser muito tóxico e quando comparado com um hidrocarboneto ou um etanol. Mais relevante do que isso, o maior desafio e a chave tecnológica para possibilitar esse processo é o desenvolvimento de catalisadores que são ao mesmo tempo eficientes e seletivos. De todos os catalisadores estudados anteriormente, nenhum apresenta estas duas qualidades simultaneamente. [1]

2. Metodologia

Neste trabalho foi desenvolvido inicialmente um protótipo de reator eletrolítico que, após uma série de ensaios, foi aperfeiçoado, alterando o sistema de vedação e suporte da membrana.

Foram utilizados como materiais de eletrodos: Cobre, Titânio revestido com óxido de Rutênio, Níquel, Cobre e

Cobre suportado em Grafite esponjoso, com o objetivo de verificar as propriedades catalíticas.

Como membrana separadora foram utilizadas: Membrana sólida de Politetrafluoretileno Sulfonado (Nafion da Dupont), AGM e Selemion AMV, para separar o anodo e catodo e prevenir a oxidação dos produtos da redução do CO₂.

Inicialmente, o eletrólito de KOH foi empregado, vide as principais reações na figura 2 e posteriormente os eletrólitos iônicos processados pelo Departamento de Engenharia Química da FEI. Como membrana de troca de íons, o Nafion. Um controle de fluxo de vazão de CO₂ será de até 20 ml/min que passa pela célula durante a eletrólise.

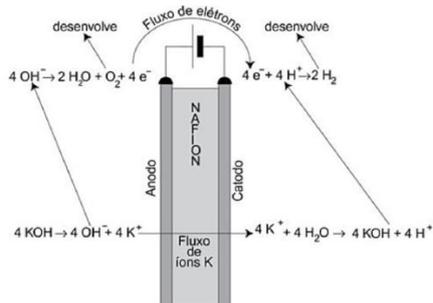


Figura 2 - Ilustração das reações no anodo e catodo utilizando KOH como eletrólito

Como método eletroquímico, foi aplicado inicialmente o método galvanostático e o cronopotenciométrico, alterando as densidades de corrente de até 0,01 a 0,5A/cm². Os testes foram realizados inicialmente com uma solução iônica de NaCl.

3. Resultados

Abaixo estão descritas as atividades desenvolvidas para a eletrossíntese.

a. Desenvolvimento do Reator eletrolítico

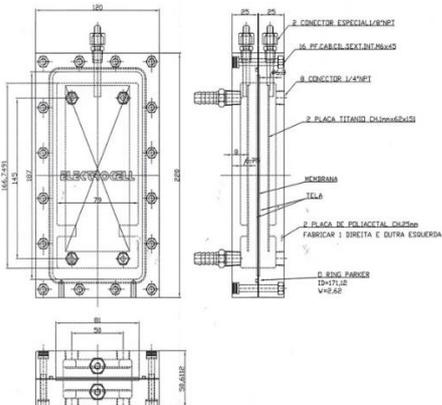


Figura 3 - Projeto da célula eletrolítica

b. Desenvolvimento do fluxograma de processo

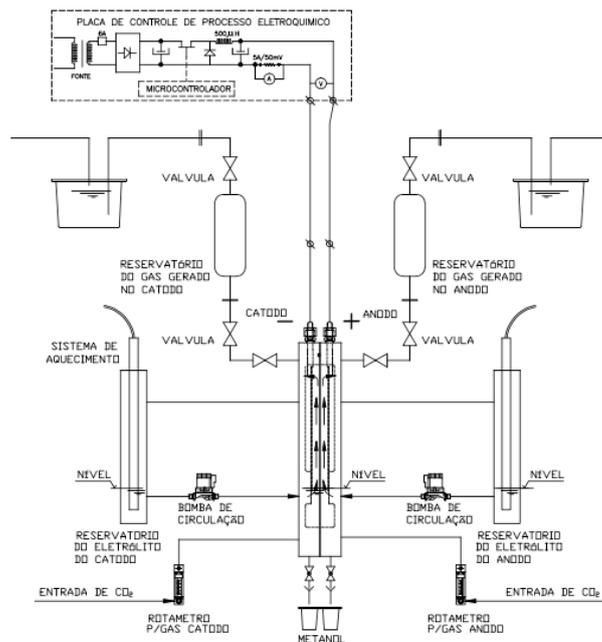


Figura 4 - Fluxograma de processo do reator eletrolítico.

4. Conclusões

Os testes com a célula eletrolítica utilizando o eletrólito de KOH demonstraram bons resultados e está apta para os ensaios de redução de CO₂, não apresentando vazamentos e com bons contatos elétricos.

A próxima etapa será utilizar o eletrólito de líquido iônico sintetizado pela FEI.

5. Referências

[1] KÜHL, K.P. al., New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. 2012.
 [2] GUPTA, N; GATTRELL, Energy Convers. Manage, 2007, 48, 1255-1265
 [3] GASTEIGER, H. Handbook of Fuel Cell, VHC Willey, 2003.
 [4] WHIPPLE, D.T, KENIS, P.J, J. Phys Chem Lett, 2010, 1, 3451-3458.
 [5] WATANABE, M.; ZHANG, S., ZHANG, S.; ZHANG, Y.; CHEN, Z.; DENG, Y, Progress in Materials Science vol.77 (p.80-124) 2016

Agradecimentos

À Instituição Centro Universitário FEI e ao Laboratório de Química pelo apoio e à empresa Electrocell S.A. pelo empréstimo dos equipamentos.

À professora Andréia de Araujo Morandim Gannetti e ao Prof. Ricardo Belchior, pela ajuda na síntese do líquido iônico. Ao Giuseppe Vulcano pelo apoio no projeto técnico.

¹ Aluna de IC do CNPq. Projeto com vigência de 10/16 a 09/17