NOVA SCHOOL OF SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

INÊS SITÉRIA DE SOUSA RODRIGUES FERNANDES

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

MODELAÇÃO DE CÁTODOS POROSOS PARA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO CO_2

UMA ABORDAGEM DE MODELAÇÃO EM *COMSOL MULTIPHYSICS®*

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

Dezembro, 2021

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MODELAÇÃO DE CÁTODOS POROSOS PARA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO CO_2

UMA ABORDAGEM DE MODELAÇÃO EM *COMSOL MULTIPHYSICS®*

INÊS SITÉRIA DE SOUSA RODRIGUES FERNANDES
Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Dr. Ana Reis Machado, Researcher, NOVA University Lisbon

Coorientador: Prof. Manuel J. Mendes, Auxiliary Professor, NOVA University Lisbon

Júri:

Presidente: Prof. Dr. Mário F. J. Eusébio, Professor, NOVA University Lisbon

Arguentes: Dr. Cármen Rangel Archila, Researcher, LNEG

Vogais: Dr. Ana Reis Machado, Researcher, NOVA University Lisbon

Prof. Manuel J. Mendes, Auxiliary Professor, NOVA University Lisbon

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa
Dezembro, 2021

Modelação de Cátodos Porosos para Redução Eletroquímica do CO_2

Copyright © INÊS SITÉRIA DE SOUSA RODRIGUES FERNANDES, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.
A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Esta dissertação é dedicada ao meu avô,
Amorim do Nascimento Sousa (in memoriam),
maior exemplo de um ser humano íntegro e ético.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha Professora Orientadora, Dr.ª Ana Reis Machado (Investigadora do DQ da FCT-NOVA), por me convidar para este projeto e se disponibilizar a conduzir o meu trabalho de dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica. Agradeço imensamente pelo incentivo constante, e pela dedicação do seu escasso tempo à melhoria contínua da minha tese. Muito obrigada, Professora, por me manter motivada durante todo o processo e por estar sempre presente para indicar a direção correta que o trabalho deveria tomar.

Ao meu Professor Coorientador, Prof. Manuel J. Mendes (Professor Auxiliar do CENIMAT da FCT-NOVA), pelas valiosas contribuições dadas durante todo o processo, e pelo apoio técnico, principalmente ao nível do software de modelação, prestado durante o desenvolvimento da dissertação. Muito obrigada, Professor.

Também quero agradecer à Nova School of Science and Technology FCT-NOVA, e a todo o corpo docente do Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica, que demonstrou sempre estar comprometido com a qualidade e excelência do ensino. Envio um agradecimento especial aos docentes Prof. Rui Oliveira (Coordenador do curso de MIEQB), ao Prof. Mário Eusébio (Regente da UC de Dissertação em Engenharia Química e Bioquímica e das UC's de Projeto I e II de MIEQB) e ao Prof. João Miranda Reis (Responsável e Orientador das UC's de Projeto I e II de MIEQB).

Agradeço também ao Dr. André Moura (CENIMAT da FCT-NOVA), que me ajudou na introdução ao software de modelação, com a sua vasta experiência, no início deste projeto.

Aos meus pais Céu e Carlos, à minha avó Antónia, e à minha madrinha D. Idalina, que sempre estiveram ao meu lado, apoiando-me ao longo de toda a minha trajetória, por todo o esforço investido na minha educação e por sempre me incentivarem e acreditarem que eu seria capaz de superar os obstáculos que a vida me apresentasse. Por todo o carinho, atenção e apoio, muito obrigada!

Este trabalho foi realizado ao abrigo do projeto PTDC/EQU-EPQ/2195/2021 financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.

RESUMO

A mitigação das emissões de CO_2, provenientes de efluentes gasosos industriais, é vital para a diminuição do efeito estufa atmosférico, e consequentemente para o combate às alterações climáticas. Uma das estratégias para atingir este objetivo são as tecnologias de utilização do CO_2, das quais a *Redução Eletroquímica do CO_2 (CO_2R)* é das com maior potencial.

Na presente tese, um modelo bidimensional para elétrodos porosos, desenvolvido por C. Ma *et al.* (2018) para desenhar elétrodos para uma bateria de escoamento de fluxo, à base de quinona, foi adaptado para permitir o desenho e otimização de elétrodos porosos de um eletrolisador para a co-electrólise de CO_2 e água utilizando um cátodo de zinco. As simulações foram efetuadas utilizando o *Software COMSOL®*.

A validação do modelo foi efetuada utilizando os dados experimentais publicados por Luo *et al.* (2019) utilizando também um cátodo de zinco.

Os efeitos da porosidade e do diâmetro de poro no desempenho do elétrodo, nos perfis de concentração do CO_2, e nos perfis de pH da reação de redução do CO_2, após avaliação, permitiram a otimização da porosidade e do diâmetro de poro para o elétrodo.

A morfologia do elétrodo foi caracterizada pelo Fator de Forma que permitiu a análise dos efeitos cumulativos de volume de poro, área superficial específica e diâmetro de poro. O estudo dos efeitos da variação deste fator no desempenho do elétrodo permitiu a sua otimização.

A otimização do desempenho do cátodo poroso e compreensão dos efeitos da sua morfologia foram alcançadas com a modelação efetuada.

Este trabalho demonstra que, utilizando o esquema de otimização da estrutura porosa proposto, foi possível aumentar 1.84 vezes a densidade de corrente, e 2.31 vezes o fluxo de produção de CO, obtidos experimentalmente por Luo *et al.*, com o cátodo de morfologia de fibra triangular equilateral.

Palavras-chave: Armazenamento de energia, modelação computacional, modelo matemático, redução eletroquímica de CO_2, elétrodo poroso, catalisador de zinco.

ABSTRACT

Mitigation of CO_2 emissions from industrial gaseous effluents is vital to the atmospheric greenhouse effect decrease, and hence to the fight against climate changes. One of the strategies to achieve this goal is the deployment of CO_2 utilization technologies. *CO_2 electrochemical reduction (CO_2R)* is one of these technologies with the highest potential.

In the present thesis, a two-dimensional porous electrodes model, developed by C. Ma *et al.* (2018) to design flow battery electrodes, based on quinone, was adapted to allow the design and optimization of porous zinc electrodes of an electrolyser for the CO_2 and water co-electrolysis. The simulations were done using the *COMSOL® Software*.

Model validation was undertaken using the experimental data published by Luo *et al.* (2019) also using a zinc cathode.

The porosity and pore diameter effects on the electrode performance on the CO_2 concentration fields and on the CO_2 reduction reaction pH fields, after evaluation, allowed the optimization of these parameters.

The electrode morphology was characterized by the Shape Factor that allowed the analysis of pore volume, specific superficial area, and pore diameter cumulative effects. The study of the effects of varying this factor on the electrode performance allowed its optimization.

The simulations allowed an improved understanding of the morphology effects on the operation of the investigated cathode, and ultimately its optimization.

This work demonstrated that, using the proposed porous structure optimization scheme employing the equilateral triangular fiber morphology cathode, it was possible to increase the current density by 1.84 times and the CO production flow by 2.31 times, when compared to the experimentally obtained values of Luo *et al.* (2019).

Keywords: Energy storage, computational modeling, mathematical model, CO_2 electrochemical reduction, porous electrode, zinc catalyst.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS ..... **IX**

RESUMO ..... **XI**

ABSTRACT ..... **XIII**

ÍNDICE DE FIGURAS ..... **XVII**

ÍNDICE DE TABELAS ..... **XXI**

SÍMBOLOS ..... **XXIII**

1. INTRODUÇÃO **1**

1.1. UTILIZAÇÃO DO CO_2 1
1.2. PRINCIPAIS OBSTÁCULOS À IMPLEMENTAÇÃO DA CO_2R 1
1.3. MECANISMO DA ELETROREDUÇÃO DO CO_2 2

2. DESCRIÇÃO DO MODELO **5**

2.1. GEOMETRIA DO MODELO 5
2.2. PRESSUPOSTOS DO MODELO 8
2.3. DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO DO MODELO 9
2.3.1. Modelo de Fluxo do Eletrólito *9*
2.3.2. Modelo de Transferência de Massa *9*
2.3.3. Eletroquímica do Modelo *10*
2.3.4. Condições Fronteira do Modelo *14*
2.3.5. Detalhes Numéricos do Modelo *16*

3. CONSTRUÇÃO DO MODELO **17**

3.1. GEOMETRIA DO MODELO 17
3.2. VALIDAÇÃO DO MODELO 19
3.3. EXTRAPOLAÇÃO DA CURVA DE POLARIZAÇÃO ATÉ A UM POTENCIAL APLICADO DE -1.5 V VS. RHE 22

4. PREVISÕES DO MODELO **27**

4.1. COMPORTAMENTO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO - MODELAÇÃO COM O *FORMALISMO DE TAFEL* 27
4.1.1. Variação da Porosidade *28*
4.1.2. Variação da Distribuição do Diâmetro de Poro *33*
4.1.3. Variação da Morfologia do Elétrodo *37*

5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS DO MODELO **43**

5.1. VARIAÇÃO DA POROSIDADE 43
5.1.1. Perfis de Concentração do CO_2 do Modelo *44*
5.1.2. Perfis de pH do Modelo *44*
5.1.3. Curvas de Polarização do Modelo *45*
5.2. VARIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE PORO 45
5.2.1. Perfis de Concentração do CO_2 do Modelo *46*
5.2.2. Perfis de pH do Modelo *46*
5.2.3. Curvas de Polarização do Modelo *47*
5.3. VARIAÇÃO DA MORFOLOGIA DO ELÉTRODO 48
5.3.1. Perfis de Concentração do CO_2 do Modelo *48*
5.3.2. Perfis de pH do Modelo *49*
5.3.3. Curvas de Polarização do Modelo *49*
6. CONCLUSÃO 51
6.1. PERSPETIVAS FUTURAS 52
BIBLIOGRAFIA 55

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ELETROLISADOR DE CO_2. LEGENDA: 1 - CÁTODO; 2 - ÂNODO; 3 - SEPARADOR, OU MEMBRANA DE PERMUTA IÓNICA, QUE PODE SER UMA MEMBRANA DE PERMUTA CATIÓNICA, ANIÓNICA OU BIPOLAR; 4 - ANÓLITO; 5 - CATÓLITO. (1) 3
FIGURA 2.1 – ESQUEMA 2D DO ELÉTRODO POROSO DE QUINONA CONSIDERADO NO MODELO COMPUTACIONAL, DE ACORDO COM C. MA ET AL. (2018). (34) 5
FIGURA 2.2 – DESENHO ESQUEMÁTICO DE UMA ESTRUTURA GEOMÉTRICA 2D, SENDO ESTA PARTE DO CÁTODO POROSO VISÍVEL NA FOTOGRAFIA SEM DA ***FIGURA 1B*** DE LUO ET AL. (2019) (32). ESTA REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA TEM COMO BASE OS PARÂMETROS DE GEOMETRIA DE C. MA ET AL. (2018) (34). 7
FIGURA 3.1 – CURVA DE POLARIZAÇÃO DO ELÉTRODO DE ZINCO POROSO DE LUO ET AL. (2019) (32) 17
FIGURA 3.2 – FLUXOS DE PRODUÇÃO DE CO OBTIDOS POR LUO ET AL. EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO. (32) 20
FIGURA 3.3 – DENSIDADE DE CORRENTE DE PERMUTA NORMALIZADA CALCULADA EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO 21
FIGURA 3.4 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES EXPERIMENTAIS DA DENSIDADE DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO E A CURVA SIMULADA. CURVA AZUL: CURVA SIMULADA; CURVA VERMELHA: DADOS EXPERIMENTAIS (32) 22
FIGURA 3.5 - CURVA DE POLARIZAÇÃO PADRÃO, INSPIRADA EM C. MA ET AL. (2018). (34) 22
FIGURA 3.6 – CURVA DE POLARIZAÇÃO DO ELÉTRODO NEGATIVO POROSO DE ZINCO, ENTRE OS POTENCIAIS ELÉTRICOS DE -0.5 A -1.5 V (VS. RHE). A CURVA AZUL É A DADA POR LUO ET AL. (2019), NA ***FIGURA 2A*** (32); A CURVA LARANJA É A EXTRAPOLAÇÃO 23
FIGURA 3.7 – FLUXOS DE PRODUÇÃO DE CO (LINHA AZUL) E REGRESSÃO 2 (LINHA VERMELHA), E CORRESPONDENTES RETAS DE REGRESSÃO LINEAR (REGRESSÃO 1, LINHA TRACEJADA AZUL; REGRESSÃO 2, LINHA TRACEJADA VERMELHA), COM AS RESPETIVAS EXPRESSÕES MATEMÁTICAS (REGRESSÃO 1, CAIXA AZUL; REGRESSÃO 2, VERMELHA). (32) 24
FIGURA 3.8 – FLUXOS DE PRODUÇÃO DE CO ENTRE OS POTENCIAIS DE -0.50 A -1.10 V VS. RHE (CURVA AZUL) (32); FLUXOS DE PRODUÇÃO DE CO EXTRAPOLADOS, ENTRE OS POTENCIAIS DE -1.15 A -1.50 V VS. RHE (CURVA LARANJA). 24
FIGURA 3.9 – DENSIDADE DE CORRENTE DE PERMUTA CALCULADA PARA SER UTILIZADA NA SIMULAÇÃO DE UM CÁTODO POROSO DE ZINCO. A LINHA AZUL É DADA POR LUO ET AL. (2019) (32); A LINHA LARANJA É REFERENTE À EXTRAPOLAÇÃO. 26
FIGURA 3.10 – EXTRAPOLAÇÃO DAS CONSTANTES NUMÉRICAS ADIMENSIONAIS N_K, ENTRE OS POTENCIAIS DE -1.15 A -1.50 V (VS. RHE). A LINHA AZUL É DADA POR LUO ET AL. (2019) (32); A LINHA LARANJA É REFERENTE À EXTRAPOLAÇÃO. 26
FIGURA 4.1 - ESQUEMA DAS ETAPAS DE OTIMIZAÇÃO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO SIMULADO. 27
FIGURA 4.2 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA AL, POROSIDADE 0.8037. 30

FIGURA 4.3 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA BL, POROSIDADE 0.7173 30
FIGURA 4.4 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA CL, POROSIDADE 0.6152 30
FIGURA 4.5 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA VAL, POROSIDADE 0.5537. 30
FIGURA 4.6 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA DL, POROSIDADE 0.5500. 30
FIGURA 4.7 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA EL, POROSIDADE 0.4973 30
FIGURA 4.8 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA AL, POROSIDADE 0.8037 31
FIGURA 4.9 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA BL, POROSIDADE 0.7173. 31
FIGURA 4.10 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA CL, POROSIDADE 0.6152 31
FIGURA 4.11 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA DL, POROSIDADE 0.5500 31
FIGURA 4.12 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA VAL, POROSIDADE 0.5537. 32
FIGURA 4.13 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA EL, POROSIDADE 0.4973. 32
FIGURA 4.14 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – CURVAS DE POLARIZAÇÃO DAS DIFERENTES POROSIDADES 32
FIGURA 4.15 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA FL, D_P = 97.511 μM, Nº DE ELÉTRODOS SÓLIDOS DE 16. 34
FIGURA 4.16 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA GL, D_P = 69.652 μM, Nº DE ELÉTRODOS SÓLIDOS DE 49. 34
FIGURA 4.17 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA HL, D_P = 48 μM, Nº DE ELÉTRODOS SÓLIDOS DE 25 35
FIGURA 4.18 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA IL, D_P = 38.993 μM, Nº DE ELÉTRODOS SÓLIDOS DE 25. 35
FIGURA 4.19 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA FL, D_P = 97.511 μM, Nº DE ELÉTRODOS SÓLIDOS DE 16 35
FIGURA 4.20 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA GL, D_P = 69.652 μM, Nº DE ELÉTRODOS SÓLIDOS DE 49 35
FIGURA 4.21 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA HL, D_P = 48 μM, Nº DE ELÉTRODOS SÓLIDOS DE 25. 36
FIGURA 4.22 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA IL, D_P = 38.993 μM, Nº DE ELÉTRODOS SÓLIDOS DE 25 36
FIGURA 4.23 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – CURVAS DE POLARIZAÇÃO DAS DIFERENTES DISTRIBUIÇÕES DO DIÂMETRO DE PORO E Nº DE ELÉTRODOS SÓLIDOS ... 36
FIGURA 4.24 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA CL, SF = 1.0, MORFOLOGIA DA FIBRA CIRCULAR 39
FIGURA 4.25 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA JL, SF = 4.0, MORFOLOGIA DA FIBRA HEXAGONAL REGULAR. 39

FIGURA 4.26 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA KL, SF = 4.5, MORFOLOGIA DA FIBRA QUADRANGULAR. 39
FIGURA 4.27 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO CO_2, SISTEMA LL, SF = 5.0, MORFOLOGIA DA FIBRA TRIANGULAR EQUILATERAL. 39
FIGURA 4.28 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA CL, SF = 1.0, MORFOLOGIA DA FIBRA CIRCULAR. 40
FIGURA 4.29 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA JL, SF = 4.0, MORFOLOGIA DA FIBRA HEXAGONAL REGULAR 40
FIGURA 4.30 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA KL, SF = 4.5, MORFOLOGIA DA FIBRA QUADRANGULAR 40
FIGURA 4.31 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – PERFIL DE PH, SISTEMA LL, SF = 5.0, MORFOLOGIA DA FIBRA TRIANGULAR EQUILATERAL. 40
FIGURA 4.32 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – CURVAS DE POLARIZAÇÃO DAS DIFERENTES MORFOLOGIAS DO ELÉTRODO, OS DIFERENTES FATORES DE FORMA (*SF'S*). 41

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS 2D DOS ELÉTRODOS NEGATIVOS POROSOS EM MODELAÇÃO 7
TABELA 2.2 – CONSTANTES RELACIONADAS COM OS PARÂMETROS DE TRANSPORTE E DE ELETROQUÍMICA DA CO_2RR. 13
TABELA 3.1 – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DE C. MA ET AL. (2018), APLICADOS AO CÁTODO UTILIZADO POR LUO ET AL. (2019) 18
TABELA 3.2 – PARÂMETROS OPERACIONAIS UTILIZADOS NA VALIDAÇÃO DO CÁTODO POROSO DE ZINCO 19
TABELA 3.3 - FLUXOS DE PRODUÇÃO DE CO ($JK_{F,CO2}$, µMOL.H^{-1}.CM^{-2}), EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO VS. RHE, E CONSTANTE NUMÉRICA ADIMENSIONAL (N_K). (32) 20
TABELA 3.4 – DIFERENCIAIS DAS DENSIDADES DE CORRENTE, CALCULADOS COM BASE NAS DENSIDADES DE CORRENTE SIMULADAS, EM FUNÇÃO DOS POTENCIAIS APLICADOS DE -0.5 A -1.5 V (VS. RHE). (32) 23
TABELA 3.5 – FLUXOS DE PRODUÇÃO DE CO EXTRAPOLADOS (µMOL.H^{-1}.CM^{-2}), EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO, ENTRE OS POTENCIAIS DE -1.15 A -1.50 V (VS. RHE). 25
TABELA 3.6 – DENSIDADES DE CORRENTE SIMULADAS PARA A EXTRAPOLAÇÃO, EM FUNÇÃO DOS POTENCIAIS APLICADOS DE -0.5 A -1.5 V (VS. RHE), COM RESPETIVAS CONSTANTES N_K'S. (32) 25
TABELA 4.1 – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DAS DIFERENTES POROSIDADES DO CÁTODO DE ZINCO POROSO 28
TABELA 4.2 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – CONSTANTES NUMÉRICAS ADIMENSIONAIS (N_K'S), DE ACORDO COM AS DIFERENTES POROSIDADES 29
TABELA 4.3 – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DOS DIFERENTES DIÂMETROS DE PORO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO. 33
TABELA 4.4 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – CONSTANTES NUMÉRICAS ADIMENSIONAIS (N_K'S), DE ACORDO COM AS DIFERENTES DISTRIBUIÇÕES DE DIÂMETRO DE PORO 33
TABELA 4.5 – AS MORFOLOGIAS DO ELÉTRODO, OS DIFERENTES FATORES DE FORMA (SF'S), DO CÁTODO DE ZINCO POROSO. 37
TABELA 4.6 – PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DAS MORFOLOGIAS DO ELÉTRODO, OS DIFERENTES FATORES DE FORMA (SF'S), DO CÁTODO DE ZINCO POROSO 37
TABELA 4.7 – MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL – CONSTANTES NUMÉRICAS ADIMENSIONAIS (N_K'S), DE ACORDO COM OS DIFERENTES FATORES DE FORMA (*SF'S*), OU MORFOLOGIAS DO ELÉTRODO. 38
TABELA 5.1 - RESULTADOS DA VARIAÇÃO DA POROSIDADE DO MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL 43
TABELA 5.2 - RESULTADOS DA VARIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE PORO DO MODELO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL 46
TABELA 5.3 - RESULTADOS DA VARIAÇÃO DA MORFOLOGIA DO ELÉTRODO (OU DO FATOR DE FORMA, SF) DO MODELO DO CÁTODO DE ZINCO POROSO, USANDO A EQUAÇÃO DE TAFEL 48

SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidades
i	Índice de espécie química	---
c_i	Concentração da espécie i	$mol.m^{-3}$
cCO/c_{CO}	Concentração de CO	$mol.m^{-3}$
$cCO2/c_{CO2}$	Concentração de CO_2	$mol.m^{-3}$
cH/c_{H+}	Concentração de H^+	$mol.m^{-3}$
cOH/c_{OH-}	Concentração de OH^-	$mol.m^{-3}$
$cH2/c_{H2}$	Concentração de H_2	$mol.m^{-3}$
$c_{i,0}$	Concentração inicial da espécie i	$mol.m^{-3}$
$c_{i,s}$	Concentração superficial da espécie i	$mol.m^{-3}$
CR_i	Quocientes/Coeficientes para a espécie reduzida i	---
CO_i	Quocientes/Coeficientes para a espécie oxidada i	---
a_i	Atividade química da espécie i	---
a_{CO2}	Atividade química do CO_2	---
a_{CO}	Atividade química do CO	---
a_{H+}	Atividade química do H^+	---
a_{H2}	Atividade química do H_2	---
N_i	Número de moles da espécie i	mol
L_p	Distância entre partículas	m
d_f	Diâmetro de fibra	m
d_p	Diâmetro médio de poro para diferentes morfologias	m
L	Comprimento do canal	m
Z	Espessura do elétrodo poroso	m
S	Comprimento superficial	m
V	Área dos domínios, volume do poro por unidade de altura	m^2
V_p	Área do poro	m^2
A_V	Área específica ou volumétrica	m^{-1}
n	Número de elétrodos sólidos	---
ne	Número de eletrões transferido	---
n_i	Número de elétrodos sólidos por linha/coluna do elétrodo	---
D_i	Coeficiente de difusão da espécie i	$m^2.s^{-1}$
D_{CO2}	Coeficiente de difusão do CO_2	$m^2.s^{-1}$
D_{CO}	Coeficiente de difusão do CO	$m^2.s^{-1}$
D_H	Coeficiente de difusão do H^+	$m^2.s^{-1}$
D_{OH}	Coeficiente de difusão do OH^-	$m^2.s^{-1}$
D_i^{eff}	Coeficiente efetivo de difusão da espécie i	$m^2.s^{-1}$
k	Permeabilidade	m^2
F	Constante de Faraday (9.648 533 99 24 x 10^4 $C.mol^{-1}$)	$C.mol^{-1}$
R	Constante dos Gases Nobres (8.314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
z_i	Número de carga elétrica da espécie i	---
i	Densidade de corrente em rede	$A.m^{-2}$
i_s	Densidade de corrente no elétrodo	$A.m^{-2}$
i_l	Densidade de corrente no eletrólito	$A.m^{-2}$

Símbolo	Descrição	Unidades
i_0	Densidade de corrente de permuta negativa	$A.m^{-2}$
$i_{0,CO2}$	Densidade de corrente de permuta negativa do CO_2	$A.m^{-2}$
$i_{0,H+}$	Densidade de corrente de permuta negativa do H^+	$A.m^{-2}$
$i_{loc,i}$	Densidade de corrente local da espécie i	$A.m^{-2}$
$i_{loc,s,i}$	Densidade de corrente local superficial da espécie i	$A.m^{-2}$
A_c	Declive Catódico de Tafel de CO_2	$mV.dec^{-1}$
T	Temperatura	K
T_{ref}	Temperatura de referência, ou ambiente, PTN (25°C)	K
p	Pressão	atm
P_{ref}	Pressão de referência, ou ambiente, PTN (1 atm)	atm
Q_V	Caudal volumétrico	$mL.min^{-1}$
P_{in}	Pressão de entrada	atm
P_{out}	Pressão de saída	atm
$Q_{V,out}/Q_{out}$	Caudal volumétrico de saída	$mL.min^{-1}$
$E_0{}^i$	Potencial padrão de equilíbrio da espécie i	V
$E_0{}^{CO2}$	Potencial padrão da reação de redução do CO_2	V
$E_0{}^{H+}$	Potencial padrão da reação de redução do H^+	V
$E_{eq,i}$	Potencial de equilíbrio da reação de redução da espécie i	V
$E_{eq,CO2}$	Potencial de equilíbrio da reação de redução do CO_2	V
$E_{eq,H+}$	Potencial de equilíbrio da reação de redução do H^+	V
E_c	Potencial aplicado (vs. RHE)	V
$E_{c,l}$	Potencial aplicado do eletrólito (vs. RHE)	V
pH	pH do eletrólito	---
pOH	pOH do eletrólito	---
$K_{f,CO2}$	Constante cinética da reação de redução do CO_2	$m.s^{-1}$
$K_{f,H+}$	Constante cinética da reação de redução do H^+	$m.s^{-1}$
$JK_{f,CO2}$	Fluxo de produção do CO da reação de redução do CO_2	$\mu mol.h^{-1}.cm^{-2}$
SF	Fator de Forma ("Shape Factor")	---
u	Vetor de velocidade superficial do fluído	$m.s^{-1}$
u_{eff}	Vetor de velocidade superficial efetiva do fluído	$m.s^{-1}$
$\vec{n}$	Vetor normal unitário de saída	$m.s^{-1}$
ν	Viscosidade dinâmica do fluído	$m^2.s^{-1}$
$\varepsilon/\varepsilon_l$	Porosidade volumétrica	---
ε_s	Porosidade volumétrica inversa	---
σ/σ_s	Condutividade elétrica do elétrodo	$S.m^{-1}$
σ_l	Condutividade elétrica do eletrólito	$S.m^{-1}$
$\sigma_s{}^{eff}$	Condutividade elétrica efetivado elétrodo	$S.m^{-1}$
$\sigma_l{}^{eff}$	Condutividade elétrica efetiva do eletrólito	$S.m^{-1}$
$\alpha_{CO2}/\alpha_{neg,CO2}$	Coeficiente de transferência negativo do CO_2	---
$\alpha_{H+}/\alpha_{neg,H+}$	Coeficiente de transferência negativo do CO_2	---
Φ/Φ_s	Potencial elétrico aplicado (vs. RHE)	V
Φ_l	Potencial elétrico aplicado do eletrólito (vs. RHE)	V
η	Sobretensão (vs. RHE)	V
ρ	Densidade	$kg.m^{-3}$
μ	Viscosidade cinemática	Pa.s
γ_i	Taxa de receção superficial por difusão do eletrólito da espécie i	$m.s^{-1}$

1. INTRODUÇÃO

1.1. Utilização do CO_2

A mitigação das emissões de CO_2, provenientes de efluentes gasosos industriais, é vital para a diminuição do efeito estufa atmosférico, e consequentemente para o combate às alterações climáticas.

As estratégias para atingir este objetivo são a utilização de fontes de energia renováveis; *Captura e Armazenamento de CO_2 (CCS)* (1); e utilização de tecnologias de baixa emissão carbónica (1) (2), incluindo as tecnologias de *Captura e Utilização de CO_2* (*CCU*).

A utilização do CO_2 inclui a reutilização sem conversão (3) (4), a conversão num combustível, ou num vetor de armazenamento de energia, ou ainda o uso como matéria-prima para o fabrico de produtos químicos e materiais. (1)

Os processos de conversão podem ser: bioquímicos, fotossintéticos, termo-catalíticos, foto-catalíticos, eletroquímicos e fotoeletroquímicos (1) (5) (6) (7) (8).

A *Redução Eletroquímica do CO_2 (CO_2R)* (1) tem enormes potencialidades como tecnologia de utilização do CO_2 devido a poder ser operada em condições operacionais moderadas do eletrolisador (temperaturas próximas da temperatura ambiente e pressão atmosférica, ou próxima da pressão atmosférica); possibilidade de controlar a seletividade dos produtos da reação, pelo simples controlo, por exemplo, da densidade de corrente/potencial aplicado; potencialidade do uso de águas residuais, industriais ou municipais, como eletrólitos; e design modular de reatores (1) (9). A CO_2R pode ser acoplada à geração de eletricidade renovável, através do sol ou do vento (1) (10) (11) (12), e a indústrias com pesada pegada carbónica integrando a reciclagem do CO_2 (13), por exemplo. (1)

A CO_2R já é operada à escala piloto com densidades de corrente entre -100 e -200 $mA.cm^{-2}$. (1)

A viabilidade económica destes processos de conversão do CO_2 em CO (14), CH_4 e C_2H_4 (15), álcoois (16), ácido fórmico (HCOOH) (1) (17), etc., é bastante provável, num futuro próximo. Por enquanto, a maioria destas tecnologias é demasiado dispendiosa para implementação, prática e/ou comercial, e necessita ainda de um grande esforço a nível de R&D. (1)

1.2. Principais Obstáculos à Implementação da CO_2R

Os principais desafios, técnicos e económicos, à implementação da ***CO_2R***, como tecnologia comercialmente viável são:

- Elevados requisitos energéticos, para quebra da molécula do CO_2 (1) (18).

- Obtenção dos produtos desejados com elevada seletividade, para minimização de custos e da complexidade dos processos de separação desses produtos. Isto é difícil, devido ao fato de que um grande número das reações existentes da CO_2R, além da *Reação Competitiva de Evolução de Hidrogénio (HER)* (1), todas terem potenciais de equilíbrio padrão no pequeno intervalo de potencial elétrico entre -0.25 e -0.17 V (vs. SHE). (1)

- Garantia da não limitação da velocidade cinética da reação CO_2R, pela velocidade de transferência de massa do CO_2, da fase gasosa para o eletrólito, e para os sítios ativos no catalisador do cátodo. (1)

- Conseguir eletrocatalisadores, estáveis durante períodos de operação prolongados, evitando o envenenamento do catalisador por impurezas do eletrólito (19) (20), ou pelo gás de alimentação do CO_2 (1), ou ainda por produtos provenientes da corrosão dos componentes do eletrolisador (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27).

Para resolução destes problemas, as abordagens sugeridas passam pelo *design* e estabelecimento de parâmetros de operação, relacionados com a configuração do eletrolisador, a estrutura do elétrodo, a seleção do eletrólito, o pH, a pressão, a temperatura e, especialmente, os materiais do catalisador. (1)

A necessidade de otimização do elétrodo, e do *design* do perfil do eletrólito, impulsiona o desenvolvimento de tecnologias avançadas de manufatura, como a impressão 3D (28), em combinação com a ***Modelação Computacional*** (1), para melhoria das geometrias dos elétrodo, e dos eletrolisadores. (1)

1.3.
Mecanismo da Eletroredução do CO_2

Um eletrolisador de CO_2 consiste num cátodo para reduzir CO_2 em produtos como o CO, ou o $HCOOH/HCOO^-$, e produzir iões hidroxílicos (OH^-); um ânodo para oxidar água via *Reação de Evolução do Oxigénio (OER)* (1), que consume OH^-, ou gera protões (H^+) e eletrões (e^-); um eletrólito para conduzir iões, e para dissolver e transportar CO_2 até aos sítios ativos do cátodo; uma membrana de permuta iónica, ou um diagrama poroso, para separar o cátodo do ânodo; e uma fonte de voltagem, com potencial (elétrico) suficiente (E) para transferir eletrões do ânodo para o cátodo (1) (29).

Num sistema assim, existem sete passos-chave envolvidos no processo da CO_2R:

i) Transferência do CO_2 da fase gasosa para o seio do eletrólito; (1)

ii) Transporte do CO_2 dissolvido, protões ou OH^-, a partir do seio do eletrólito, para o(a) cátodo/interface do eletrólito; (1)

iii) Adsorção de espécies como CO_2, protões ou OH^-, na superfície do cátodo; (1)

iv) Dissociação das espécies do CO_2 adsorvidas em espécies intermediárias, como o *COOH, *CO, *CHO, e *COH; (1)

v) Transferência de eletrões do catalisador do cátodo, para espécies intermediárias; (1)

vi) Desorpção dos produtos do elétrodo; (1)

vii) Migração dos produtos, para longe do(a) cátodo/interface do eletrólito, para o seio das fases gasosa, ou líquida (1) (29).

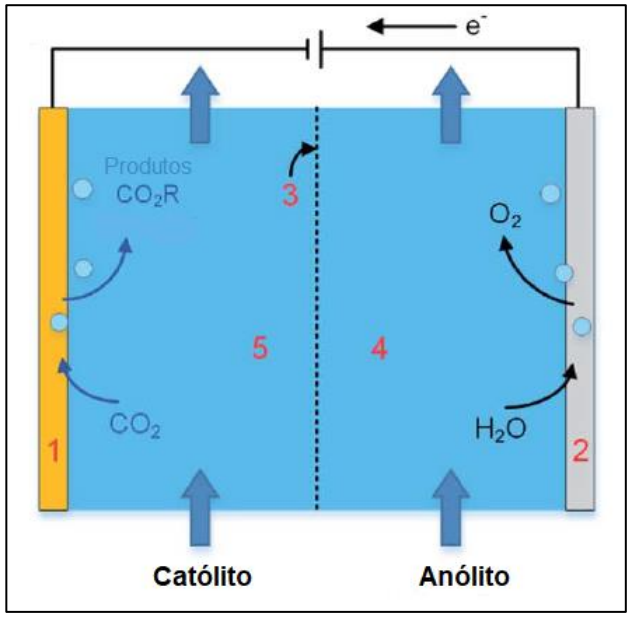

Figura 1.1 - Representação esquemática de um eletrolisador de CO_2. Legenda: 1 - cátodo; 2 - ânodo; 3 - separador, ou membrana de permuta iónica, que pode ser uma membrana de permuta catiónica, aniónica ou bipolar; 4 - anólito; 5 - católito. (1)

Com base nos mecanismos reacionais da reação de redução eletroquímica do CO_2-para-CO previamente propostos (30) (31), os quatro passos elementares da reação são os seguintes: [1]

$$* CO_2 + e^- \rightarrow * CO_2^{\cdot -} \quad \textbf{(Eq. 1)}$$

$$* CO_2^{\cdot -} + H^+(aq) \rightarrow * COOH \quad \textbf{(Eq. 2)}$$

$$* COOH + H^+(aq) + e^- \rightarrow * CO + H_2O(l) \quad \textbf{(Eq. 3)}$$

$$* CO \rightarrow CO(g) + * \quad \textbf{(Eq. 4)}$$

A reação eletroquímica de redução do CO_2 (CO_2RR) no cátodo poroso é a mesma descrita pela sequência dos passos reacionais mencionados nas *Reações Químicas* listadas acima (**Equações 1, 2, 3 e 4**). Portanto, em resumo, a Reação Eletroquímica Geral é (1) (30) (31) (32):

$$CO_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \leftrightarrow CO(g) + H_2O(l) \quad \textbf{(Eq. 5)}$$

A redução do CO_2 para CO envolve assim dois eletrões e dois protões. O passo determinante da velocidade de reação é fortemente influenciado pela natureza do catalisador (ex.,

[1] Nas **Equações 1, 2, 3 e 4**, o símbolo * refere-se a um sítio ativo, no eletrocatalisador. (32)

o tipo de superfície metálica, o estado de oxidação da superfície, e a estrutura cristalina) (30) (31) (33).

A caracterização material do eletrocatalisador é fundamental, então, para o conhecimento dos mecanismos cinéticos da CO_2R.

A escolha do eletrólito catódico é, igualmente, determinante, sendo que, no caso de estudo da presente tese, o eletrólito é uma solução aquosa de $KHCO_3$. Neste sistema, o doador de protões é o H_3O^+ (ou H_2O), e não o anião do eletrólito de suporte $KHCO_3$, ou seja, o HCO_3^- (32).

Neste trabalho, um modelo bidimensional para elétrodos porosos, desenvolvido por C. Ma *et al.* (2018), para desenhar elétrodos para uma bateria de escoamento de fluxo, à base de quinona, foi adaptado para permitir o desenho e otimização de elétrodos porosos de um eletrolisador para a co-electrólise de CO_2 e água utilizando um cátodo de zinco.

O ***Software de Modelação Computacional*** selecionado para as simulações dos modelos desenvolvidos e analisados nesta tese é o ***Software COMSOL Multiphysics®***; que foi o mesmo *Software* utilizado por C. Ma *et al.* (2018).

A grande vantagem da utilização de um elétrodo poroso é conseguir ter uma área superficial muito grande e deste modo conseguir aumentar a produção de um elétrodo catalítico.

2.
DESCRIÇÃO DO MODELO

2.1.
Geometria do Modelo

Nesta tese, um modelo bidimensional para elétrodos porosos, desenvolvido por C. Ma *et al.* (2018) para desenhar elétrodos para uma bateria de escoamento de fluxo, à base de quinona, foi adaptado para permitir o desenho e otimização de elétrodos porosos de um eletrolisador para a co-electrólise de CO_2 e água, utilizando um cátodo de zinco poroso.

A sua modelação computacional, em *Software COMSOL Multiphysics*®, teve por base um elétrodo de geometria com referencial 2D, cujo fluxo de eletrólito atravessa os poros do elétrodo, com o objetivo de simular as reações eletroquímicas que neles ocorrem. (34)

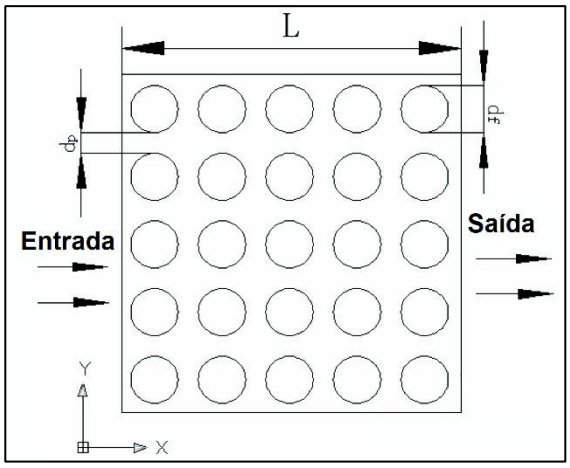

Figura 2.1 – Esquema 2D do elétrodo poroso de quinona considerado no modelo computacional, de acordo com C. Ma et al. (2018). (34)

A geometria do modelo está descrita na **Figura 2.1**, onde d_p significa o diâmetro do poro ("canal poroso"), enquanto d_f significa o diâmetro da fibra do elétrodo sólido. Para fácil compreensão do leitor, os círculos simbolizam fibras, de forma mais ou menos circular (para efeitos de simplificação geométrica do modelo), que constituem o elétrodo sólido (fase sólida); o espaço entre os círculos representa o "canal poroso" por onde flui o eletrólito (fase líquida). A dimensão lateral do elétrodo poroso é definida como L, sendo a área total do elétrodo L^2 (LxL), sabendo-se ainda que L_p é a distância entre partículas sólidas, ou seja, entre dois limites máximos do d_f, na vertical (entre as partes sólidas do elétrodo poroso). Assim sendo, d_f é controlado pelo d_p, segundo a expressão:

$$d_p = L_p - d_f \qquad \textbf{(Eq. 6)}$$

Para caracterização e implementação deste modelo, foram definidas algumas expressões matemáticas, essenciais aos cálculos posteriores da modelação em *Software COMSOL®*, que são as seguintes:

- Definição de n, número de elétrodos sólidos da área total do elétrodo poroso.

$$n = 9 = 3 \times 3 \quad \textbf{(Eq. 7)}$$

- Definição de S (m), área superficial do elétrodo sólido.

$$S = \pi d_f n \qquad \textbf{(Eq. 8)}$$

- Definição de ε, porosidade do elétrodo.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\pi}{4} d_f^2 \frac{n}{L^2} \quad \textbf{(Eq. 9)}$$

- Definição de V (m^2), volume de poro, por unidade de altura.

$$V = L^2 \varepsilon \qquad \textbf{(Eq. 10)}$$

- Cálculo da dimensão lateral do cátodo poroso L (m). L_p (m) é a distância entre poros sólidos.

$$L = ni\, L_p = ni\left(d_p + d_f\right) = ni \times d_p + ni \times d_f \qquad \textbf{(Eq. 11)}$$

- Cálculo da área específica, ou volumétrica, A_V (m^{-1}) – quociente entre área superficial dos elétrodos sólidos, S (m), e o volume do eletrólito contido no cátodo poroso, V (m^2).

$$A_V = \frac{S}{V} = \frac{\pi\, d_f\, n}{L^2\, \varepsilon} = \frac{\pi\, d_f\, ni}{ni^2\, {L_p}^2\, \varepsilon} = \frac{\pi\, d_f}{ni\left(d_p + d_f\right)^2 \varepsilon} \qquad \textbf{(Eq. 12)}$$

- Cálculo da porosidade sólida, ou inversa, do cátodo poroso ε_s.

$$\varepsilon_s = 1 - \varepsilon_l = \frac{\pi}{4}\, {d_f}^2 \frac{n}{L^2} = \frac{\pi}{4}\, {d_f}^2 \frac{(ni)^2}{(ni)^4 {L_p}^4} = \frac{\pi}{4}\, \frac{{d_f}^2}{ni^2 \left(d_p + d_f\right)^4} \qquad \textbf{(Eq. 13)}$$

- Cálculo do diâmetro da fibra d_f (m), através do quociente de S (m), pelo produto de π e de n.

$$d_f = \frac{S}{\pi\, n} \qquad \textbf{(Eq. 14)}$$

- Cálculo do Fator de Forma (Shape Factor - *SF*) a partir do diâmetro de poro (d_p, m), do volume do eletrólito (fase líquida do cátodo, V, m^2) e do comprimento da superfície (S, m).

$$SF = Fator\ de\ Forma = \frac{d_p}{\left(\frac{V}{S/4}\right)} \qquad \textbf{(Eq. 15)}$$

Tendo definido estes parâmetros, é ainda possível decompor *n*, para simplificação da construção geométrica dos casos de estudo do cátodo de zinco poroso, no parâmetro n_i, cuja designação seria a de número de elétrodos sólidos por coluna, ou fila, do cátodo poroso, sendo o seu valor também variável, conforme a característica do modelo em análise, ou seja, conforme cada caso particular. A sua relação com *n* é a seguinte:

$$n_i = \sqrt{n} \ll=\gg n = (n_i)^2 \qquad \textbf{(Eq. 16)}$$

Por exemplo, na primeira característica em estudo, a porosidade do cátodo, *n* é sempre *9*, como se vê na **Equação 7**, sendo, portanto, n_i igual a *3*, sempre, nesses casos. Assim se vê que a **Equação 16** é sempre aplicável a este modelo.

De modo a criar os objetos geométricos representativos dos elétrodos em estudo, no *Software* em causa, para a redução eletroquímica do CO_2, é necessário, primeiro, definir os parâmetros geométricos da **Tabela 2.1.**

Tabela 2.1 – Parâmetros geométricos 2D dos elétrodos negativos porosos em modelação.

Designação	***Símbolo***	***Valor***
Diâmetro do poro	d_p	*Variável*
Diâmetro da fibra do elétrodo sólido	d_f	*Variável*
Número de elétrodos sólidos por linha/coluna	n_i	*Variável*
Comprimento lateral do elétrodo poroso	L	*Variável*

O resultado visual genérico, em termos de *Software COMSOL®*, é o apresentado na **Figura 2.2**, que é a representação 2D da fotografia SEM da ***Figura 1b***, de Luo *et al.* (2019), de parte do elétrodo poroso, criado e analisado, nesse artigo, seguindo os conceitos de geometria de C. Ma *et al.* (2018), ou seja, d_p, d_f, n_i e *L*. Como se pode observar ainda, a ordem de grandeza do objeto é de milímetros, ou seja, de 10^{-3} m.

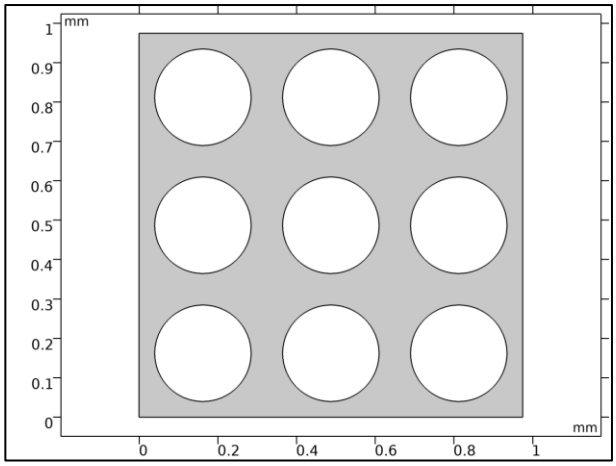

Figura 2.2 – Desenho esquemático de uma estrutura geométrica 2D, sendo esta parte do cátodo poroso visível na fotografia SEM da ***Figura 1b*** de Luo et al. (2019) (32). Esta representação simplificada tem como base os parâmetros de geometria de C. Ma et al. (2018) (34).

2.2.
Pressupostos do Modelo

Como referido anteriormente, no cátodo poroso vai ocorrer a redução eletroquímica do CO_2 segundo a equação (30) (31) (32):

$$CO_2(g) + 2\,H^+(aq.) + 2\,e^- \leftrightarrow CO(g) + H_2O(l) \qquad \textbf{(Eq. 17)}$$

E a redução do protão (em meio ácido) é dada pela equação:

$$2\,H^+(aq.) + 2\,e^- \leftrightarrow H_2(g) \qquad \textbf{(Eq. 18)}$$

Este sistema de elétrodo poroso é extremamente complexo, já que é constituído por termos altamente não-lineares e intrincadas equações parciais diferenciais que conjugam a dinâmica de fluídos e os fenómenos eletroquímicos ocorrentes no modelo do elétrodo poroso (tais como a difusão, migração e convecção das espécies eletricamente carregadas que geram a corrente elétrica do elétrodo, e controlam o seu desempenho).

Para modelação de tal sistema eletroquímico, foram necessários estabelecer alguns pressupostos simplificativos, relacionados com o transporte de espécies:

I. Os materiais do elétrodo são tratados como isotrópicos e homogéneos. (34) (35) (36)

II. O eletrólito é visto como um fluído incompressível sendo o seu fluxo assumido como sendo isotérmico e tratado como fluído de Stokes ("*creeping flow*", com o Número de Reynolds muito inferior a 1, Re << 1)." (34) (35) (36)

III. Os efeitos da gravidade não são levados em conta. (34) (35) (36) (37)

IV. É assumido que o processo está a operar em estado estacionário. Os modos de solução da Modelação em *COMSOL*® estão divididos em duas categorias: *dependentes do tempo* e *estado estacionário*, logo não existe conexão entre tempo e processo de reação neste modelo. (34)

V. Todos os poros são poros efetivos. Isso quer dizer que a disponibilidade do elétrodo é de 100%, porque todos os canais de poros estão conectados neste modelo e não existe zona de estagnação de fluído. (34)

Este modelo de geometria 2D nunca será capaz de representar, perfeitamente, a estrutura geométrica 2D do cátodo de zinco poroso, apresentando este uma estrutura 3D com poros de secção reta irregulares. Por motivos de simplificação da modelação, a aproximação geométrica utilizada neste modelo de referencial 2D será de círculos, representando fibras de zinco cilíndricas do elétrodo sólido.

2.3.
Desenvolvimento Matemático do Modelo

2.3.1.
Modelo de Fluxo do Eletrólito

O fluxo 2D deste modelo é considerado laminar, ou de Stokes ("*creeping flow*"), para modelação da distribuição dos fluxos do eletrólito no elétrodo poroso. (34)

As ***Equações de Navier-Stokes*** (**Equações 19 e 20)** (34) permitem a determinação da queda de pressão nos elétrodos; sendo que u é o vetor de velocidade superficial do fluído ($m.s^{-1}$), p é a pressão no líquido (atm), ρ é a densidade do eletrólito ($kg.m^{-3}$), e ν é a viscosidade dinâmica do fluído ($m^2.s^{-1}$).

$$\nabla \cdot u = 0 \qquad \textbf{(Eq. 19)}$$

$$(u \cdot \nabla)u + \frac{1}{\rho}\nabla p - \upsilon \cdot \nabla^2 u = 0 \quad \textbf{(Eq. 20)}$$

2.3.2.
Modelo de Transferência de Massa

As ***Equações de Conservação de Espécies (Conservação de Matéria) e de Conservação de Carga Elétrica*** (**Equação 21)** (34) (36) definem a transferência de massa deste modelo de elétrodo poroso onde c_i representa a concentração de espécie i ($mol.m^{-3}$), z_i é o número de carga elétrica da espécie i, φ é o potencial elétrico (V), D_i^{eff} é o coeficiente efetivo de difusão da espécie i, u_{eff} é a velocidade efetiva no elétrodo poroso, F é a constante de Faraday (F = 9.648 533 99 24 x 10^4 $C.mol^{-1}$), T é a temperatura (K) e R é a constante dos gases ideais (R = 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

$$-D_i^{eff} \cdot \nabla^2 c_i - \nabla \cdot \left(-\frac{z_i c_i D_i^{eff}}{RT}\nabla\phi\right) + u_{eff} \cdot \nabla c_i = 0 \qquad \textbf{(Eq. 21)}$$

A ***Lei de Darcy*** (**Equação 22)** (34) (38) permite calcular a velocidade efetiva u_{eff} para a **Equação 21**; nesta expressão, p é a pressão (Pa), μ é a viscosidade (Pa.s), e k é a permeabilidade (m^2).

$$u_{eff} = -\frac{k}{\mu}\nabla p \quad \textbf{(Eq. 22)}$$

O ***Modelo de Carman-Kozeny*** (**Equação 23)** (34) determina a permeabilidade k; onde d é o tamanho médio de poro, d_p (m) e ε é a porosidade volumétrica.

$$k = \frac{\varepsilon^3 d^2}{180(1-\varepsilon)^2} \qquad \textbf{(Eq. 23)}$$

A ***Correção de Bruggemann*** (**Equação 24)** (34) (39) calcula D_i^{eff}, ou seja, o coeficiente efetivo de difusão, para completar a definição de concentração local de espécies no elétrodo, pela **Equação 21**; nesta expressão, D_i representa o coeficiente de difusão para a espécie i em solução ($m^2.s^{-1}$).

$$D_i^{eff} = \varepsilon^{1.5} \cdot D_i \qquad \textbf{(Eq. 24)}$$

2.3.3. Eletroquímica do Modelo

A modelação dos processos eletroquímicos que ocorrem no cátodo poroso vai ser baseada nos balanços e equações a seguir descritas.

O ***Balanço Elétrico Total no Eletrólito*** (**Equação 25)** (34) é eletricamente neutro.

$$\sum_i z_i \cdot c_i = 0 \qquad \textbf{(Eq. 25)}$$

O ***Balanço de Conservação de Rendimento Elétrico*** (**Equação 26)** (34) (35) (37); onde i_l é a carga a entrar no eletrólito, i_s é a carga a sair da fase sólida e i é a densidade de corrente em rede, dada pela **Equação 26**.

$$\nabla \cdot i_l = -\nabla \cdot i_s = \nabla \cdot i \qquad \textbf{(Eq. 26)}$$

A ***Condutividade Elétrica do Eletrólito*** σ_l ($S.m^{-1}$) é dada pela **Equação 27** (34) (36).

$$\sigma_l = \frac{F^2}{RT} \sum_{i=1}^{n} z_i^2 D_i c_i \qquad \textbf{(Eq. 27)}$$

A ***Densidade de Corrente no Eletrólito*** i_l (V) é dada pela **Equação 28** (34) (36).

$$i_l = F \sum_{i=1}^{n} z_i(-D_i - \sigma_l \nabla \phi_l) \qquad \textbf{(Eq. 28)}$$

Novamente, a ***Correção de Bruggemann*** é utilizada na determinação das condutividades elétricas do eletrólito σ_l (**Equação 29**, $S.m^{-1}$) (34) (39), e do elétrodo sólido σ_s (**Equação 30**, $S.m^{-1}$) (34) (39), na sua forma efetiva.

$$\sigma_l^{eff} = \varepsilon^{1.5} \cdot \sigma_l \qquad \textbf{(Eq. 29)}$$

$$\sigma_s^{eff} = (1-\varepsilon)^{1.5} \cdot \sigma_s \qquad \textbf{(Eq. 30)}$$

A ***Lei de Ohm*** é utilizada para calcular o potencial do eletrólito φ_l (**Equação 31**, V) (34), e o potencial do elétrodo sólido φ_s (**Equação 32**, V) (34).

$$i_l = -\sigma_l^{eff} \cdot \nabla \phi_l \qquad \textbf{(Eq. 31)}$$

$$i_s = -\sigma_s^{eff} \cdot \nabla \phi_s \qquad \textbf{(Eq. 32)}$$

A ***Equação de Nernst*** (**Equações 33 e 34)** (34) (40) permite determinar o Potencial de Equilíbrio E_{eq} (V) das reações eletroquímicas ocorrentes, sendo que a_i é a atividade da espécie i e ne é o número de eletrões transferidos na reação eletroquímica (sendo $ne = 2$ no presente caso).

$$E_{eq,CO_2} = E^0_{CO_2} + \frac{R\,T}{ne\,F} \cdot ln\left(\frac{[a_{CO_2}]}{[a_{CO}]}\right) \qquad \textbf{(Eq. 33)}$$

$$E_{eq,H^+} = E^0_{H^+} + \frac{R\,T}{ne\,F} \cdot ln\left(\frac{[a_{H^+}]}{[a_{H_2}]}\right) \qquad \textbf{(Eq. 34)}$$

A ***Sobretensão Elétrica*** η (**Equação 35**, V) (34) (36) (40) é calculada através dos resultados obtidos para as **Equação 31 (**φ_l, V), **Equação 32** (φ_s, V) e **Equação 33** (E_{eq,CO_2}, V).

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq,CO_2} \qquad \textbf{(Eq. 35)}$$

A ***Densidade de Corrente de Permuta Negativa*** i_0 (A.m^{-2}) é dada pelas **Equações 36 e 37** (34) (40); nas quais K_f representa as constantes cinéticas da CO_2RR e da HER (mol.m^{-2}.s^{-1}), e a_{neg} é o coeficiente de transferência para as espécies reduzidas (CO e H_2).

$$i_{0,CO_2} = F \cdot K_{f,CO_2} \cdot [a_{CO_2}]^{(1-\alpha_{neg,CO_2})} \cdot [a_{CO}]^{(\alpha_{neg,CO_2})} \cdot (mol.m^{-3}) \qquad \textbf{(Eq. 36)}$$

$$i_{0,H^+} = F \cdot K_{f,H^+} \cdot [a_{H^+}]^{(1-\alpha_{neg,H^+})} \cdot [a_{H_2}]^{(\alpha_{neg,H^+})} \cdot (mol.m^{-3}) \qquad \textbf{(Eq. 37)}$$

A ***taxa de receção de reagente nas superfícies*** do cátodo poroso ***por difusão a partir do eletrólito*** γ_i (m.s^{-1}) é dada pela **Equação 38** (34); sendo d (m), neste caso, a distância média inter-fibra no elétrodo poroso de zinco (igual a d_p).

$$\gamma_i = \frac{D_i}{d} \qquad \textbf{(Eq. 38)}$$

A ***Concentração Superficial nos Elétrodos Sólidos*** determina as concentrações superficiais das espécies reduzidas CO e H_2 (**Equações 39 e 40,** mol.m^{-3}) (34) (36) (37) (40), e das espécies oxidadas CO_2 e H^+ (**Equações 41 e 42**, mol.m^{-3}) (34) (36) (37) (40).

$$c_{CO,s} = \frac{c_{CO} + \varepsilon K_{f,CO_2} \cdot e^{-\frac{F\eta}{neRT}} \left(\frac{c_{CO}}{\gamma_{CO_2}} + \frac{c_{CO_2}}{\gamma_{CO}} \right)}{1 + \varepsilon K_{f,CO_2} \left(\frac{e^{-\frac{F\eta}{neRT}}}{\gamma_{CO_2}} + \frac{e^{\frac{F\eta}{neRT}}}{\gamma_{CO}} \right)} \textbf{(Eq. 39)}$$

$$c_{H_2,s} = \frac{c_{H_2} + \varepsilon K_{f,H^+} \cdot e^{-\frac{F\eta}{neRT}} \left(\frac{c_{H_2}}{\gamma_{H^+}} + \frac{c_{H^+}}{\gamma_{H_2}} \right)}{1 + \varepsilon K_{f,H^+} \left(\frac{e^{-\frac{F\eta}{neRT}}}{\gamma_{H^+}} + \frac{e^{\frac{F\eta}{neRT}}}{\gamma_{H_2}} \right)} \quad \textbf{(Eq. 40)}$$

$$c_{CO_2,s} = \frac{c_{CO_2} + \varepsilon K_{f,CO_2} \cdot e^{\frac{F\eta}{neRT}} \left(\frac{c_{CO}}{\gamma_{CO_2}} + \frac{c_{CO_2}}{\gamma_{CO}} \right)}{1 + \varepsilon K_{f,CO_2} \left(\frac{e^{-\frac{F\eta}{neRT}}}{\gamma_{CO_2}} + \frac{e^{\frac{F\eta}{neRT}}}{\gamma_{CO}} \right)} \quad \textbf{(Eq. 41)}$$

$$c_{H^+,s} = \frac{c_{H^+} + \varepsilon K_{f,H^+} \cdot e^{\frac{F\eta}{neRT}} \left(\frac{c_{H_2}}{\gamma_{H^+}} + \frac{c_{H^+}}{\gamma_{H_2}} \right)}{1 + \varepsilon K_{f,H^+} \left(\frac{e^{-\frac{F\eta}{neRT}}}{\gamma_{H^+}} + \frac{e^{\frac{F\eta}{neRT}}}{\gamma_{H_2}} \right)} \quad \textbf{(Eq. 42)}$$

Os ***Quocientes/Coeficientes para as Espécies Reduzidas*** C_R CO e H_2 (**Equações 43 e 44)** (34), e para as ***Espécies Oxidadas*** C_O CO_2 e H+ (**Equações 45 e 46)** (34), são apresentados abaixo.

$$C_{R,CO_2} = \frac{c_{CO,s}}{c_{CO}} \quad \textbf{(Eq. 43)}$$

$$C_{R,H^+} = \frac{c_{H_2,s}}{c_{H_2}} \quad \textbf{(Eq. 44)}$$

$$C_{O,CO_2} = \frac{c_{CO_2,s}}{c_{CO_2}} \textbf{(Eq. 45)}$$

$$C_{O,H^+} = \frac{c_{H^+,s}}{c_{H^+}} \quad \textbf{(Eq. 46)}$$

A densidade de corrente local que passa na célula eletroquímica, em função do potencial aplicado, é modelada através de um dos ***Casos Limites da Equação de Butler-Volmer*** (**Equações 48, 49, 50 e 51)** (34) (40) (36), nomeadamente, através da ***Equação de Tafel*** (**Equação 52)** (32), que é válida na zonas de sobretensões elevadas em que:

$$\left| E - E_{eq} \right| \gg 0 \qquad \textbf{(Eq. 47)}$$

$$i_{loc,CO_2} = i_{0,CO_2} \left\{ [a_{CO}] \, exp \left[\frac{(1-\alpha_{CO_2}) neF\eta}{RT} \right] - [a_{CO_2}] \, exp \left(\frac{\alpha_{CO_2} neF\eta}{RT} \right) \right\} \quad \textbf{(Eq. 48)}$$

$$i_{loc,H^+} = i_{0,H^+}\left\{[a_{H_2}]\, exp\left[\frac{(1-\alpha_{H^+})neF\eta}{RT}\right] - [a_{H^+}]\, exp\left(\frac{\alpha_{H^+}neF\eta}{RT}\right)\right\} \quad \textbf{(Eq. 49)}$$

$$i_{loc,s,CO_2} = i_{0,CO_2}\left\{C_{R,CO_2}\, exp\left[\frac{(1-\alpha_{CO_2})neF\eta}{RT}\right] - C_{O,CO_2}\, exp\left(\frac{\alpha_{CO_2}neF\eta}{RT}\right)\right\} \quad \textbf{(Eq. 50)}$$

$$i_{loc,s,H^+} = i_{0,H^+}\left\{C_{R,H^+}\, exp\left[\frac{(1-\alpha_{H^+})neF\eta}{RT}\right] - C_{O,H^+}\, exp\left(\frac{\alpha_{H^+}neF\eta}{RT}\right)\right\} \quad \textbf{(Eq. 51)}$$

$$i_{loc} = -\, i_{0,CO_2} \times 10^{\frac{\eta}{A_c}} \quad \textbf{(Eq. 52)}$$

A aplicabilidade da Equação de Tafel, para cálculo da densidade de corrente local, em detrimento da Equação de Butler-Volmer, é devida à validade da condição matemática enunciada na **Equação 47**, mas também devido ao fato de que o valor absoluto das sobretensões elétricas simuladas (**Equação 35**), com o presente Modelo de Cátodo de Zinco Poroso, que é aproximadamente igual ao Potencial Padrão da CO_2RR (0.73037 V vs. RHE) para todas as simulações efetuadas, é sempre superior a 0.1 V. Este ***Formalismo Matemático de Tafel*** (**Equação 52**) relaciona a densidade de corrente produzida num elétrodo com a diferença de potencial entre o elétrodo e o seio do eletrólito, ou seja, com a sobretensão elétrica gerada. Ao se considerar este caso válido, as concentrações de espécies, reduzidas e oxidadas, no elétrodo e no seio do eletrólito, são consideradas praticamente iguais, sendo que a densidade de corrente varia somente em função do potencial aplicado. Tal igualdade de concentrações deriva do pressuposto de que a velocidade de transferência de massa no elétrodo é muito maior do que a velocidade cinética da CO_2RR, o que implica que a geração de carga elétrica pela reação de redução do CO_2 é controlada pela sua cinética química lenta. A última consideração demonstra, igualmente, que a CO_2RR no sentido inverso, em estado estacionário, é desprezável em comparação com a velocidade cinética da mesma reação no sentido direto.

Para uso das Equações anteriormente enunciadas nas sub-secções **2.3.2. e 2.3.3.**, os valores das *Constantes de Transporte de Espécies e Eletroquímicas*, necessários à modelação do cátodo de zinco poroso no *Software COMSOL®*, estão disponíveis na **Tabela 2.2.**

Tabela 2.2 – Constantes relacionadas com os parâmetros de Transporte e de Eletroquímica da CO_2RR.

Designação	***Símbolo***	***Valor***	***Unidades***	***Fonte Bibliográfica***
Condutividade do Elétrodo	σ_s	16.6×10^6	$S.m^{-1}$	(41)
Coeficiente de Difusão de CO_2	D_{CO2}	1.920×10^{-9}	$m^2.s^{-1}$	(42)
Coeficiente de Difusão de CO	D_{CO}	2.030×10^{-9}	$m^2.s^{-1}$	(42)
Coeficiente de Difusão de H^+	D_H	9.312×10^{-9}	$m^2.s^{-1}$	(34) (40)
Coeficiente de Difusão de OH^-	D_{OH}	5.270×10^{-9}	$m^2.s^{-1}$	(43)
Potencial Padrão de CO_2 vs. RHE	E_0	0.73037	V	(32) (44) (45)
Constante Cinética de CO_2	K_f	*Variável*	$m.s^{-1}$	(32)
Coeficiente de Transferência de CO_2	α	0.5	---	(46)
Declive Catódico de Tafel de CO_2	A_c	- 74	$mV.dec^{-1}$	(32)
Densidade do Eletrólito	ρ	1000	$Kg.m^{-3}$	(46)
Viscosidade do Eletrólito	μ	0.001	Pa.s	(46)

O cálculo do potencial padrão $E_0{}^{CO_2}$ *(V vs. RHE)* da reação de redução-oxidação do CO_2-para-CO, e do CO-para-CO_2, é efetuado segundo a **Equação 56** (32). É pretendido, agora, encontrar o valor numérico desse potencial padrão $E_0{}^{CO_2}$, na forma *V (vs. RHE)*. A informação, a partir da qual esta determinação começa, é a de que o potencial padrão, da reação em causa (CO_2RR), é do seguinte valor, na forma *V (vs. SHE)* (44):

$$E_0^{CO_2}\ (vs.SHE) = -0.104\ V\ (vs.SHE) \quad \textbf{(Eq. 53)}$$

Sendo desta forma, e para utilização da **Equação 56** acima referida, é necessário saber a expressão matemática que converte *V (vs. SHE)* em *V (vs. Ag/AgCl)*, que é a seguinte (45):

$$E\ (vs.Ag/AgCl) = +0.22249\ (\pm 0.00013)\ V\ (vs.Ag/AgCl) \quad \textbf{(Eq. 54)}$$

Com este dado, a conversão fica completa através da próxima adição (44) (45):

$$E_0^{CO_2}(vs.Ag/AgCl) = E_0^{CO_2}\ (vs.SHE) + E\ (vs.Ag/AgCl) = \quad \textbf{(Eq. 55)}$$
$$= [-0.104\ V\ (vs.SHE)] + [+0.22249\ V\ (vs.Ag/AgCl)] =$$
$$= 0.11849\ V\ (vs.Ag/AgCl)$$

Agora, com o valor de potencial padrão $E_0{}^{CO_2}$ *(V vs. Ag/AgCl)* obtido na **Equação 55**, e sabendo que o pH no seio do eletrólito catódico é de 6.8 (32), então o cálculo do potencial padrão $E_0{}^{CO_2}$ *(V vs. RHE)* da reação fica completo, da seguinte forma (32) (44) (45):

$$E_0^{CO_2}(vs.RHE) = E_0^{CO_2}(vs.Ag/AgCl) + 0.21\ V + 0.0591\ V \times pH = \quad \textbf{(Eq. 56)}$$
$$= [0.11849\ V\ (vs.Ag/AgCl)] + 0.21\ V + 0.0591\ V \times 6.8 =$$
$$= 0.73037\ V\ (vs.RHE)$$

2.3.4. Condições Fronteira do Modelo

A **Figura 2.2** permite ver a disposição física deste Modelo, para efeitos de melhor compressão da presente sub-secção em discussão.

O Modelo deste elétrodo poroso trabalha em estado estacionário.

Os limites superior e inferior, geométricos, são nulos, em termos de fluxos de transporte de espécies (**Equação 57)** (34).

$$N_i \cdot \vec{n} = 0 \begin{Bmatrix} 0 \le x \le L, y = 0 \\ 0 \le x \le L, y = L \end{Bmatrix} \quad \textbf{(Eq. 57)}$$

A distribuição de concentração das espécies é simétrica ao longo de eixo dos yy.

Uma ***Condição de Neumann*** (**Equação 58)** (34) regula a pressão do elétrodo poroso, sendo esta aplicada a todos os limites dos domínios de integração do Modelo, excetuando à entrada e à saída.

$$\nabla p \cdot \vec{n} = 0 \ (exceto\ entrada/saída) \qquad \textbf{(Eq. 58)}$$

As ***Condições Fronteira da Entrada*** (**Equações 59 e 60)** (34) funcionam pelo seguinte método: as espécies entram com a concentração do seio da solução, e com a velocidade de entrada, ou pressão de entrada, que é determinada pelo fluxo da bomba escolhida; sendo que $c_{i,0}$ é a concentração inicial da espécie i à entrada (mol.m^{-3}), e que P_{in} é a pressão de entrada pré-estabelecida para o Modelo de elétrodo poroso em questão.

$$c_i = c_{i,0} \qquad \textbf{(Eq. 59)}$$

$$p = P_{in} \qquad \textbf{(Eq. 60)}$$

As ***Condições Fronteira de Saída*** (**Equações 61 e 62)** (34); sendo que $\vec{n}$ expressa o vetor normal unitário de saída (m.s^{-1}), e que P_{out} (atm) é a pressão de saída pré-estabelecida para este Modelo de elétrodo poroso.

$$-\vec{n} \cdot D_i \cdot \nabla c_i = 0 \qquad \textbf{(Eq. 61)}$$

$$p = P_{out} \qquad \textbf{(Eq. 62)}$$

A simulação neste Modelo é só de meia célula, um elétrodo, o cátodo.

O ***Coletor de Corrente Negativa do Elétrodo Negativo*** (**Equação 63)** (34); onde φ_s é o potencial do elétrodo negativo (V), que está implementado no coletor da extremidade superior do elétrodo poroso, e E_c é um intervalo de determinados valores de potencial elétrico aplicado (V), entre os quais opera o elétrodo neste estudo.

$$\phi_s = E_c \qquad \textbf{(Eq. 63)}$$

O potencial elétrico do coletor do eletrólito do cátodo é definido pela **Equação 64** (34).

$$\phi_l = E_{c,l} \qquad \textbf{(Eq. 64)}$$

A corrente de saída do domínio é, igualmente, caracterizada pela **Equação 65** (32) (34), relativa ao fluxo volumétrico de saída do eletrólito do compartimento do cátodo poroso, sendo que Q_V significa fluxo volumétrico (m^3.s^{-1}, mL.min^{-1}), e que $Q_{V,out}$ é o mesmo que o fluxo volumétrico de saída, do eletrólito do compartimento do cátodo (m^3.s^{-1}, mL.min^{-1}).

$$Q_V = Q_{V,out} \qquad \textbf{(Eq. 65)}$$

2.3.5.
Detalhes Numéricos do Modelo

O Modelo deste elétrodo poroso foi simulado em *Software COMSOL Multiphisics®*, com os seguintes módulos de implementação:

- Distribuição de Corrente Secundária;
- Transporte de Espécies Diluídas;
- Fluído de Stokes; em língua inglesa (como no *Software COMSOL®*) nomeado "*Creeping Flow*".

O método de cálculo utilizado é finito. As variáveis inerentes aos módulos de *Eletroquímica e de Transporte de Espécies* são de discretização quadrática.

O acoplamento das variáveis que interligam os módulos de Transferência de Massa e de Eletroquímica criam situações de modelação com cálculos não-lineares, cuja solução é extremamente sensível aos valores iniciais fornecidos.

Todos os três módulos de implementação são resolvidos com o Método Numérico Direto MUMPS.

A Tolerância de Erro Relativo escolhida para esta modelação é de 1×10^{-3}.

3. CONSTRUÇÃO DO MODELO

3.1. Geometria do Modelo

Com vista à corroboração dos resultados do modelo, outro dos principais objetivos da presente tese é a transposição dos resultados experimentais de Luo *et al.* (2019) para o *Software COMSOL®*, de modo a traduzir os resultados da simulação em termos de Eletroquímica (Curvas de Polarização), por forma a permitir a comparação direta com os resultados do artigo dos autores, nomeadamente os da **Figura 3.1**.

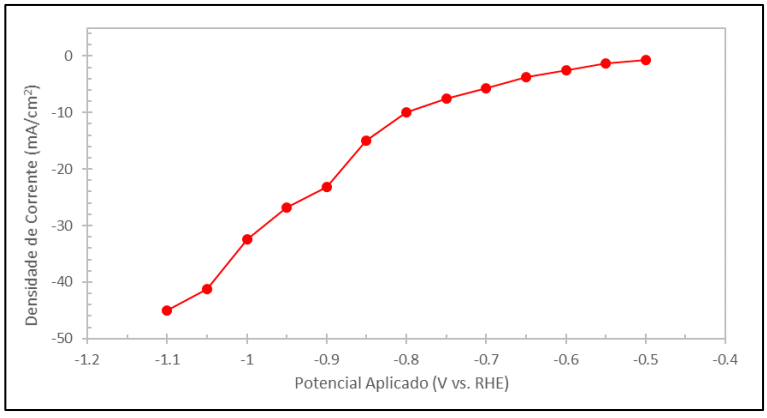

Figura 3.1 – Curva de polarização do elétrodo de zinco poroso de Luo et al. (2019) (32).

Este objetivo é, essencialmente, para fins de ***Validação Experimental*** das futuras simulações/previsões do Modelo do cátodo de zinco poroso, que são o objetivo central deste trabalho de modelação em *Software COMSOL®*.

Sendo o artigo de Luo *et al.* (2019) um trabalho de caráter experimental, e sendo o propósito criar uma simulação semelhante à modelação de C. Ma *et al.* (2018), então foi necessário aproximar geometricamente os dois modelos: definir diâmetro de poro (d_p), comprimento lateral do elétrodo (ou porção do mesmo, L) e número de elétrodos sólidos visíveis no elétrodo (ou em parte dele) por linha, ou coluna (n_i).

Estes dados foram retirados, por inferência, das ***Figuras 1a e 1b***, de Luo *et al.* (2019), e de descrições dos elétrodos dados por este artigo, tais como: "P-Zn foi eletrodepositado numa peça de *mesh* de Cu (80 *mesh*, Alfa Aesar), …" (32) e "Os altamente organizados macro-poros ***(Figura 1b)*** com diâmetros de aproximadamente 80 µm são herdados da *mesh* de Cu ***(Figura 1a)***, …" (32).

A marca de escala de 250 µm, na extremidade inferior direita das duas fotografias SEM, nas ***Figuras 1a e 1b***, de Luo *et al.* (2019), é passível de ser usada para calcular o L desconhecido, através de medições e de proporcionalidade direta. Ora, a marca de escala mede 1.5

cm e o comprimento da fotografia SEM (que é quadrada), 5.85 cm (no caso das ***Figuras 1a e 1b***, claro, já que as dimensões são ajustáveis, mas sempre proporcionais), logo:

$$Factor\ de\ Correção = FC = \frac{Lado\ Fotografia\ SEM}{Marca\ Escala} = \frac{5.85\ cm}{1.5\ cm} = 3.9 \qquad \textbf{(Eq. 66)}$$

Obtendo este ***Factor de Correção FC***, por proporcionalidade direta, determinar L é simplesmente efetuar o seguinte produto:

$$L = FC \cdot Valor\ Real\ Marca\ Escala = 3.9 \cdot 250\ \mu m = 975\ \mu m \qquad \textbf{(Eq. 67)}$$

A dimensão L permite obter uma, das duas mais importantes dimensões deste sistema geométrico – diâmetro da fibra dos elétrodos sólidos d_f, ainda em falta. Ora, com a observação das ***Figuras 1a e 1b***, surge a seguinte expressão matemática, que é uma forma modificada da **Equação 11**:

$$L = n_i\ L_p \Leftrightarrow L = n_i(d_p + d_f) \Leftrightarrow d_f = \frac{L}{n_i} - d_p = \frac{975\ \mu m}{3} - 80\ \mu m = 245\ \mu m \quad \textbf{(Eq. 68)}$$

Com o cálculo deste dado final, assim surge a **Tabela 3.1**, à qual se pode acrescentar uma linha, com a informação disponível na *Informação de Suporte* de Luo *et al.* (2019), relativa à ***Espessura do Elétrodo Poroso Z*** (m): "A *mesh* de Cu (0.4 cm x 0.5 cm, com uma espessura retangular para suporte de [Z =] 0.2 cm x 0.5 cm)…" (32). Deste modo, todas as informações necessárias estão disponíveis para construir uma estrutura geométrica 2D do elétrodo poroso (uma parte dele), de Luo *et al.* (2019), passível de simulação em *Software COMSOL®*.

Tabela 3.1 – Parâmetros geométricos de C. Ma et al. (2018), aplicados ao cátodo utilizado por Luo et al. (2019).

Designação	***Símbolo***	***Valor (Unidades)***	***Fonte Bibliográfica***
Diâmetro do poro	d_p	80 (μm)	(32)
Diâmetro da fibra dos elétrodos sólidos	d_f	245 (μm)	(32)
Número de elétrodos sólidos por fila/coluna	n_i	3	(32)
Comprimento lateral do elétrodo poroso	L	975 (μm)	(32)
Espessura do elétrodo poroso	Z	0.2 (cm)	(32)

Para construção da estrutura geométrica deste modelo, foram igualmente definidas algumas expressões matemáticas essenciais aos cálculos posteriores da simulação em *Software COMSOL®*, tendo estas já sido definidas na secção **2.1. – Equações 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 16**.

O resultado visual, em termos de *Software COMSOL®*, é o apresentado na **Figura 2.2**, que é a representação 2D da fotografia SEM da ***Figura 1b*** de Luo *et al.* (2019), de parte do elétrodo poroso, criado e analisado, nesse artigo, seguindo os conceitos de geometria de C. Ma *et al.* (2018), ou seja, d_p, d_f, n e L. Como se pode observar ainda, a ordem de grandeza do objeto é de milímetros, ou seja, de 10^{-3} m.

3.2.
Validação do Modelo

Para validar o modelo, é necessário alimentar o *Software de Simulação/Modelação COMSOL Multiphysics*® com os parâmetros geométricos do modelo, assim como os parâmetros de operação.

Os parâmetros operacionais utilizados neste modelo, que são os mesmos de Luo *et al.* (2019), são apresentados na **Tabela 3.2.** Os parâmetros geométricos foram indicados na **Tabela 3.1.**

Tabela 3.2 – Parâmetros operacionais utilizados na validação do cátodo poroso de zinco.

Designação	***Símbolo***	***Valor***	***Unidades***	***Fonte Bibliográfica***
Temperatura Operacional	T	295.00	K	(32)
Pressão da Entrada	P_{in}	1	atm	(32)
Fluxo Volum. da Saída	Q_{out}	21	$mL.min^{-1}$	(32)
Concentração Inicial de CO_2	$c_{CO2,0}$	34	$mol.m^{-3}$	(32) (47)
Concentração Inicial de CO	$c_{CO,0}$	1	$mol.m^{-3}$	(32)
Concentração Inicial de H^+	$c_{H,0}$	1.6×10^{-4}	$mol.m^{-3}$	(32)
Concentração Inicial de OH^-	$c_{OH,0}$	6.3×10^{-5}	$mol.m^{-3}$	(32)
pH do Eletrólito	pH	6.8	---	(32)
Potencial Aplicado vs. RHE	E_c	-1.5 a -0.5	V	(32)
Temperatura Referência	T_{ref}	298.15	K	PTN
Pressão Referência	P_{ref}	1	atm	PTN

O *Software* de simulação impede a inserção de concentrações iniciais nulas, logo, foi atribuído um valor residual à Concentração Inicial de CO ($c_{CO,0}$, $mol.m^{-3}$). A Concentração Inicial de CO_2 ($c_{CO2,0}$, $mol.m^{-3}$) é a solubilidade do dióxido de carbono em água, ou em soluções aquosas, como é o caso do eletrólito utilizado. As Concentrações Iniciais de H^+ ($c_{H,0}$, $mol.m^{-3}$) e de OH^- ($c_{OH,0}$, $mol.m^{-3}$) são calculadas pelas expressões:

$$c_{H,0} = 10^{-pH} = 10^{-6.8} = 1.6 \times 10^{-4}\ mol.m^{-3} \qquad \textbf{(Eq. 69)}$$

$$c_{OH,0} = 10^{-pOH} = 10^{-(14-6.8)} = 10^{-7.2} = 6.3 \times 10^{-5}\ mol.m^{-3} \qquad \textbf{(Eq. 70)}$$

É necessário abrir um parênteses neste ponto: por motivos de sobrestimação de valores pela modelação da densidade de corrente de permuta (i_0, $A.m^{-2}$) através da **Equação 36**, a alteração desta equação foi necessária na modelação matemática das simulações do Modelo do cátodo poroso de zinco no *Software COMSOL*®, para obtenção de resultados de densidade de corrente coerentes com os resultados do artigo de validação experimental.

Deste modo, foi proposta a **Equação 71** (34) (40), como expressão matemática modificada, para cálculo/modelação da ***Densidade de Corrente Negativa de Permuta Normalizada*** $i_0(N_k)$ ($A.m^{-2}$):

$$i_{0,CO_2}(N_k) = F \cdot K_{f,CO_2} \cdot [a_{CO_2}]^{(1-\alpha_{neg,CO_2})} \cdot [a_{CO}]^{(\alpha_{neg,CO_2})} \cdot N_k \cdot (mol.m^{-3}) \quad \textbf{(Eq. 71)}$$

Assim, é aqui introduzida a ***Constante Numérica Adimensional de Modelação*** N_k, que permite alterar a ordem de grandeza da densidade de corrente, quando esta atinge ordens de grandeza muito superiores, ou inferiores, às coerentes com as dos resultados de Luo *et al.* (2019), usando a **Equação 36.**

Para concretizar melhor estes conceitos, e encerrar o parênteses aberto no ponto acima, ver o seguinte exemplo: para o potencial aplicado dos elétrodos sólidos - 0.50 (V vs. RHE) (32), a densidade de corrente obtida com a **Equação 36** seria de ≈ - 3.8 x 10^7 mA.cm^{-2}, enquanto com a **Equação 71** seria de ≈ - 0.625 mA.cm^{-2} (32), assumindo que o N_k utilizado neste caso fosse de 1.6544 x 10^{-8}, já que este valor de constante adimensional corrige, razoavelmente, as oito ordens de grandeza de aumento, de que parece sofrer a **Equação 36**, na modelação matemática das simulações dos casos de cátodos porosos de zinco em estudo, no potencial aplicado de - 0.50 V (vs. RHE). Desta forma, através do ajuste do valor de N_k, os valores de densidade de corrente simulados estarão sempre numa ordem de grandeza coerente com a do artigo de validação experimental de Luo *et al.* (2019).

Prosseguindo, a **Figura 3.2** apresenta os valores obtidos experimentalmente para o fluxo de CO em função do potencial aplicado. Estes valores estão listados, conjuntamente com os valores da Constante Numérica Adimensional N_k, na **Tabela 3.3.** Estas constantes numéricas foram obtidas através de um processo de iterações no *Software COMSOL®*, usando a ***Equação de Tafel*** (**Equação 52**), visando a obtenção dos valores experimentais da densidade corrente (i_{loc}, mA.cm^{-2}) alcançados por Luo *et al.* (2019).

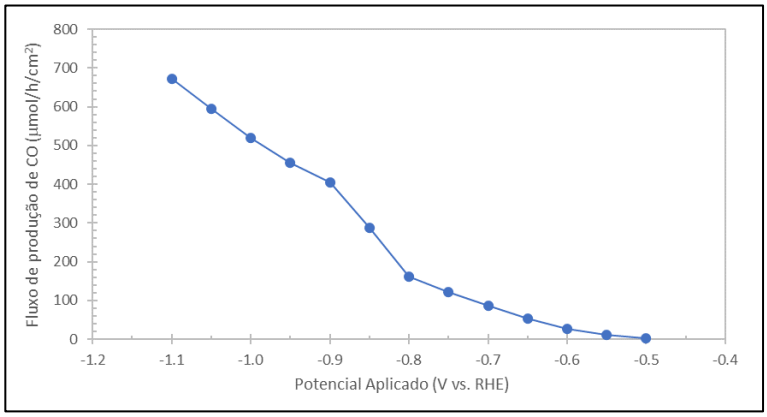

Figura 3.2 – Fluxos de produção de CO obtidos por Luo et al. em função do potencial aplicado. (32)

Tabela 3.3 - Fluxos de produção de CO (JK_{fCO_2}, µmol.h^{-1}.cm^{-2}), em função do potencial aplicado vs. RHE, e Constante Numérica Adimensional (N_k). (32)

Potencial Aplicado (V vs. RHE)	*Fluxo de Produção de CO, JK_f (µmol.h^{-1}.cm^{-2})*	*Constante Numérica Adimensional, N_k*
-0.50	3	1.6544 x 10^{-8}
-0.55	13	3.8299 x 10^{-10}
-0.60	28	6.2055 x 10^{-11}

Potencial Aplicado (V vs. RHE)	*Fluxo de Produção de CO, JK_f ($\mu mol.h^{-1}.cm^{-2}$)*	*Constante Numérica Adimensional, N_k*
-0.65	53	1.1624×10^{-13}
-0.70	88	1.2305×10^{-9}
-0.75	123	9.4486×10^{-10}
-0.80	163	6.1148×10^{-10}
-0.85	288	3.5910×10^{-10}
-0.90	405	1.1678×10^{-11}
-0.95	455	2.3120×10^{-16}
-1.00	520	1.2244×10^{-11}
-1.05	595	2.9112×10^{-11}
-1.10	671	6.1029×10^{-10}

A constante cinética da CO_2RR (K_{f,CO_2}, $m^2.s^{-1}$) (34) é calculada a partir da **Equação 72** (32) (34), que é o quociente entre o fluxo de produção de CO (JK_{f,CO_2}, $\mu mol.h^{-1}.cm^{-2}$) (32) e a concentração local de CO (cCO, $mol.m^{-3}$) no cátodo de zinco poroso.

$$K_{f,CO_2} = \frac{JK_{f,CO_2}}{cCO} \qquad \textbf{(Eq. 72)}$$

Esta constante cinética é introduzida na **Equação 71** para calcular a densidade de corrente de permuta normalizada. Na **Figura 3.3** apresenta-se o logaritmo da densidade de corrente de permuta normalizada em função do potencial aplicado. Verifica-se que esta densidade de corrente varia consoante os valores de N_k, e de K_{f,CO_2} ($m^2.s^{-1}$) (32), de modo que são estes os fatores determinantes do valor da densidade de corrente de permuta normalizada [$i_0(N_k)$, $mA.cm^{-2}$]. Verifica-se, assim que, na modelação deste modelo, a constante N_k é extremamente relevante.

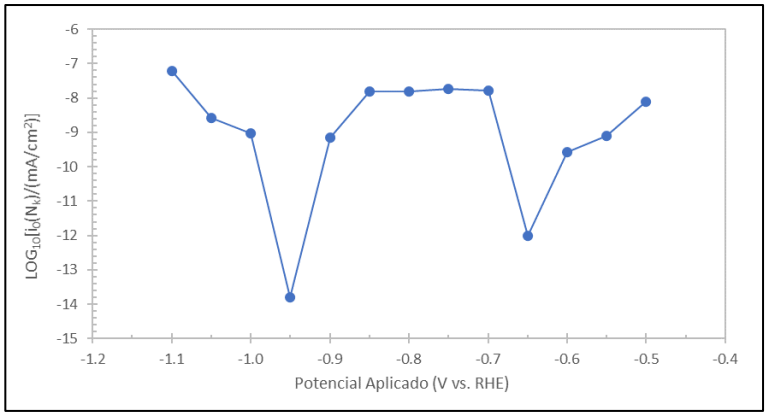

Figura 3.3 – Densidade de corrente de permuta normalizada calculada em função do potencial aplicado.

Com as informações apresentadas até agora, e com a sua implementação no *Software COMSOL Multiphysics®*, é obtida a ***Curva de Polarização***, com base nos resultados experimentais de Luo *et al.* (2019).

Na **Figura 3.4**, apresenta-se a curva simulada (curva azul) e os valores experimentais (curva vermelha) (32) da densidade de corrente em função do potencial aplicado.

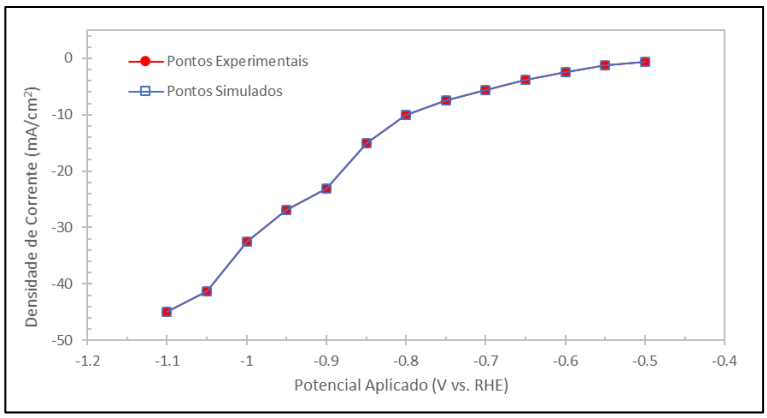

Figura 3.4 – Comparação entre os valores experimentais da densidade de corrente em função do potencial aplicado e a curva simulada. Curva azul: curva simulada; curva vermelha: dados experimentais (32).

Como se pode constatar pela observação da **Figura 3.4**, o modelo desenvolvido fornece uma excelente descrição do comportamento experimental do cátodo poroso de zinco. O maior erro relativo, entre as duas séries, é de 0.1%, para o potencial aplicado de -0.95 V (vs. RHE). Desta forma, pode-se considerar que o modelo se encontra validado.

3.3. Extrapolação da Curva de Polarização até a um Potencial Aplicado de -1.5 V vs. RHE

Com o objetivo de alargar o âmbito do modelo do cátodo poroso de zinco, em termos da gama de potenciais aplicados, foi efetuada uma extrapolação dos valores de densidade de corrente (i_{loc}, mA.cm^{-2}) desde -1.10 V (vs. RHE) até -1.50 V (vs. RHE), utilizando uma metodologia de caráter maioritariamente gráfico, com uma pequena componente algébrica. Sabe-se que as curvas de polarização têm, em geral, um perfil gráfico semelhante ao da **Figura 3.5.**

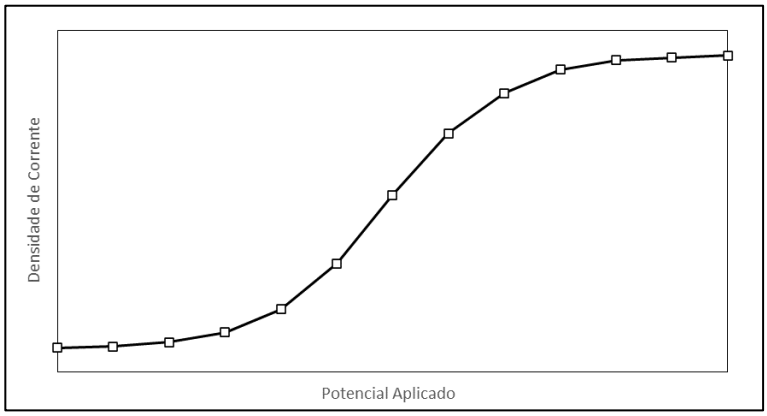

Figura 3.5 - Curva de polarização padrão, inspirada em C. Ma et al. (2018). (34)

Fazendo uso das tendências gráficas inerentes a esta curva, foi possível estabelecer um paralelo entre os diferenciais de densidade de corrente (i_{loc}, mA.cm^{-2}), dos intervalos de potencial mínimo, dos pontos experimentais de Luo *et al.* (2019), e extrapolar os pontos seguintes, através de operações algébricas, a partir dessas informações.

Tendo presentes todas as informações descritas na presente secção, é possível obter a **Tabela 3.4**, que mostra os resultados das operações algébricas descritas no parágrafo anterior, e a **Figura 3.6**, que é a representação gráfica desses resultados, sendo, portanto, a *Curva de Polarização*, com extrapolação até -1.50 V (vs. RHE), que era o objetivo desta secção.

Tabela 3.4 – Diferenciais das densidades de corrente, calculados com base nas densidades de corrente simuladas, em função dos potenciais aplicados de -0.5 a -1.5 V (vs. RHE). (32)

Potencial Aplicado (V vs. RHE)	*Nº de Ordem*	*Densidade de Corrente, i_{loc} (mA.cm^{-2})*	*Diferencial da Densidade de Corrente, i_{loc} (mA.cm^{-2})*
-0.50	1	-0.625	-0.625
-0.55	2	-1.250	-0.625
-0.60	3	-2.500	-1.250
-0.65	4	-3.750	-1.250
-0.70	5	-5.650	-1.900
-0.75	6	-7.500	-1.850
-0.80	7	-10.000	-2.500
-0.85	8	-15.000	-5.000
-0.90	9	-23.150	-8.150
-0.95	10	-26.850	-3.700
-1.00	11	-32.500	-5.650
-1.05	12	-41.250	-8.750
-1.10	13	-45.000	-3.750
-1.15	14	-47.500	-2.500
-1.20	15	-49.350	-1.850
-1.25	16	-51.250	-1.900
-1.30	17	-52.500	-1.250
-1.35	18	-53.750	-1.250
-1.40	19	-54.375	-0.625
-1.45	20	-55.000	-0.625
-1.50	21	-55.000	0.000

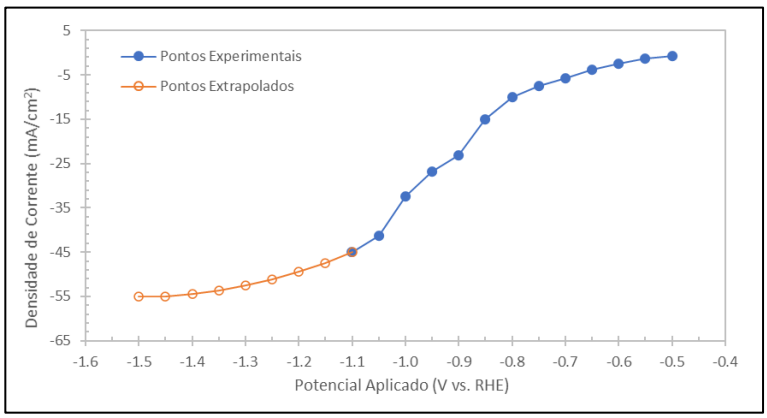

Figura 3.6 – Curva de polarização do elétrodo negativo poroso de zinco, entre os potenciais elétricos de -0.5 a -1.5 V (vs. RHE). A curva azul é a dada por Luo et al. (2019), na ***Figura 2a*** (32); a curva laranja é a Extrapolação.

Os valores extrapolados foram alvos de simulação, no *Software COMSOL®*, para obter a simulação completa da *Curva de Polarização*, na gama de potencial alargado referida.

Mas para tal, é necessário extrapolar os valores dos *Fluxos de Produção de CO* entre estes potenciais, o que constitui a primeira parte desta tarefa.

Quando se faz uma regressão linear (***Regressão 1***) de todos os valores deste parâmetro, do trabalho de Luo *et al.* (2019), essa série de pontos apresenta uma tendência linear, tal como mostra o seu coeficiente de correlação R^2 de 0.9444. No entanto, o ajuste pode ser melhorado ao proceder a uma seleção dos pontos de melhor ajuste, que são os dos potenciais aplicados seguintes: -0.70, -0.75, -0.85, -0.90, -0.95, -1.00, -1.05 e -1.10 V (vs. RHE). A regressão linear desta nova série de fluxos de produção (***Regressão 2***) obtém um ajuste melhorado de R^2 de 0.9935, sendo, por isso, a expressão matemática dessa regressão linear aquela utilizada para cálculo de extrapolação dos valores dos *Fluxos de Produção de CO*, para os potenciais de -1.15 a -1.50 V (vs. RHE).

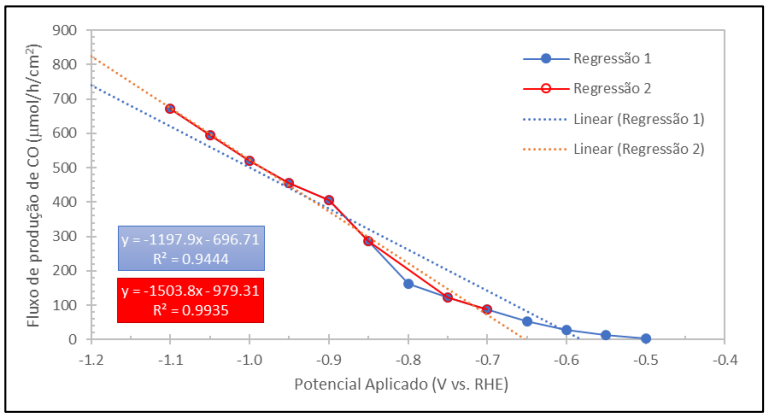

Figura 3.7 – Fluxos de produção de CO (linha azul) e Regressão 2 (linha vermelha), e correspondentes retas de regressão linear (Regressão 1, linha tracejada azul; Regressão 2, linha tracejada vermelha), com as respetivas expressões matemáticas (Regressão 1, caixa azul; Regressão 2, vermelha). (32)

Os resultados desta extrapolação de valores, juntamente com os valores fornecidos por Luo *et al.* (2019), estão representados na **Figura 3.8,** e são listados na **Tabela 3.5**, em função do potencial elétrico aplicado (V vs. RHE).

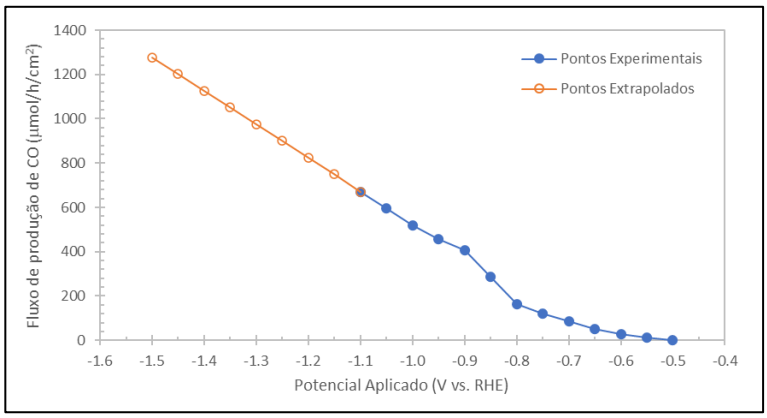

Figura 3.8 – Fluxos de produção de CO entre os potenciais de -0.50 a -1.10 V vs. RHE (curva azul) (32); fluxos de produção de CO extrapolados, entre os potenciais de -1.15 a -1.50 V vs. RHE (curva laranja).

Tabela 3.5 – Fluxos de produção de CO extrapolados (μmol.h^{-1}.cm^{-2}), em função do potencial aplicado, entre os potenciais de -1.15 a -1.50 V (vs. RHE).

Potencial Aplicado (V vs. RHE)	*Fluxo de Produção de CO, Extrapolado, JK_f (μmol.h^{-1}.cm^{-2})*
-1.15	750
-1.20	825
-1.25	900
-1.30	976
-1.35	1051
-1.40	1126
-1.45	1201
-1.50	1276

A segunda parte da tarefa é inferir o resto dos valores da Constante Numérica Adimensional N_k, com base em iterações com o *Software COMSOL*®, tendo em vista a obtenção dos valores de densidade de corrente (i_{loc}, mA.cm^{-2}) obtidos através da Extrapolação gráfica/algébrica já mencionada, para cada um dos potenciais aplicados vs. RHE da gama de potencial alargada. Os resultados inferidos são apresentados na **Tabela 3.6.**

Tabela 3.6 – Densidades de corrente simuladas para a Extrapolação, em função dos potenciais aplicados de -0.5 a -1.5 V (vs. RHE), com respetivas constantes N_k's. (32)

Potencial Aplicado (V vs. RHE)	*Modelo Simulado, Densidade de Corrente, i_{loc} (mA.cm^{-2})*	*Constante Numérica Adimensional, N_k*
-0.50	-0.625	1.6544×10^{-8}
-0.55	-1.250	3.8299×10^{-10}
-0.60	-2.500	6.2055×10^{-11}
-0.65	-3.748	1.1624×10^{-13}
-0.70	-5.649	1.2305×10^{-9}
-0.75	-7.499	9.4486×10^{-10}
-0.80	-9.999	6.1148×10^{-10}
-0.85	-14.999	3.5910×10^{-10}
-0.90	-23.149	1.1678×10^{-11}
-0.95	-26.823	2.3120×10^{-16}
-1.00	-32.498	1.2244×10^{-11}
-1.05	-41.249	2.9112×10^{-11}
-1.10	-44.998	6.1029×10^{-10}
-1.15	-47.499	4.2937×10^{-10}
-1.20	-49.349	2.9792×10^{-10}
-1.25	-50.112	3.6032×10^{-15}
-1.30	-52.500	2.9009×10^{-10}
-1.35	-53.750	2.3736×10^{-10}
-1.40	-54.375	1.9106×10^{-10}
-1.45	-55.000	1.5292×10^{-10}
-1.50	-54.998	1.2006×10^{-10}

A terceira parte da tarefa é observar os valores das densidades de correntes de permuta, correspondentes à Extrapolação efetuada, que estão na base Eletroquímica dessa parte do modelo construído. Desta forma, na **Figura 3.9**, representa-se o logaritmo da densidade de corrente de permuta em função do potencial elétrico aplicado vs. RHE, para o cátodo poroso de zinco em estudo.

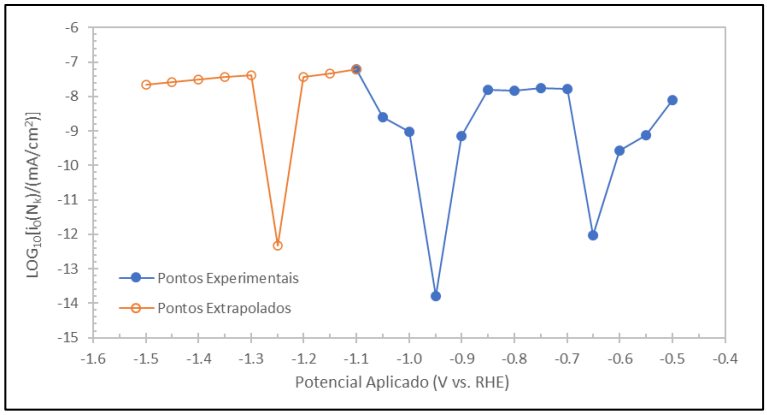

Figura 3.9 – Densidade de corrente de permuta calculada para ser utilizada na simulação de um cátodo poroso de zinco. A linha azul é dada por Luo *et al.* (2019) (32); a linha laranja é referente à Extrapolação.

A quarta parte, e última, da tarefa é confirmar o comportamento da Constante Numérica Adimensional N_k deste modelo de cátodo de zinco poroso, cuja representação gráfica pode ser vista na **Figura 3.10**, em função do seu potencial aplicado vs. RHE.

É possível concluir, após todas estas observações, que N_k é o principal fator do produto que é a **Equação 71**, sendo que $i_0(N_k)$ é uma série geométrica com uma tendência constante, por volta dos 10^{-9} mA.cm^{-2}, tendo picos nos potenciais aplicados de -0.65, -0.95 e -1.25 V (vs. RHE). Visto que JK_{f,CO_2} (µmol.h^{-1}.cm^{-2}), logo K_{f,CO_2} (m^2.s^{-1}), é uma função estritamente decrescente (32), e, no entanto, $i_0(N_k)$ é praticamente constante, tal induz à conclusão de que N_k é o fator dessa tendência horizontal (apesar da sua própria irregularidade gráfica).

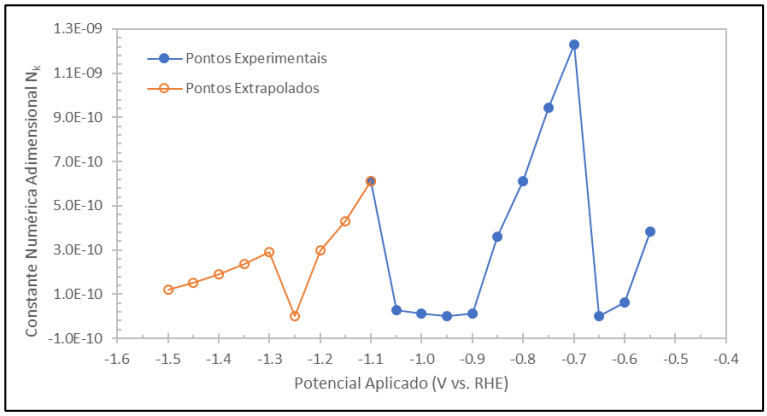

Figura 3.10 – Extrapolação das Constantes Numéricas Adimensionais Nk, entre os potenciais de -1.15 a -1.50 V (vs. RHE). A linha azul é dada por Luo *et al.* (2019) (32); a linha laranja é referente à Extrapolação.

4.
PREVISÕES DO MODELO

4.1.
Comportamento do Cátodo de Zinco Poroso - Modelação com o *Formalismo de Tafel*

As previsões do comportamento do cátodo poroso de zinco vão ser simuladas, com base no formalismo do ***Declive Catódico de Tafel***, do *Software COMSOL®*. Neste formalismo, a densidade de corrente que passa na célula eletroquímica, em função do potencial aplicado vs. RHE, é modelada através de um dos *Casos Limites da Equação de Butler-Volmer*, nomeadamente, através da *Equação de Tafel* (**Equação 52)**, que é válida na zonas de sobretensões elevadas em que a **Equação 47** é verdadeira.

Com o fim de melhorar o desempenho do elétrodo, foram consideradas as seguintes fases de otimização, conforme a **Figura 4.1.** Este foi o esquema feito nesta tese, mas poderíamos, por exemplo, utilizar um Diâmetro de Poro ótimo associado a um Fator de Forma ótimo, de modo a melhorar, ainda mais, o desempenho do cátodo de zinco poroso.

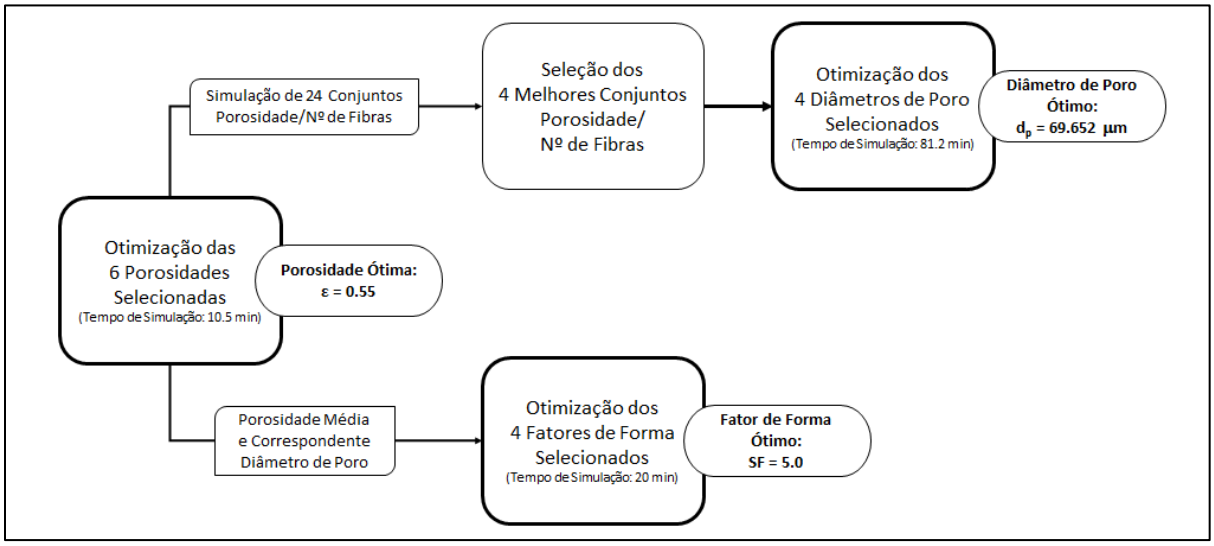

Figura 4.1 - Esquema das etapas de otimização do cátodo de zinco poroso simulado.

Para as simulações da presente secção, serão utilizadas as condições operacionais e alguns dos parâmetros geométricos de Luo *et al.* (2019): *L* e *Z*, em todos os casos de estudo; incluindo n_i, nos casos de estudo da porosidade e da morfologia do elétrodo (**Tabela 3.1**). As condições operacionais foram apresentadas na **Tabela 3.2.**

As **Tabela 3.6** listam os Fluxos de Produção de CO (JK_{f,CO_2}, µmol.h^{-1}.cm^{-2}) (32), e as Constantes Numéricas Adimensionais (N_k), em função do potencial elétrico aplicado (V vs. RHE), para o caso de Validação e Extrapolação do Modelo do cátodo poroso de zinco.

A **Equação 72** relaciona a variável K_{f,CO_2} ($m^2.s^{-1}$) (34), com a variável JK_{f,CO_2} ($\mu mol.h^{-1}.cm^{-2}$) (32), através do seu quociente com a variável do Modelo do cátodo de zinco poroso, *cCO*, ou seja, a Concentração Local de CO ($mol.m^{-3}$).

Tudo isto dito, os procedimentos seguintes são a investigação sistemática das variações dos seguintes fatores: da porosidade, da distribuição do diâmetro de poro e da morfologia do elétrodo (Fator da Forma, *SF*) do Modelo do cátodo de zinco poroso, utilizando o formalismo do ***Declive Catódico de Tafel.***

4.1.1. Variação da Porosidade

A variação da porosidade das estruturas geométricas das simulações do Modelo do cátodo de zinco poroso, utilizando a ***Equação de Tafel***, é estudada na presente sub-secção. Os parâmetros geométricos, geradores das porosidades desejadas, estão descritos na **Tabela 4.1.**

Tabela 4.1 – Parâmetros geométricos das diferentes porosidades do cátodo de zinco poroso.

Sistema	*Porosidade, ε*	*Diâmetro da fibra, d_f (m)*	*Diâmetro do poro, d_p (m)*	*Comprimento da superfície, S (m)*	*Nº elétrodos sólidos, n*
AL	0.8037	1.6248×10^{-4}	1.6252×10^{-4}	4.5940×10^{-3}	9
BL	0.7173	1.9499×10^{-4}	1.3001×10^{-4}	5.5131×10^{-3}	9
CL	0.6152	2.2749×10^{-4}	9.7513×10^{-5}	6.4320×10^{-3}	9
VAL	0.5537	2.4500×10^{-4}	8.0000×10^{-5}	6.9272×10^{-3}	9
DL	0.5500	2.4601×10^{-4}	7.8994×10^{-5}	6.9556×10^{-3}	9
EL	0.4973	2.6001×10^{-4}	6.4988×10^{-5}	7.3517×10^{-3}	9

A obtenção da **Tabela 4.1** ocorreu através da escolha de seis porosidades para aplicação no Modelo de cátodo de zinco poroso em estudo, sendo que quatro delas são também porosidades analisadas por C. Ma *et al.* (2018) (0.8037, 0.7173, 0.6152 e 0.4973) (34), enquanto as outras duas são a porosidade do Modelo de Validação e Extrapolação (0.5537) (32) e a porosidade otimizada para este cátodo (0.5500). Tendo estas porosidades, e mantendo o número de elétrodos sólidos no cátodo do caso de Validação e Extrapolação do Modelo (n = 9) (32), é possível obter o diâmetro da fibra (d_f, m) através da **Equação 14** para cada um dos sistemas de porosidade, assim como a partir de d_f se pode calcular o diâmetro de poro (d_p, m) pela **Equação 11**, e o comprimento superficial (S, m) através da **Equação 8.**

A **Tabela 4.2** mostra as *Constantes Numéricas Adimensionais* N_k*'s*, para efeitos de simulação do Modelo do cátodo de zinco poroso, utilizando a ***Equação de Tafel***, entre os potenciais elétricos aplicados de -0.5 a -1.5 V (vs. RHE). O método de aquisição destas constantes foi iterativo, através do *Software COMSOL®*, de modo a encontrar as densidades de corrente, para cada ponto de potencial do intervalo acima definido, o mais coerentes possível com a tendência geométrica da função da densidade de corrente, em função do potencial aplicado vs. RHE, de modo que o resultado gráfico da curva de polarização fosse harmonioso com a forma canónica desse tipo de gráficos (já ilustrada na **Figura 3.5**).

Tabela 4.2 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Constantes Numéricas Adimensionais (N_k's), de acordo com as diferentes porosidades.

Potencial Aplicado (V vs. RHE)	*Constante Numérica Adimensional, N_k*					
	Sistema AL	*Sistema BL*	*Sistema CL*	*Sistema VAL*	*Sistema DL*	*Sistema EL*
-0.50	1.6544×10^{-8}	1.6544×10^{-8}	1.6544×10^{-8}	1.6544×10^{-8}	1.6544×10^{-8}	1.6544×10^{-8}
-0.55	3.8299×10^{-10}	3.8299×10^{-10}	3.8299×10^{-10}	3.8299×10^{-10}	3.8299×10^{-10}	1.6294×10^{-12}
-0.60	1.3399×10^{-10}	8.1024×10^{-11}	7.6947×10^{-12}	6.2055×10^{-11}	6.2055×10^{-11}	3.3815×10^{-13}
-0.65	3.4922×10^{-13}	2.2057×10^{-12}	2.0382×10^{-12}	1.1624×10^{-13}	1.1624×10^{-13}	4.7904×10^{-10}
-0.70	3.0591×10^{-12}	1.4219×10^{-12}	7.0896×10^{-15}	1.2305×10^{-9}	1.2305×10^{-9}	3.4754×10^{-10}
-0.75	4.1242×10^{-12}	7.3553×10^{-14}	4.8279×10^{-10}	9.4486×10^{-10}	9.4486×10^{-10}	7.7713×10^{-10}
-0.80	1.4811×10^{-12}	6.7843×10^{-15}	1.0681×10^{-15}	6.1148×10^{-10}	6.1148×10^{-10}	1.1243×10^{-10}
-0.85	4.7099×10^{-15}	1.6898×10^{-10}	1.0859×10^{-10}	3.5910×10^{-10}	3.5910×10^{-10}	3.4565×10^{-10}
-0.90	2.5939×10^{-10}	2.0035×10^{-10}	3.7505×10^{-11}	1.1678×10^{-11}	2.1116×10^{-10}	1.2855×10^{-10}
-0.95	2.3807×10^{-10}	1.9947×10^{-10}	1.6937×10^{-10}	2.3120×10^{-16}	6.4724×10^{-10}	1.9389×10^{-10}
-1.00	1.7949×10^{-15}	1.6646×10^{-10}	2.1671×10^{-10}	1.2244×10^{-11}	2.7182×10^{-11}	1.4084×10^{-10}
-1.05	9.9734×10^{-10}	1.5817×10^{-15}	1.5581×10^{-10}	2.9112×10^{-11}	2.0298×10^{-11}	---
-1.10	7.1367×10^{-10}	6.8851×10^{-10}	4.5615×10^{-16}	6.1029×10^{-10}	6.5098×10^{-10}	2.6258×10^{-10}
-1.15	4.6007×10^{-10}	5.2639×10^{-10}	4.6996×10^{-10}	4.2937×10^{-10}	4.5724×10^{-10}	2.0187×10^{-10}
-1.20	2.0049×10^{-10}	3.4988×10^{-10}	3.1806×10^{-10}	2.9792×10^{-10}	3.1531×10^{-10}	1.5166×10^{-10}
-1.25	8.6209×10^{-11}	8.9089×10^{-11}	2.8365×10^{-10}	3.6032×10^{-15}	3.8260×10^{-10}	1.1345×10^{-10}
-1.30	5.8902×10^{-11}	1.5723×10^{-10}	1.7755×10^{-10}	2.9009×10^{-10}	3.1003×10^{-10}	8.4109×10^{-11}
-1.35	2.4400×10^{-16}	1.0632×10^{-11}	1.3319×10^{-10}	2.3736×10^{-10}	2.4893×10^{-10}	6.2209×10^{-11}
-1.40	1.5984×10^{-10}	4.7850×10^{-11}	9.7631×10^{-11}	1.9106×10^{-10}	1.9902×10^{-10}	4.5701×10^{-11}
-1.45	4.1515×10^{-11}	1.3230×10^{-16}	1.5524×10^{-11}	1.5292×10^{-10}	1.5820×10^{-10}	2.0270×10^{-16}
-1.50	1.9342×10^{-10}	1.5111×10^{-10}	---	1.2006×10^{-10}	1.2381×10^{-10}	1.6900×10^{-10}

Com estes N_k's é possível utilizar as **Equações 50, 52 e 71,** calculando, assim, densidades de corrente i_{loc} (mA.cm^{-2}) coerentes, para desenho das curvas de polarização, de cada uma das simulações pretendidas (nesta sub-secção, de seis diferentes porosidades do cátodo de zinco poroso).

4.1.1.1. Perfis de Concentração do CO_2 do Modelo

A sub-secção seguinte é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, dos gráficos de Perfis de Concentração do CO_2, alimentação da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes porosidades definidas: ε = 0.8037 (Sistema AL, **Figura 4.2**); ε = 0.7173 (Sistema BL, **Figura 4.3**); ε = 0.6152 (Sistema CL, **Figura 4.4**); ε = 0.5537 (Sistema VAL, **Figura 4.5**); ε = 0.5500 (Sistema DL, **Figura 4.6**); e ε = 0.4973 (Sistema EL, **Figura 4.7**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de Concentração do CO_2 foi de -1.10 V (vs. RHE).

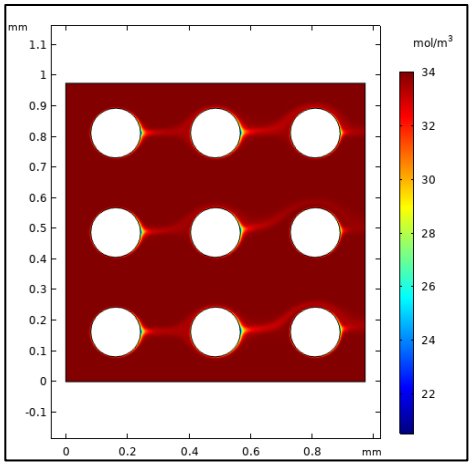

Figura 4.2 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema AL, Porosidade 0.8037.

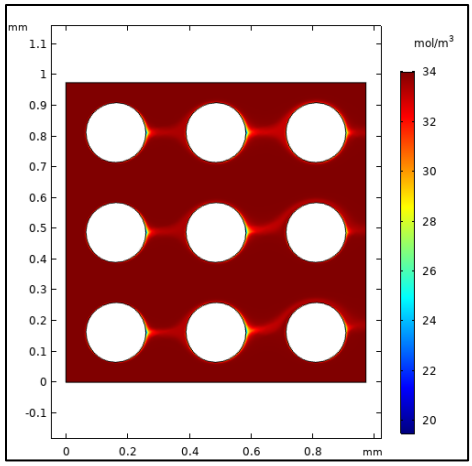

Figura 4.3 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema BL, Porosidade 0.7173.

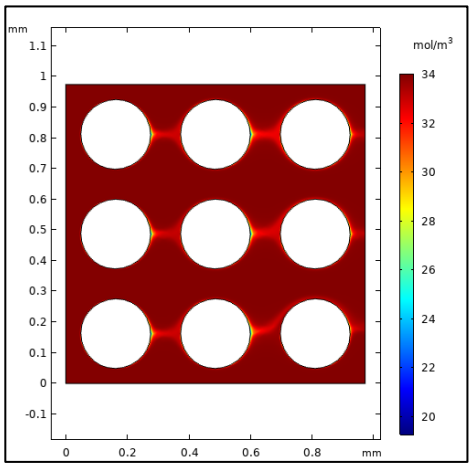

Figura 4.4 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema CL, Porosidade 0.6152.

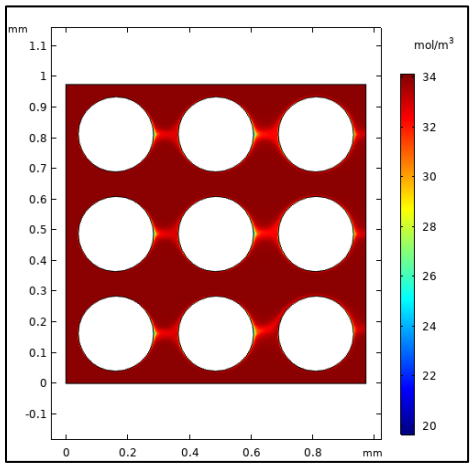

Figura 4.5 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema VAL, Porosidade 0.5537.

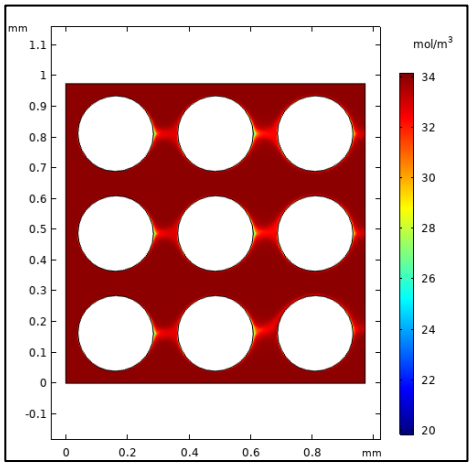

Figura 4.6 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema DL, Porosidade 0.5500.

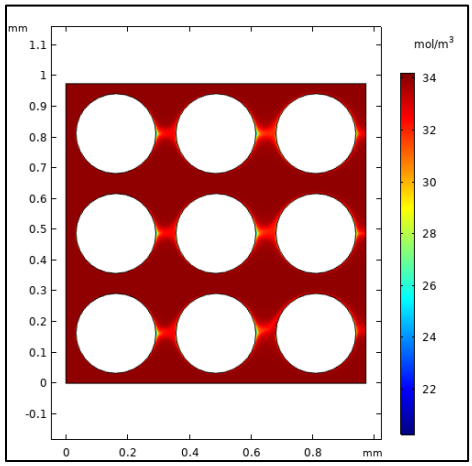

Figura 4.7 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema EL, Porosidade 0.4973.

4.1.1.2. Perfis de pH do Modelo

A sub-secção seguinte é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, dos gráficos de Perfis de pH, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes porosidades definidas: ε = 0.8037 (Sistema AL, **Figura 4.8**); ε = 0.7173 (Sistema BL, **Figura 4.9**); ε = 0.6152 (Sistema CL, **Figura 4.10**); ε = 0.5537 (Sistema VAL, **Figura 4.11**); ε = 0.5500 (Sistema DL, **Figura 4.12**); e ε = 0.4973 (Sistema EL, **Figura 4.13**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de pH foi de -1.10 V (vs. RHE).

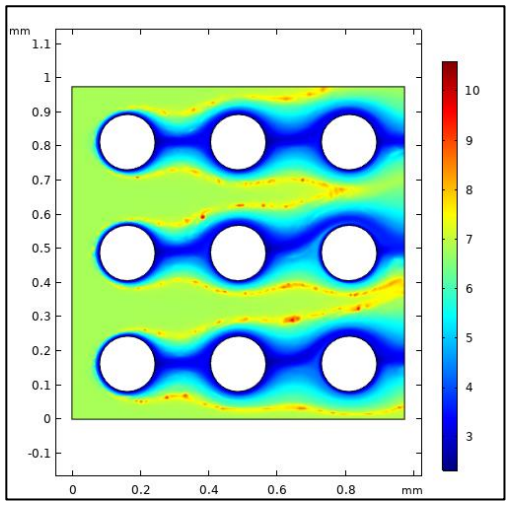

Figura 4.8 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema AL, Porosidade 0.8037.

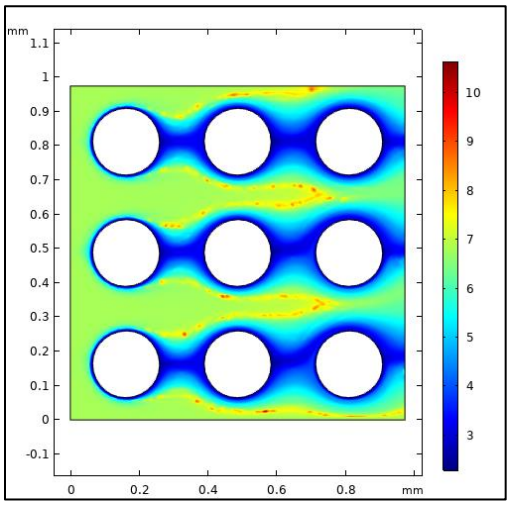

Figura 4.9 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema BL, Porosidade 0.7173.

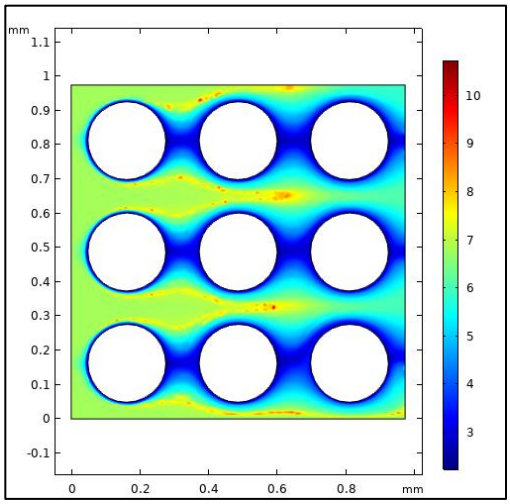

Figura 4.10 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema CL, Porosidade 0.6152.

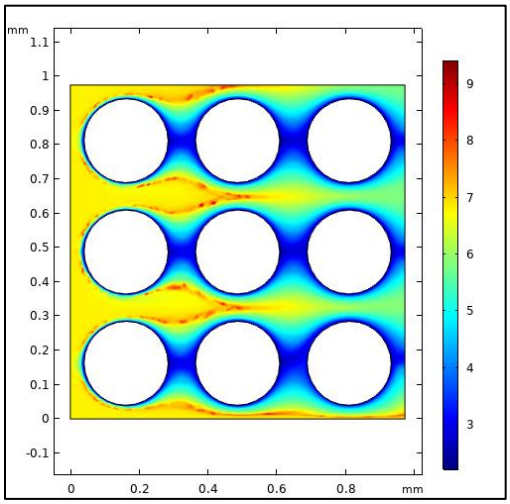

Figura 4.11 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema DL, Porosidade 0.5500.

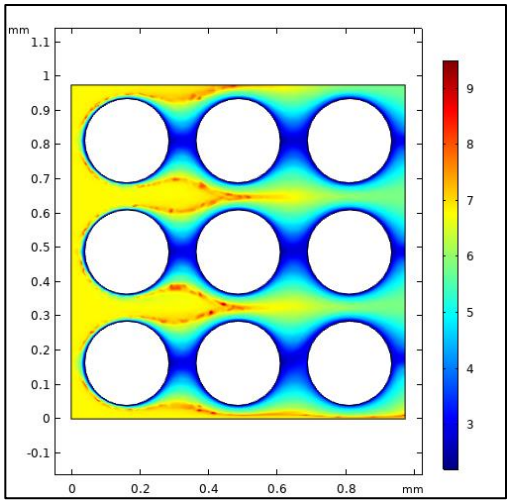

Figura 4.12 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema VAL, Porosidade 0.5537.

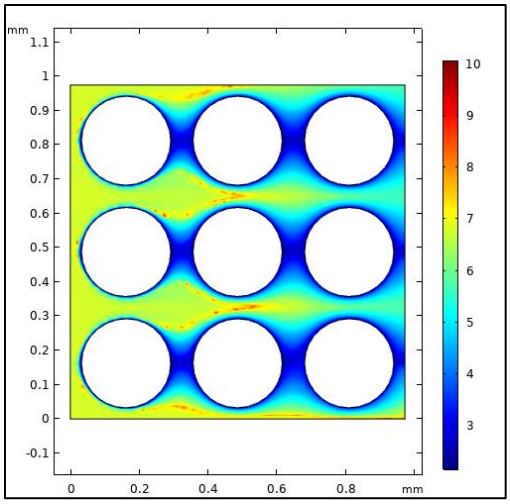

Figura 4.13 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema EL, Porosidade 0.4973.

4.1.1.3. Curvas de Polarização do Modelo

A sub-secção seguinte é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, das Curvas de Polarização, ou seja, dos gráficos das densidades de correntes (i_{lo}, mA.cm^{-2}) simuladas obtidas, em função dos respetivos potenciais aplicados, no intervalo de -1.50 a -0.50 V (vs. RHE), provenientes da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes porosidades definidas: ε = 0.8037 (Sistema AL); ε = 0.7173 (Sistema BL); ε = 0.6152 (Sistema CL); ε = 0.5537 (Sistema VAL); ε = 0.5500 (Sistema DL); e ε = 0.4973 (Sistema EL).

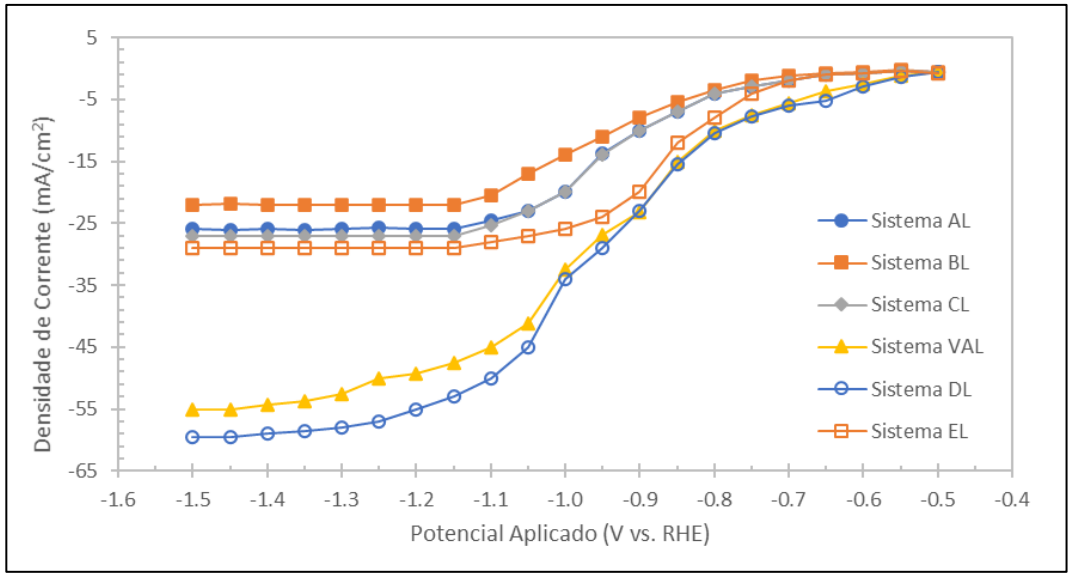

Figura 4.14 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Curvas de polarização das diferentes porosidades.

4.1.2.
Variação da Distribuição do Diâmetro de Poro

A variação da distribuição do diâmetro de poro das estruturas geométricas das simulações do Modelo do cátodo de zinco poroso, utilizando a ***Equação de Tafel***, é estudada na presente sub-secção. Os parâmetros geométricos, geradores das distribuições do diâmetro de poro desejadas, estão descritos na **Tabela 4.3.**

Tabela 4.3 – Parâmetros geométricos dos diferentes diâmetros de poro do cátodo de zinco poroso.

Sistema	*Porosidade, ε*	*Diâmetro da fibra, d_f (m)*	*Diâmetro do poro, d_p (m)*	*Comprimento da superfície, S (m)*	*Nº elétrodos sólidos, n*
FL	0.7173	1.4624×10^{-4}	9.7511×10^{-5}	7.3508×10^{-3}	16
GL	0.8037	6.9634×10^{-5}	6.9652×10^{-5}	1.0719×10^{-2}	49
HL	0.5537	1.4700×10^{-4}	4.8000×10^{-5}	1.1545×10^{-2}	25
IL	0.4973	1.5601×10^{-4}	3.8993×10^{-5}	1.2253×10^{-2}	25

A obtenção da **Tabela 4.3** ocorreu através da escolha de seis porosidades para aplicação no Modelo de cátodo de zinco poroso em estudo, sendo que quatro delas são também porosidades analisadas por C. Ma *et al.* (2018) (0.8037, 0.7173, 0.6152 e 0.4973) (34), enquanto as outras duas são a porosidade do Modelo de Validação e Extrapolação (0.5537) (32) e a porosidade otimizada para este cátodo (0.5500). Tendo estas porosidades, e variando o número de elétrodos sólidos no cátodo (n = 16, 25, 36 e 49), é possível obter o diâmetro da fibra (d_f, m) através da **Equação 14** para cada um dos sistemas de distribuição do diâmetro de poro, assim como a partir de d_f se pode calcular o diâmetro de poro (d_p, m) pela **Equação 11**, e o comprimento superficial (S, m) através da **Equação 8**. Tendo estes vinte e quatro casos do Modelo de cátodo de zinco poroso, foram brevemente simulados no *Software COMSOL®*, e os quatro melhores sistemas de distribuição do diâmetro de poro, em termos de Eletroquímica, foram selecionados para integrar a **Tabela 4.3** e serem os casos de estudo da distribuição do diâmetro de poro do Modelo de cátodo de zinco poroso da presente tese.

Tabela 4.4 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Constantes Numéricas Adimensionais (N_k's), de acordo com as diferentes distribuições de diâmetro de poro.

Potencial Aplicado (V vs. RHE)	*Constante Numérica Adimensional, N_k*			
	Sistema FL	*Sistema GL*	*Sistema HL*	*Sistema IL*
-0.50	3.4864×10^{-8}	3.4864×10^{-8}	4.2808×10^{-9}	4.8900×10^{-9}
-0.55	1.4507×10^{-9}	7.2951×10^{-10}	4.7294×10^{-12}	2.2440×10^{-11}
-0.60	9.3725×10^{-12}	2.0187×10^{-10}	2.7755×10^{-13}	2.1917×10^{-9}
-0.65	5.8782×10^{-11}	4.9520×10^{-11}	7.1126×10^{-10}	---
-0.70	1.1673×10^{-12}	1.4686×10^{-12}	1.0850×10^{-9}	4.3159×10^{-15}
-0.75	2.0941×10^{-14}	7.0902×10^{-14}	8.0097×10^{-10}	2.8250×10^{-12}
-0.80	2.7993×10^{-9}	3.9226×10^{-9}	1.5593×10^{-9}	7.3666×10^{-10}
-0.85	6.4841×10^{-10}	2.8581×10^{-9}	1.9068×10^{-10}	1.7054×10^{-11}
-0.90	8.3239×10^{-10}	1.2442×10^{-9}	2.5748×10^{-10}	3.6595×10^{-10}
-0.95	4.0012×10^{-15}	2.9793×10^{-15}	1.3311×10^{-13}	---
-1.00	7.6201×10^{-10}	1.2246×10^{-9}	---	8.2148×10^{-10}
-1.05	1.0604×10^{-9}	9.7326×10^{-10}	---	5.5456×10^{-10}

Potencial Aplicado (V vs. RHE)	*Constante Numérica Adimensional, N_k*			
	Sistema FL	*Sistema GL*	*Sistema HL*	*Sistema IL*
-1.10	8.2671×10^{-10}	7.2415×10^{-10}	5.5344×10^{-10}	3.4605×10^{-10}
-1.15	3.6999×10^{-10}	5.0315×10^{-10}	3.6863×10^{-10}	---
-1.20	2.6052×10^{-10}	3.3959×10^{-10}	2.4616×10^{-10}	2.7696×10^{-10}
-1.25	2.1748×10^{-15}	---	1.6058×10^{-10}	2.6195×10^{-11}
-1.30	9.8424×10^{-10}	1.5881×10^{-9}	1.0082×10^{-10}	5.5885×10^{-11}
-1.35	7.9349×10^{-10}	9.9900×10^{-10}	1.2511×10^{-19}	1.6070×10^{-10}
-1.40	6.3661×10^{-10}	7.9597×10^{-10}	2.2680×10^{-10}	1.0990×10^{-10}
-1.45	5.0701×10^{-10}	6.3218×10^{-10}	1.6667×10^{-10}	7.1920×10^{-11}
-1.50	3.9838×10^{-10}	4.9916×10^{-10}	7.3487×10^{-11}	4.3899×10^{-11}

4.1.2.1. Perfis de Concentração do CO_2 do Modelo

A sub-secção seguinte é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, dos gráficos de Perfis de Concentração do CO_2, alimentação da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes distribuições do diâmetro de poro definidas: d_p = 97.511 µm (Sistema FL, **Figura 4.15**); d_p = 69.652 µm (Sistema GL, **Figura 4.16**); d_p = 48.000 µm (Sistema HL, **Figura 4.17**); e d_p = 38.993 µm (Sistema IL, **Figura 4.18**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de Concentração do CO_2 foi de -1.10 V (vs. RHE).

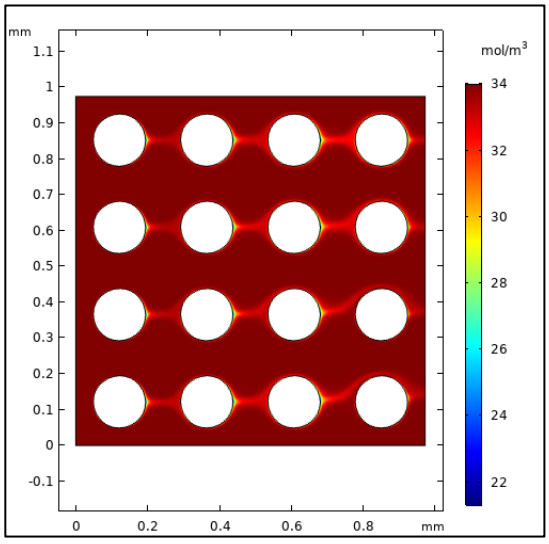

Figura 4.15 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema FL, d_p = 97.511 µm, nº de elétrodos sólidos de 16.

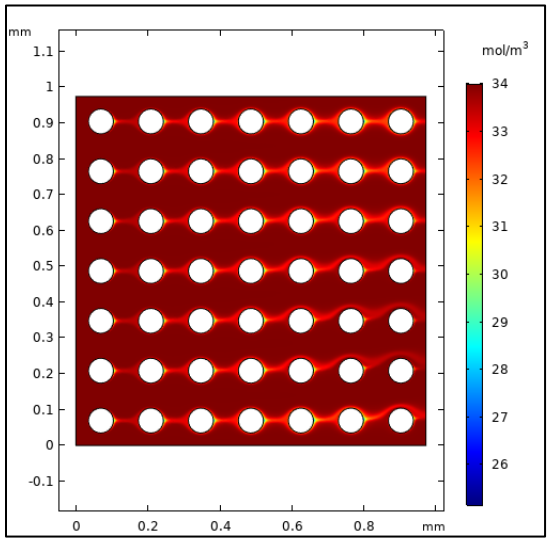

Figura 4.16 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema GL, d_p = 69.652 µm, nº de elétrodos sólidos de 49.

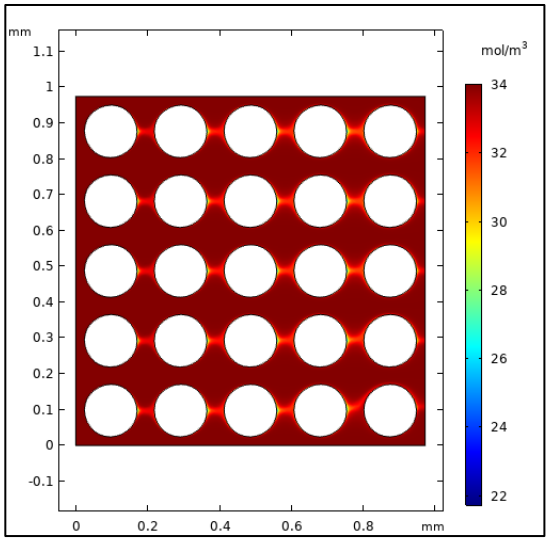

Figura 4.17 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema HL, d_p = 48 µm, nº de elétrodos sólidos de 25.

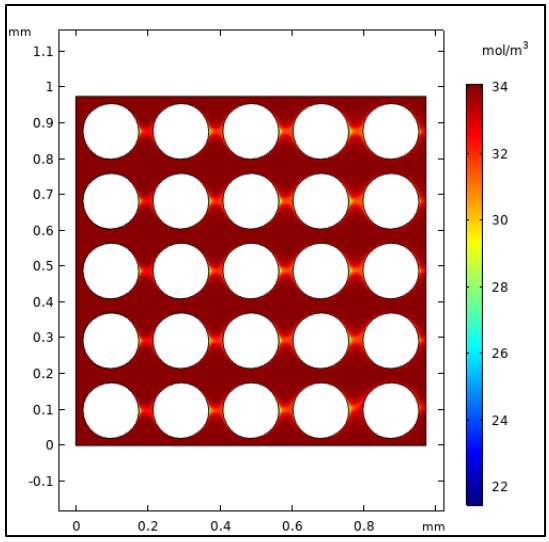

Figura 4.18 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema IL, d_p = 38.993 µm, nº de elétrodos sólidos de 25.

4.1.2.2. Perfis de pH do Modelo

A sub-secção seguinte é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, dos gráficos de Perfis de pH, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes distribuições do diâmetro de poro definidas: d_p = 97.511 µm (Sistema FL, **Figura 4.19**); d_p = 69.652 µm (Sistema GL, **Figura 4.20**); d_p = 48.000 µm (Sistema HL, **Figura 4.21**); e d_p = 38.993 µm (Sistema IL, **Figura 4.22**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de pH foi de -1.10 V (vs. RHE).

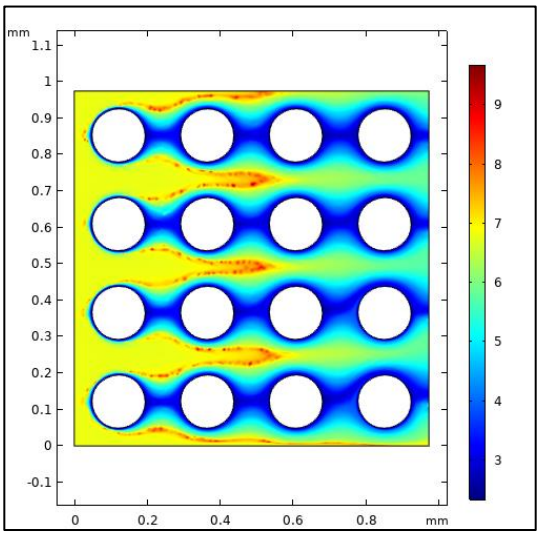

Figura 4.19 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema FL, d_p = 97.511 µm, nº de elétrodos sólidos de 16.

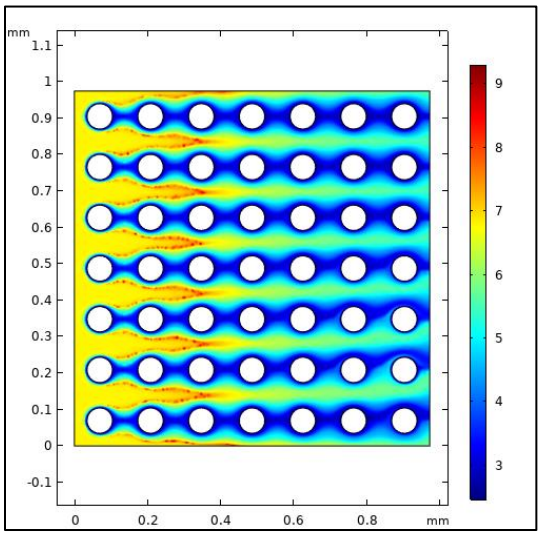

Figura 4.20 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema GL, d_p = 69.652 µm, nº de elétrodos sólidos de 49.

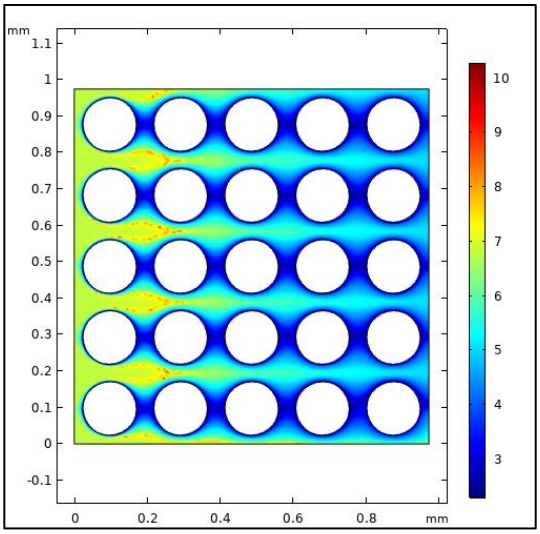

Figura 4.21 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema HL, d_P = 48 µm, nº de elétrodos sólidos de 25.

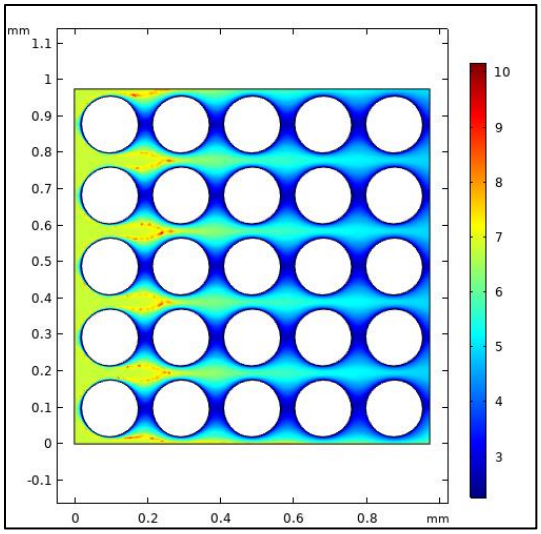

Figura 4.22 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema IL, d_P = 38.993 µm, nº de elétrodos sólidos de 25.

4.1.2.3. Curvas de Polarização do Modelo

A sub-secção seguinte é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, das Curvas de Polarização, ou seja, dos gráficos das densidades de correntes (i_{loc}, mA.cm^{-2}) simuladas obtidas, em função dos respetivos potenciais aplicados, no intervalo de -1.50 a -0.50 V (vs. RHE), provenientes da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes distribuições do diâmetro de poro definidas: d_p = 97.511 µm (Sistema FL, n = 16); d_p = 69.652 µm (Sistema GL, n = 49); d_p = 48.000 µm (Sistema HL, n = 25); e d_p = 38.993 µm (Sistema IL, n = 25).

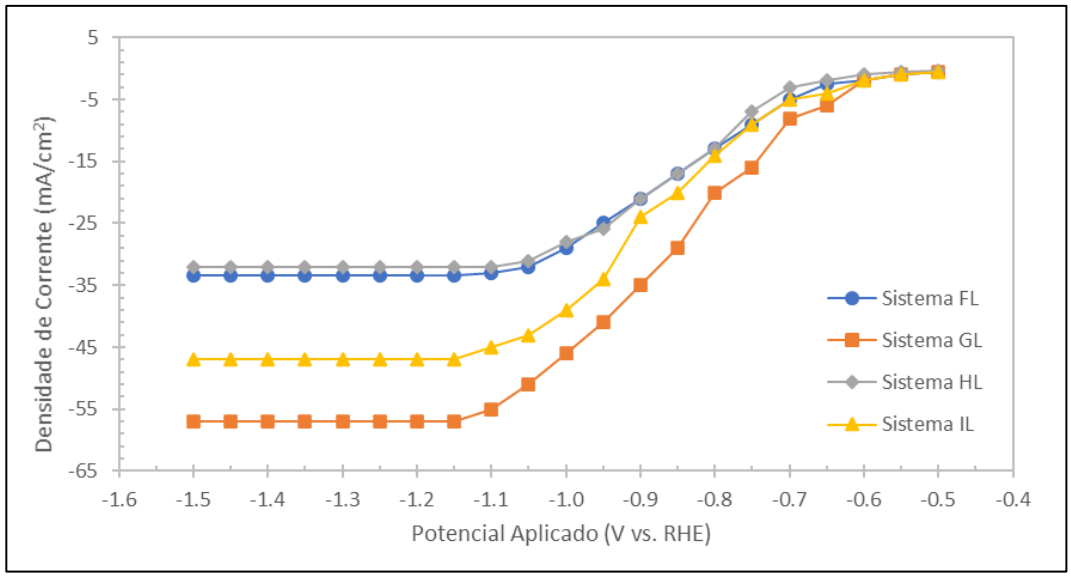

Figura 4.23 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Curvas de polarização das diferentes distribuições do diâmetro de poro e nº de elétrodos sólidos.

4.1.3.
Variação da Morfologia do Elétrodo

A variação da morfologia do elétrodo, ou seja, do Fator de Forma (*SF*, "*Shape Factor*"), das estruturas geométricas das simulações do Modelo do cátodo de zinco poroso, utilizando a ***Equação de Tafel***, é estudada na presente sub-secção. A relação entre a morfologia do elétrodo (ou a forma da fibra do elétrodo sólido), e o Fator de Forma (*SF*), é dada pela **Tabela 4.5**, assim como é explicada, graficamente, pela ***Figura 10***, de C. Ma *et al.* (2018). Os parâmetros geométricos, geradores das morfologias do elétrodo, ou Fatores de Forma (*SF's*), desejadas, estão descritos na **Tabela 4.6.**

Tabela 4.5 – As morfologias do elétrodo, os diferentes Fatores de Forma (SF's), do cátodo de zinco poroso.

Sistema	*Fator de Forma, SF*	*Morfologia da Fibra do Elétrodo*
CL	1.0	Círculo
JL	4.0	Hexágono Regular
KL	4.5	Quadrado
LL	5.0	Triângulo Equilátero

A **Equação 15** traduz o cálculo do Fator de Forma (*SF*), a partir do diâmetro de poro (d_p, m), do volume do eletrólito (fase líquida do cátodo, V, m^2) e do comprimento da superfície (S, m).

Tabela 4.6 – Parâmetros geométricos das morfologias do elétrodo, os diferentes Fatores de Forma (SF's), do cátodo de zinco poroso.

Sistema	*Porosidade, ε*	*Diâmetro da fibra, d_f (m)*	*Diâmetro do poro, d_p (m)*	*Comprimento da superfície, S (m)*	*Nº elétrodos sólidos, n*
CL	0.6152	2.2749×10^{-4}	9.7513×10^{-5}	2.3990×10^{-2}	9
JL	0.6152	2.2749×10^{-4}	9.7513×10^{-5}	9.5958×10^{-2}	9
KL	0.6152	2.2749×10^{-4}	9.7513×10^{-5}	1.0795×10^{-1}	9
LL	0.6152	2.2749×10^{-4}	9.7513×10^{-5}	1.1995×10^{-1}	9

A obtenção da **Tabela 4.6** ocorreu através da escolha da porosidade média (0.6152) (34), do conjunto de seis porosidades analisadas na sub-secção **4.1.1.**, para aplicação no Modelo de cátodo de zinco poroso em estudo. Tendo esta porosidade definida, e mantendo o número de elétrodos sólidos no cátodo do caso de Validação e Extrapolação do Modelo (n = 9) (32), é possível obter o diâmetro da fibra (d_f, m) através da **Equação 14** para cada um dos quatro sistemas de morfologia de elétrodo, assim como a partir de d_f se pode calcular o diâmetro de poro (d_p, m) pela **Equação 11**. O comprimento superficial (S, m) é obtido através da **Equação 15**, com o d_p calculado pelo método acima descrito, o V (m^2) obtido pela **Equação 10**, a porosidade definida no início do parágrafo (ε = 0.6152), e o Fator de Forma (*SF*) do sistema de morfologia do elétrodo em estudo. Há ainda a ressaltar que os diâmetros da fibra e do poro dados na **Tabela 4.6** são, respetivamente, referentes às circunferências que circunscrevem as

fibras com geometrias hexagonal regular (*SF* = 4.0), quadrangular (*SF* = 4.5) e triangular equilateral (*SF* = 5.0); e às circunferências que circunscrevem as distâncias lineares entre as circunscrições das fibras das diferentes geometrias.

Tabela 4.7 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Constantes Numéricas Adimensionais (N_k's), de acordo com os diferentes Fatores de Forma (*SF's*), ou morfologias do elétrodo.

Potencial Aplicado (V vs. RHE)	***Constante Numérica Adimensional, N_k***			
	Sistema CL	***Sistema JL***	***Sistema KL***	***Sistema LL***
-0.50	1.6544×10^{-10}	1.6544×10^{-8}	1.6544×10^{-8}	5.8586×10^{-9}
-0.55	3.8299×10^{-10}	3.8299×10^{-10}	9.2220×10^{-10}	1.1292×10^{-9}
-0.60	7.6947×10^{-12}	2.9251×10^{-12}	7.4860×10^{-11}	5.0361×10^{-10}
-0.65	2.0382×10^{-12}	4.0901×10^{-11}	2.0761×10^{-10}	1.4475×10^{-11}
-0.70	7.0896×10^{-15}	7.1915×10^{-13}	8.5069×10^{-12}	3.1434×10^{-11}
-0.75	4.8279×10^{-10}	1.7553×10^{-8}	1.7872×10^{-13}	3.5358×10^{-12}
-0.80	1.0681×10^{-15}	8.6230×10^{-9}	2.0460×10^{-8}	7.7222×10^{-14}
-0.85	1.0859×10^{-10}	2.4441×10^{-9}	5.5555×10^{-9}	2.5561×10^{-14}
-0.90	3.7505×10^{-11}	1.7125×10^{-15}	3.0936×10^{-9}	7.3762×10^{-10}
-0.95	1.6937×10^{-10}	5.3844×10^{-10}	---	3.8079×10^{-9}
-1.00	2.1671×10^{-10}	1.8860×10^{-9}	3.4548×10^{-9}	2.1201×10^{-9}
-1.05	1.5581×10^{-10}	1.3064×10^{-9}	2.4622×10^{-9}	9.4034×10^{-16}
-1.10	4.5615×10^{-16}	8.5796×10^{-10}	1.7060×10^{-9}	1.3810×10^{-9}
-1.15	4.6996×10^{-10}	---	1.5339×10^{-9}	7.5625×10^{-10}
-1.20	3.1806×10^{-10}	1.9811×10^{-9}	4.1190×10^{-10}	6.2118×10^{-10}
-1.25	2.8365×10^{-10}	1.5641×10^{-9}	2.6363×10^{-10}	3.1822×10^{-10}
-1.30	1.7755×10^{-10}	1.1911×10^{-9}	1.0186×10^{-15}	1.0788×10^{-10}
-1.35	1.3319×10^{-10}	3.7872×10^{-10}	1.6079×10^{-9}	1.3062×10^{-10}
-1.40	9.7631×10^{-11}	5.4736×10^{-12}	1.2589×10^{-9}	1.6657×10^{-14}
-1.45	1.5524×10^{-11}	2.5221×10^{-10}	9.6803×10^{-10}	1.4964×10^{-15}
-1.50	---	1.0732×10^{-10}	7.2655×10^{-10}	1.9256×10^{-10}

4.1.3.1. Perfis de Concentração do CO_2 do Modelo

A presente sub-secção é dedicada à exposição dos resultados de simulação dos Perfis de Concentração do CO_2, na alimentação da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas (morfologias de elétrodo) investigadas com diferentes Fatores de Forma (*SF's*): *SF* = 1.0, morfologia de fibra circular (Sistema CL, **Figura 4.24**); *SF* = 4.0, morfologia de fibra hexagonal regular (Sistema JL, **Figura 4.25**); *SF* = 4.5, morfologia de fibra quadrangular (Sistema KL, **Figura 4.26**); e *SF* = 5.0, morfologia de fibra triangular equilateral (Sistema LL, **Figura 4.27**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de Concentração do CO_2 foi de -1.10 V (vs. RHE).

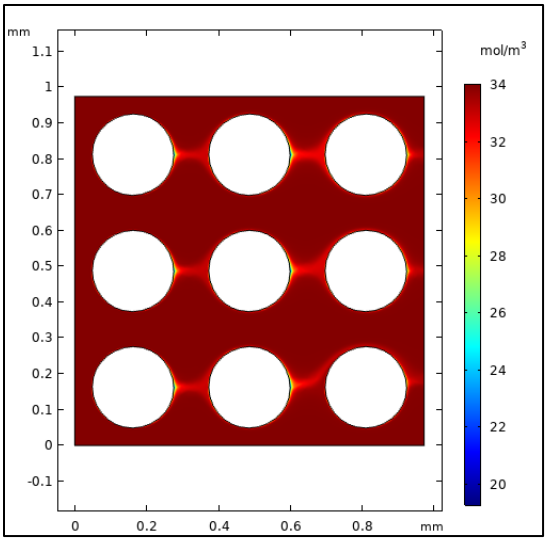

Figura 4.24 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema CL, SF = 1.0, Morfologia da Fibra Circular.

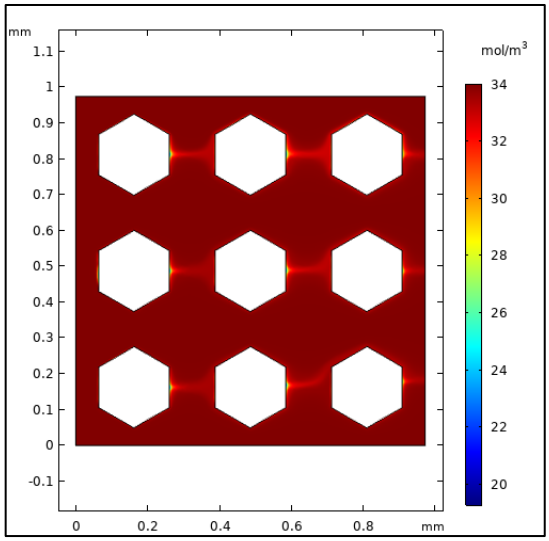

Figura 4.25 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema JL, SF = 4.0, Morfologia da Fibra Hexagonal Regular.

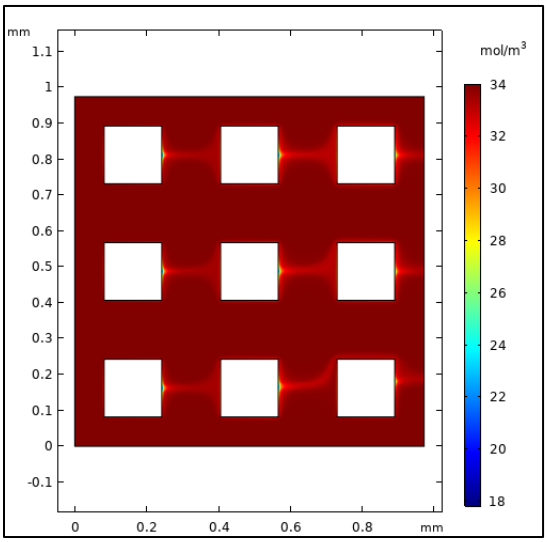

Figura 4.26 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema KL, SF = 4.5, Morfologia da Fibra Quadrangular.

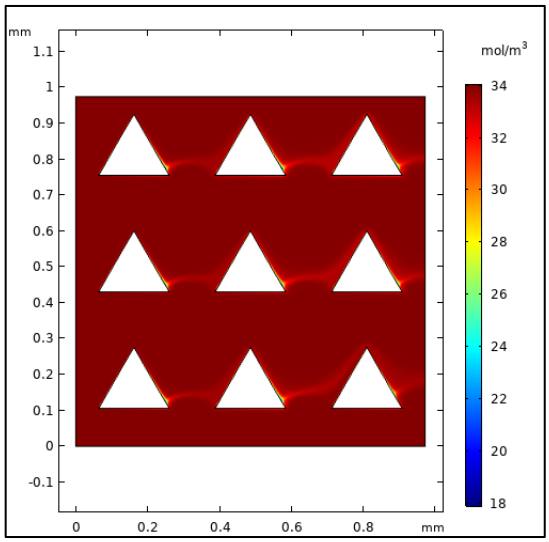

Figura 4.27 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de Concentração do CO_2, Sistema LL, SF = 5.0, Morfologia da Fibra Triangular Equilateral.

4.1.3.2. Perfis de pH do Modelo

A sub-secção seguinte é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, dos gráficos de Perfis de pH, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes morfologias de elétrodo, ou seja, com os seguintes, diferentes, Fatores de Forma (*SF's*) definidos: *SF* = 1.0, morfologia de fibra circular (Sistema CL, **Figura 4.28**); *SF* = 4.0, morfologia de fibra hexagonal regular (Sistema JL, **Figura 4.29**); *SF* = 4.5, morfologia de

fibra quadrangular (Sistema KL, **Figura 4.30**); e *SF* = 5.0, morfologia de fibra triangular equilateral (Sistema LL, **Figura 4.31**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de pH foi de -1.10 V (vs. RHE).

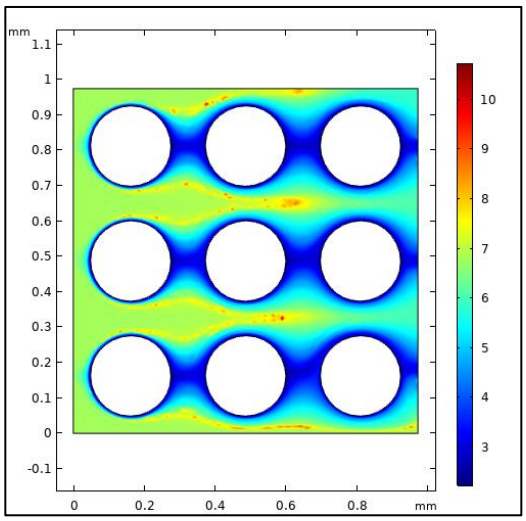

Figura 4.28 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema CL, SF = 1.0, Morfologia da Fibra Circular.

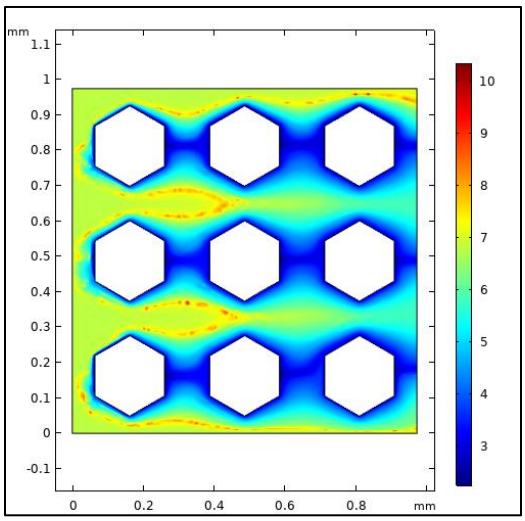

Figura 4.29 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema JL, SF = 4.0, Morfologia da Fibra Hexagonal Regular.

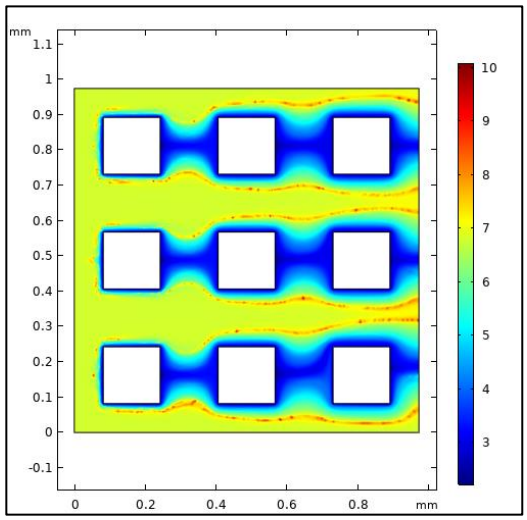

Figura 4.30 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema KL, SF = 4.5, Morfologia da Fibra Quadrangular.

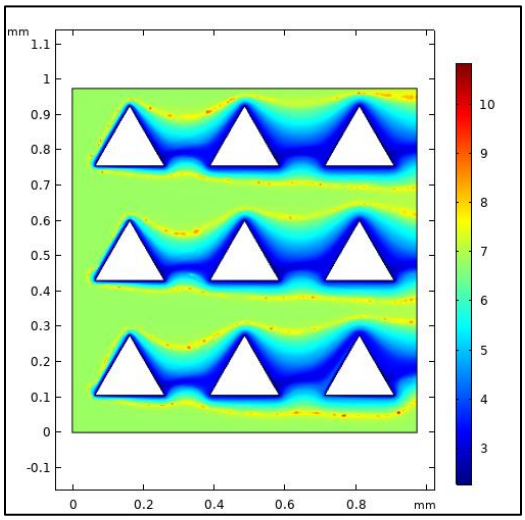

Figura 4.31 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Perfil de pH, Sistema LL, SF = 5.0, Morfologia da Fibra Triangular Equilateral.

4.1.3.3. Curvas de Polarização do Modelo

A sub-secção seguinte é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, das Curvas de Polarização, ou seja, dos gráficos das densidades de correntes (i_{lo}, mA.cm^{-2}) simuladas obtidas, em função dos respetivos potenciais elétricos, no intervalo de -1.5 a -0.5 V (vs. RHE), provenientes da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma

das estruturas geométricas construídas, com as seguintes morfologias de elétrodo, ou seja, com os seguintes, diferentes, Fatores de Forma (*SF's*) definidos: *SF* = 1.0, morfologia de fibra circular (Sistema CL); *SF* = 4.0, morfologia de fibra hexagonal regular (Sistema JL); *SF* = 4.5, morfologia de fibra quadrangular (Sistema KL); e *SF* = 5.0, morfologia de fibra triangular equilateral (Sistema LL).

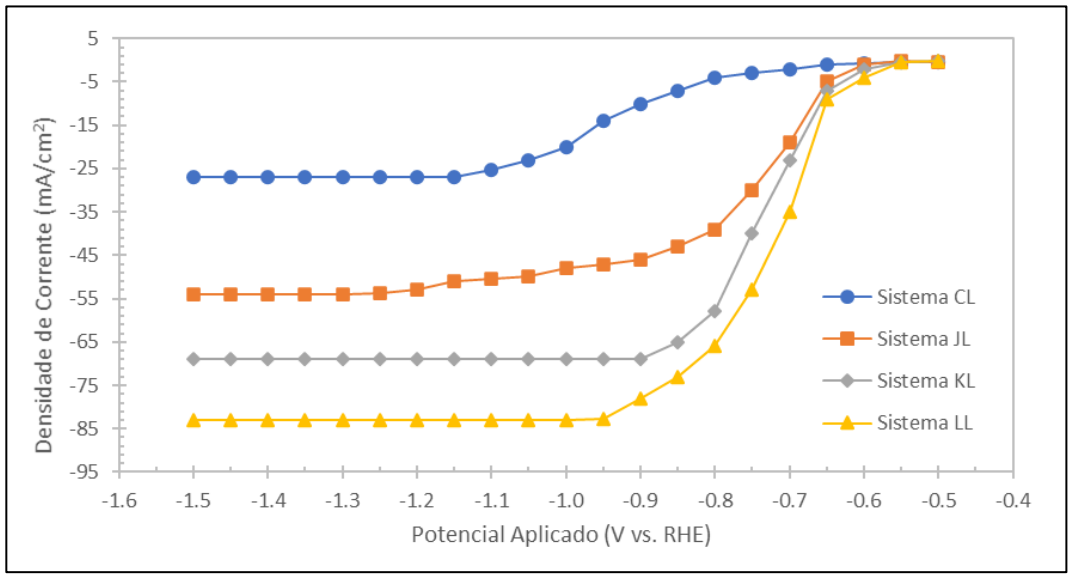

Figura 4.32 – Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel – Curvas de polarização das diferentes morfologias do elétrodo, os diferentes Fatores de Forma (*SF's*).

5.
DISCUSSÃO DE RESULTADOS DO MODELO

O Modelo do cátodo de zinco poroso, modelado com o ***Formalismo de Tafel***, tem como método de simulação os fatos descritos nos **capítulos 2. e 4.** Para as simulações dos casos de estudo do Modelo do cátodo de zinco poroso da secção **4.1.**, foram utilizados os parâmetros operacionais de Luo *et al.* (2019), que podem ser consultados na **Tabela 3.2.**

5.1.
Variação da Porosidade

A variação da porosidade das estruturas geométricas das simulações do Modelo do cátodo de zinco poroso, utilizando a ***Equação de Tafel***, foi estudada na sub-secção **4.1.1.** Os parâmetros geométricos, geradores das porosidades desejadas, estão descritos na **Tabela 4.1.**

Na **Tabela 5.1** apresenta-se o resumo dos resultados mais relevantes apresentados na sub-secção **4.1.1.**, nomeadamente: o comprimento superficial (S, m); a ***Queda de Concentração do CO_2*** ($\Delta cCO2$, diferencial entre a concentração inicial de CO_2 e a concentração mínima do gráfico do perfil de concentração do CO_2, é dada em mol.m^{-3}); a densidade de corrente (i_{loc}, mA.cm^{-2}); o fluxo de produção de CO (JK_{f,CO_2}, mmol.h^{-1}.cm^{-2}), calculado com base na ***Lei de Faraday*** **(Equação 73)**, a partir da densidade de corrente obtida na simulação; a ***Queda de Concentração do H^+*** (ΔcH, diferencial entre a concentração inicial de H^+ e a concentração de H^+ correspondente ao valor máximo do gráfico do perfil de pH, é dada em mol.m^{-3}); e a ***Interface entre Cores Quentes e Cores Frias*** do gráfico do perfil de pH (*pH - Interface C.Q./C.F.*, distância máxima percorrida, no interior do cátodo, pela cor mais quente do gráfico do perfil de pH, é dada em mm). Estes dados permitem tirar conclusões gerais acerca dos efeitos da variação da porosidade do Modelo do cátodo de zinco poroso quando sujeito às condições descritas nesta sub-secção.

$$i_{loc} = -ne \times JK_{f,CO_2} \times F \qquad \textbf{(Eq. 73)}$$

Tabela 5.1 - Resultados da Variação da Porosidade do Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel.

Sistema	*Comprimento Superficial (mm)*	*Queda Concentração CO_2 (mol.m^{-3})*	*Queda Concentração H^+ (mol.m^{-3})*	*pH Interface C.Q./C.F. (mm)*	*Densidade Corrente (mA.cm^{-2})*	*Fluxo Produção CO (μmol.h^{-1}.cm^{-2})*
AL	4.5940	12	1.5839 x 10^{-4}	0.975	-26.0	485
BL	5.5131	14	1.5839 x 10^{-4}	0.800	-22.0	410
CL	6.4320	14	1.5839 x 10^{-4}	0.700	-27.0	504
VAL	6.9272	14	1.5749 x 10^{-4}	0.650	-55.0	1026
DL	6.9556	14	1.5749 x 10^{-4}	0.650	-59.5	1110
EL	7.3517	12	1.5839 x 10^{-4}	0.600	-29.0	541

5.1.1.
Perfis de Concentração do CO_2 do Modelo

A sub-secção **4.1.1.1.** foi dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, dos gráficos de Perfis de Concentração do CO_2, alimentação da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes porosidades definidas: ε = 0.8037 (Sistema AL, **Figura 4.2**); ε = 0.7173 (Sistema BL, **Figura 4.3**); ε = 0.6152 (Sistema CL, **Figura 4.4**); ε = 0.5537 (Sistema VAL, **Figura 4.5**); ε = 0.5500 (Sistema DL, **Figura 4.6**); e ε = 0.4973 (Sistema EL, **Figura 4.7**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de Concentração do CO_2 foi de -1.10 V (vs. RHE). Nesta sub-secção os resultados são comparados e discutidos.

O cátodos com melhor desempenho, em termos de Transporte da Espécie CO_2, é o do **Sistema BL**, devido: à maior queda de concentração de CO_2 ($\Delta cCO2$ = 14 mol.m^{-3}), à fraca resistência à transferência de massa, ao regime de escoamento laminar, e ao fato de ter o segundo menor comprimento superficial (S = 5.5131 mm); relativamente aos outros Sistemas de Porosidade, o que implica a existência de melhores mecanismos de transporte, de fluídos e de espécies, para este sistema de porosidade (ε_{BL} = 0.7173).

5.1.2.
Perfis de pH do Modelo

A sub-secção **4.1.1.2.** foi dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, dos gráficos de Perfis de pH, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes porosidades definidas: ε = 0.8037 (Sistema AL, **Figura 4.8**); ε = 0.7173 (Sistema BL, **Figura 4.9**); ε = 0.6152 (Sistema CL, **Figura 4.10**); ε = 0.5537 (Sistema VAL, **Figura 4.11**); ε = 0.5500 (Sistema DL, **Figura 4.12**); e ε = 0.4973 (Sistema EL, **Figura 4.13**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de pH foi de -1.10 V (vs. RHE). Nesta sub-secção os resultados são comparados e discutidos.

O cátodo com melhor desempenho, em termos de Transporte da Espécie H^+, é o do **Sistema AL**, devido: à maior queda de concentração de H^+ (ΔcH = 1.5839 x 10^{-4} mol.m^{-3}), à maior distância atingida pela Interface Cores Quentes/Cores Frias (*Interface Q.C./Q.F.* = 0.975 mm) dentro do cátodo, à fraca resistência à transferência de massa, ao regime de escoamento laminar, e ao fato de ter o menor comprimento superficial (S = 4.5940 mm); relativamente aos outros Sistemas de Porosidade, o que implica a existência de melhores mecanismos de transporte, de fluídos e de espécies, para este sistema de porosidade (ε_{AL} = 0.8037).

5.1.3.
Curvas de Polarização do Modelo

A sub-secção **4.1.1.3.** foi dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, das Curvas de Polarização (visíveis na **Figura 4.14**), ou seja, dos gráficos das densidades de correntes (i_{loc}, mA.cm^{-2}) simuladas obtidas, em função dos respetivos potenciais elétricos aplicados (ϕ_s, V vs. RHE), no intervalo de -1.50 a -0.50 V (vs. RHE), provenientes da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes porosidades definidas: ε = 0.8037 (Sistema AL); ε = 0.7173 (Sistema BL); ε = 0.6152 (Sistema CL); ε = 0.5537 (Sistema VAL); ε = 0.5500 (Sistema DL); e ε = 0.4973 (Sistema EL). Nesta sub-secção os resultados são comparados e discutidos.

A variação da densidade de corrente (i_{loc}, mA.cm^{-2}) com os sistemas de porosidade estudados é a seguinte: 1º, os sistemas AL, BL, CL e EL têm densidades de corrente entre -22.0 e -29.0 mA.cm^{-2}, sendo este pequeno intervalo de densidade de corrente (7 mA.cm^{-2}) irrelevante para as diferenças de porosidade entre estes sistemas; 2º, os sistemas AL (ε_{AL} = 0.8037) e CL (ε_{CL} = 0.6152) têm, aproximadamente, o mesmo perfil de densidade de corrente, com uma diferença mínima de 1 mA.cm^{-2} entre eles; e 3º, os sistemas VAL e DL são os mais eficientes nesta característica eletroquímica, possuindo valores no intervalo de -55.0 a -59.5 mA.cm^{-2}, aproximadamente o dobro dos outros sistemas de porosidade estudados.

O **Sistema DL** (ε_{DL} = 0.5500) é o sistema com melhor desempenho, em termos de análise de Curvas de Polarização, porque apresenta a maior densidade de corrente (i_{loc} = -59.5 mA.cm^{-2}), entre todos os dos Sistemas de Porosidade estudados. No entanto, este sistema não é o melhor, em termos de transporte de espécies, já que os Sistemas AL e BL têm melhores desempenhos nessa questão. Isto deve-se ao fato de que o Sistema DL tem menor queda de concentração de CO_2, menor queda de concentração de H^+, maior comprimento superficial e menor distância atingida pela Interface Cores Quentes/Cores Frias do que AL e BL.

5.2.
Variação da Distribuição do Diâmetro de Poro

A variação da distribuição do diâmetro de poro das estruturas geométricas das simulações do Modelo do cátodo de zinco poroso, utilizando a ***Equação de Tafel***, foi estudada na sub-secção **4.1.2.** Os parâmetros geométricos, geradores das distribuições do diâmetro de poro desejadas, estão descritos na **Tabela 4.3.**

Na **Tabela 5.2** apresenta-se o resumo dos resultados mais relevantes apresentados na sub-secção **4.1.2.**, nomeadamente, a queda de concentração do CO_2 e a densidade de corrente, etc.; que permitem tirar conclusões gerais acerca dos efeitos da variação da distribuição do diâmetro de poro do Modelo do cátodo de zinco poroso quando sujeito às condições descritas nesta sub-secção.

Tabela 5.2 - Resultados da Variação da Distribuição do Diâmetro de Poro do Modelo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel.

Sistema	*Comprimento Superficial (mm)*	*Queda Concentração CO_2 ($mol.m^{-3}$)*	*Queda Concentração H^+ ($mol.m^{-3}$)*	*pH Interface C.Q./C.F. (mm)*	*Densidade Corrente ($mA.cm^{-2}$)*	*Fluxo Produção CO ($\mu mol.h^{-1}.cm^{-2}$)*
FL	7.3508	12	1.5749×10^{-4}	0.600	-33.5	625
GL	10.719	8	1.5749×10^{-4}	0.400	-57.0	1064
HL	11.545	12	1.5839×10^{-4}	0.300	-32.0	597
IL	12.253	12	1.5839×10^{-4}	0.250	-47.0	877

5.2.1.
Perfis de Concentração do CO_2 do Modelo

A sub-secção **4.1.2.1.** é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, dos gráficos de Perfis de Concentração do CO_2, alimentação da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes distribuições do diâmetro de poro definidas: d_p = 97.511 μm (Sistema FL, **Figura 4.15**); d_p = 69.652 μm (Sistema GL, **Figura 4.16**); d_p = 48.000 μm (Sistema HL, **Figura 4.17**); e d_p = 38.993 μm (Sistema IL, **Figura 4.18**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de Concentração do CO_2 foi de -1.10 V (vs. RHE). Nesta sub-secção os resultados são comparados e discutidos.

O cátodo com melhor desempenho, em termos de Transporte da Espécie CO_2, é o do **Sistema FL**, devido: ao maior diâmetro de poro (d_p = 97.511 μm), à maior queda de concentração de CO_2 ($\Delta cCO2$ = 12 $mol.m^{-3}$), à fraca resistência à transferência de massa, ao regime de escoamento laminar, ao fato de ter o menor comprimento superficial (S = 7.3508 mm), e ao fato de ter o menor número de fibras de elétrodos sólidos (n = 16); relativamente aos outros Sistemas de Distribuição do Diâmetro de Poro, o que implica a existência de melhores mecanismos de transporte, de fluídos e de espécies, para este sistema de distribuição do diâmetro de poro (d_p = 97.511 μm, n = 16).

5.2.2.
Perfis de pH do Modelo

A sub-secção **4.1.2.2.** é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®,* dos gráficos de Perfis de pH, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes distribuições do diâmetro de poro definidas: d_p = 97.511 μm (Sistema FL, **Figura 4.19**); d_p = 69.652 μm (Sistema GL, **Figura 4.20**); d_p = 48.000 μm (Sistema HL, **Figura 4.21**); e d_p = 38.993 μm (Sistema IL, **Figura 4.22**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de pH foi de -1.10 V (vs. RHE). Nesta sub-secção os resultados são comparados e discutidos.

O cátodo com melhor desempenho, em termos de Transporte da Espécie H^+, é o do **Sistema HL**, devido: ao segundo menor diâmetro de poro (d_p = 48.000 μm), à maior queda de concentração de H^+ (ΔcH = 1.5839 x 10^{-4} mol.m^{-3}), à terceira maior distância atingida pela Interface Cores Quentes/Cores Frias (*Interface Q.C./Q.F.* = 0.300 mm) dentro do cátodo, à fraca resistência à transferência de massa, ao regime de escoamento laminar, ao fato de ter o terceiro menor comprimento superficial (S = 11.545 mm), e ao fato de ter o segundo menor número de fibras de elétrodos sólidos (n = 25); relativamente aos outros Sistemas de Distribuição do Diâmetro de Poro, o que implica a existência de melhores mecanismos de transporte, de fluídos e de espécies, para este sistema de distribuição do diâmetro de poro (d_p = 48.000 μm, n = 25).

5.2.3.
Curvas de Polarização do Modelo

A sub-secção **4.1.2.3.** é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, das Curvas de Polarização (visíveis na **Figura 4.23**), ou seja, dos gráficos das densidades de correntes (i_{loc}, mA.cm^{-2}) simuladas obtidas, em função dos respetivos potenciais elétricos aplicados, no intervalo de -1.50 a -0.50 V (vs. RHE), provenientes da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes distribuições do diâmetro de poro definidas: d_p = 97.511 μm (Sistema FL, n = 16); d_p = 69.652 μm (Sistema GL, n = 49); d_p = 48.000 μm (Sistema HL, n = 25); e d_p = 38.993 μm (Sistema IL, n = 25). Nesta sub-secção os resultados são comparados e discutidos.

A variação da densidade de corrente (i_{loc}, mA.cm^{-2}) com os sistemas de distribuição do diâmetro de poro estudados é a seguinte: 1º, os sistemas FL (S_{FL} = 7.3508 mm) e HL (S_{HL} = 11.545 mm) têm, aproximadamente, o mesmo perfil de densidade de corrente, com uma diferença mínima de 1.5 mA.cm^{-2} entre eles, sendo o seu intervalo de i_{loc} de -32.0 (Sistema HL) a -33.5 (Sistema FL) mA.cm^{-2}; 2º, o sistema IL (S_{IL} = 12.253 mm) tem uma densidade de corrente que fica entre as dos Sistemas FL e HL, e a do Sistema GL, sendo que este sistema tem o maior comprimento superficial deste conjunto; e 3º, o Sistema GL é o mais eficientes nesta característica eletroquímica, possuindo i_{loc} igual a -57.0 mA.cm^{-2}, aproximadamente o dobro dos Sistemas FL e HL, sendo que, no entanto, não possui o maior comprimento superficial deste conjunto (S_{GL} = 10.719 mm).

O **Sistema GL** (d_p = 69.652 μm, n = 49) é o sistema com melhor desempenho, em termos de análise de Curvas de Polarização, porque é o caso de simulação com a maior densidade de corrente (i_{loc} = -57.0 mA.cm^{-2}), entre todos os dos Sistemas de Distribuição do Diâmetro de Poro estudados. No entanto, este sistema não é o melhor, em termos de transporte de espécies, já que os Sistemas FL e HL têm melhores desempenhos nessa questão. Isto deve-se ao fato de que o Sistema DL tem menor queda de concentração de CO_2 do que FL, menor queda de concentração de H^+ do que HL, maior comprimento superficial do que FL, e menor distância atingida pela Interface Cores Quentes/Cores Frias do que FL.

5.3.
Variação da Morfologia do Elétrodo

A variação da morfologia do elétrodo, ou seja, do Fator de Forma (*SF*, "*Shape Factor*"), das estruturas geométricas das simulações do Modelo do cátodo de zinco poroso, utilizando a ***Equação de Tafel***, é estudada na sub-secção **4.1.3.** A relação entre a morfologia do elétrodo (ou a forma da fibra do elétrodo sólido), e o Fator de Forma (*SF*) é dada pela **Tabela 4.5,** assim como é explicada, graficamente, pela ***Figura 10***, de C. Ma *et al.* (2018). Os parâmetros geométricos, geradores das morfologias do elétrodo, ou Fatores de Forma (*SF's*), desejadas, estão descritos na **Tabela 4.6.**

Na **Tabela 5.3** apresenta-se o resumo dos resultados mais relevantes apresentados na sub-secção **4.1.3.**, nomeadamente, a queda de concentração do CO_2 e a densidade de corrente, etc.; que permitem tirar conclusões gerais acerca dos efeitos da variação da morfologia do elétrodo, ou seja, do Fator de Forma (*SF*), do Modelo do cátodo de zinco poroso quando sujeito às condições descritas nesta sub-secção.

Tabela 5.3 - Resultados da Variação da Morfologia do Elétrodo (ou do Fator de Forma, SF) do Modelo do cátodo de zinco poroso, usando a Equação de Tafel.

Sistema	*Comprimento Superficial (mm)*	*Queda Concentração CO_2 ($mol.m^{-3}$)*	*Queda Concentração H^+ ($mol.m^{-3}$)*	*pH Interface C.Q./C.F. (mm)*	*Densidade Corrente ($mA.cm^{-2}$)*	*Fluxo Produção CO ($\mu mol.h^{-1}.cm^{-2}$)*
CL	23.990	14	1.5839×10^{-4}	0.650	-27.0	504
JL	95.958	14	1.5839×10^{-4}	0.450	-54.0	1008
KL	107.95	16	1.5839×10^{-4}	0.975	-69.0	1287
LL	119.95	16	1.5839×10^{-4}	0.975	-83.0	1549

5.3.1.
Perfis de Concentração do CO_2 do Modelo

A sub-secção **4.1.3.1.** é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, dos gráficos de Perfis de Concentração do CO_2, alimentação da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes morfologias de elétrodo, ou seja, com os seguintes, diferentes, Fatores de Forma (*SF's*) definidos: *SF* = 1.0, morfologia de fibra circular (Sistema CL, **Figura 4.24**); *SF* = 4.0, morfologia de fibra hexagonal regular (Sistema JL, **Figura 4.25**); *SF* = 4.5, morfologia de fibra quadrangular (Sistema KL, **Figura 4.26**); e *SF* = 5.0, morfologia de fibra triangular equilateral (Sistema LL, **Figura 4.27**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de Concentração do CO_2 foi de -1.10 V (vs. RHE). Nesta sub-secção os resultados são comparados e discutidos.

O cátodo com melhor desempenho, em termos de Transporte da Espécie CO_2, é o do **Sistema KL**, devido: à maior queda de concentração de CO_2 ($\Delta cCO2$ = 16 $mol.m^{-3}$), à fraca

resistência à transferência de massa, ao regime de escoamento laminar, e ao fato de ter o terceiro menor comprimento superficial (S = 107.95 mm); relativamente aos outros Sistemas de Morfologia de Elétrodo, ou seja, dos diferentes Sistemas de Fatores de Forma (*SF's*), o que implica a existência de melhores mecanismos de transporte, de fluídos e de espécies, para este sistema de morfologia de elétrodo, ou sistema de fator de forma (SF = 4.5, morfologia de fibra hexagonal regular).

5.3.2.
Perfis de pH do Modelo

A sub-secção **4.1.3.2.** é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, dos gráficos de Perfis de pH, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes morfologias de elétrodo, ou seja, com os seguintes, diferentes, Fatores de Forma (*SF's*) definidos: SF = 1.0, morfologia de fibra circular (Sistema CL, **Figura 4.28**); SF = 4.0, morfologia de fibra hexagonal regular (Sistema JL, **Figura 4.29**); SF = 4.5, morfologia de fibra quadrangular (Sistema KL, **Figura 4.30**); e SF = 5.0, morfologia de fibra triangular equilateral (Sistema LL, **Figura 4.31**). O valor de potencial elétrico aplicado escolhido para estes Perfis de pH foi de -1.10 V (vs. RHE). Nesta sub-secção os resultados são comparados e discutidos.

O cátodo com melhor desempenho, em termos de Transporte da Espécie H^+, é o do **Sistema LL**, devido: à maior queda de concentração de H^+ ($\Delta cH \geq 1.5839 \times 10^{-4}$ mol.m^{-3}), à maior distância atingida pela Interface Cores Quentes/Cores Frias (*Interface Q.C./Q.F.* = 0.975 mm) dentro do cátodo, à fraca resistência à transferência de massa, ao regime de escoamento laminar, ao fato de ter o quarto menor comprimento superficial (S = 119.95 mm), e ao fato de ter o menor número (possível) de lados de um polígono (três) constituinte de uma fibra de elétrodo sólido; relativamente aos outros Sistemas de Morfologia de Elétrodo, ou seja, dos diferentes Sistemas de Fatores de Forma (*SF's*), o que implica a existência de melhores mecanismos de transporte, de fluídos e de espécies, para este sistema de morfologia de elétrodo, ou sistema de fator de forma (SF = 5.0, morfologia de fibra triangular equilateral).

5.3.3.
Curvas de Polarização do Modelo

A sub-secção **4.1.3.3.** é dedicada à exposição dos resultados, provenientes do *Software COMSOL®*, das Curvas de Polarização (visíveis na **Figura 4.32**), ou seja, dos gráficos das densidades de correntes (i_{loc}, mA.cm^{-2}) simuladas obtidas, em função dos respetivos potenciais elétricos aplicados, no intervalo de -1.50 a -0.50 V (vs. RHE), provenientes da reação de redução do CO_2-para-CO, para cada uma das estruturas geométricas construídas, com as seguintes morfologias de elétrodo, ou seja, com os seguintes, diferentes, Fatores de Forma (*SF's*) definidos: SF = 1.0, morfologia de fibra circular (Sistema CL); SF = 4.0, morfologia de fibra hexagonal

regular (Sistema JL); *SF* = 4.5, morfologia de fibra quadrangular (Sistema KL); e *SF* = 5.0, morfologia de fibra triangular equilateral (Sistema LL). Nesta sub-secção os resultados são comparados e discutidos.

A variação da densidade de corrente (i_{loc}, mA.cm^{-2}) com os sistemas de morfologia do elétrodo estudados é a seguinte: 1º, conforme diminui o número de lados do polígono da forma da fibra do elétrodo, assim aumenta o comprimento superficial (*S*, m) do cátodo, e também aumenta a densidade de corrente alcançada pelo mesmo; 2º, o Sistema CL, cuja forma é uma circunferência, que tem somente um "lado", possui uma densidade de corrente de -27.0 mA.cm^{-2}; 3º, o Sistema JL, cuja forma é um hexágono regular, com seis lados, possui o dobro da densidade de corrente do Sistema CL; 3º, o Sistema KL, cuja forma é um quadrado, com quatro lados, tem 2.5 vezes a i_{loc} do CL; e 4º, o Sistema LL, cuja forma é um triângulo equilátero, com três lados, tem o triplo da i_{loc} do CL.

O **Sistema LL** (*SF* = 5.0, morfologia de fibra triangular equilateral) é o sistema com melhor desempenho, em termos de análise de Curvas de Polarização, porque é o caso de simulação com a maior densidade de corrente (i_{loc} = -83.0 mA.cm^{-2}), entre todos os dos Sistemas de Morfologia de Elétrodo, ou seja, dos diferentes Sistemas de Fator de Forma (*SF*'*s*) estudados. Além disso, este sistema é o melhor, em termos de transporte da espécie H^+, já que o Sistema LL tem a maior queda de concentração de H^+ e a maior distância atingida pela Interface Cores Quentes/Cores Frias de todo este grupo de sistemas. No entanto, em termos de transporte da espécie CO_2, o Sistema LL é inferior em desempenho ao Sistema KL, pois tem menor queda de concentração de CO_2 e maior comprimento superficial do que KL.

6.
CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi construído e validado com êxito um modelo bidimensional para elétrodos porosos para permitir o desenho e otimização de elétrodos porosos de um eletrolisador para a co-electrólise de CO_2 e água, utilizando um cátodo de zinco poroso. Este modelo permitiu a análise do efeito dos parâmetros morfológicos do elétrodo no desempenho, e na distribuição da concentração localizada dos reagentes e dos produtos. Esta análise permitirá orientar a preparação experimental de elétrodos porosos.

Em particular, as *conclusões* retiradas através das simulações baseadas no modelo construído e validado, são as seguintes:

I. O aumento do comprimento superficial, entre as porosidades de 0.7173 a 0.55, não altera a queda de concentração ($\Delta cCO2$, mol.m^{-3}), devido à não variação da resistência à transferência de massa. Nas porosidades mínima (0.4973) e máxima (0.8037) existe variação da queda de concentração do CO_2 com o comprimento superficial.

II. Com o aumento do comprimento superficial: diminui a densidade de corrente (i_{loc}, mA.cm^{-2}) até $\varepsilon \approx 0.72$; a partir dessa porosidade, aumenta, até atingir o seu valor máximo para o estudo da porosidade na $\varepsilon = 0.55$ ($i_{loc} = -59.5$ mA.cm^{-2}); e depois diminui até ao valor mínimo de porosidade simulado ($\varepsilon \approx 0.5$).

III. O aumento do comprimento superficial aumenta a densidade de corrente (i_{loc}, mA.cm^{-2}) apenas até à porosidade de 0.55. Ou seja, a diminuição da porosidade só aumenta a i_{loc} até $\varepsilon = 0.55$.

IV. Com a análise dos desempenhos dos sistemas de elétrodo simulados, foi possível associar uma determinada área superficial a uma porosidade apropriada, pelos menos entre o intervalo de porosidades de 0.7173 a 0.55, em que existe uma relação de proporcionalidade inversa entre a porosidade do elétrodo e a densidade de corrente produzida pelo mesmo.

V. A distribuição do diâmetro de poro apropriada foi obtida através da comparação de quatro conjuntos otimizados de Perfis de Concentração/Curvas de Polarização, selecionados entre vinte e quatro simulações de modelos de elétrodos distintos, com diferentes porosidades, diâmetros de poro e números de fibras sólidas de elétrodo (ver **Figura 4.1**); com este método, o melhor diâmetro de poro encontrado é $d_p = 69.652$ μm, com o número de fibras sólidas do elétrodo $n = 49$.

VI. A introdução do número adimensional do Fator de Forma (*SF*), para caracterização da morfologia do elétrodo poroso, descreve o efeito do volume de poro, área superficial específica e diâmetro de poro. Foi provado neste trabalho que é um método exequível para controlo da morfologia de fibra sólida de elétrodo.

VII. A estimativa de parâmetros de morfologia de fibra regulares é possível através do valor numérico de *SF*. Tal indica que secções transversais poligonais da fibra, com menor número de lados, atingem comprimentos superficiais superiores.

VIII. A melhor morfologia do elétrodo observada é a morfologia de fibra sólida de elétrodo triangular equilateral, com o Fator de Forma $SF = 5.0$.

Este trabalho demonstra que, utilizando o esquema de otimização da estrutura porosa proposto (**Figura 4.1**), foi possível aumentar as densidades de corrente e os fluxos de produção de CO, de -45.0 $mA.cm^{-2}$ e de 671 $\mu mol.h^{-1}.cm^{-2}$, obtidos experimentalmente por Luo *et al.* (2019), para -83.0 $mA.cm^{-2}$ e 1549 $\mu mol.h^{-1}.cm^{-2}$ (correspondentes ao cátodo de zinco poroso com morfologia de fibra de elétrodo triangular equilateral). Estes são os resultados obtidos pelo esquema de otimização já citado, mas isso não invalida que, por exemplo, utilizando um Diâmetro de Poro ótimo associado a um Fator de Forma ótimo, não se consiga ainda melhorar o desempenho do cátodo de zinco poroso.

6.1. Perspetivas Futuras

As geometrias 2D simuladas, do elétrodo poroso de zinco, contêm poucas fibras sólidas de elétrodo, tendo áreas totais de elétrodo de aproximadamente 1 mm^2. Mas tal situação não invalida, segundo os resultados obtidos no presente trabalho, a extensão do comportamento destas simulações a todas as partes de um elétrodo poroso, de maior dimensão.

O desenvolvimento do Modelo Matemático utilizado nos Modelos Simulados na presente dissertação, ao nível do módulo de Eletroquímica (no Software *COMSOL Multiphysics*®, o módulo de Distribuição de Corrente Secundária), é a principal componente deste trabalho que ainda carece de necessidade de investigação. A utilização da Equação de Tafel para cálculo da densidade de corrente do cátodo de zinco poroso, como caso limite da Equação de Butler-Volmer, aplicável aos modelos estudados, pode ser substituída pela própria Equação Geral de Butler-Volmer, quer a nível da superfície do elétrodo, quer a nível da carga elétrica do eletrólito. Além disso, o uso da Constante Numérica Adimensional de Modelação N_k deve ser profundamente analisado, no seguimento do trabalho empreendido até agora, uma vez que a Densidade de Corrente de Permuta Negativa deve ser obtida pela sua definição geral, e não pela sua forma "normalizada" utilizada na presente tese, com vista à correção da sobrestimação da ordem de grandeza das densidades de corrente obtidas com a definição geral nos modelos simulados. É, por isso, muitíssimo desejável o prosseguimento da análise e investigação dos Modelos de cátodo de zinco poroso simulados, para o seu melhor entendimento a nível eletroquímico, com vista a futuras correções matemáticas da modelação, e ainda maiores possibilidades de otimização do desempenho dos modelos criados e simulados.

A tecnologia de impressão em 3D é já uma realidade, e uma possibilidade promissora, para *design* de elétrodos porosos, perfeitamente ajustados aos parâmetros geométricos simplificados dos modelos simulados. (48) Isto permitirá o desenvolvimento de processos de Modelação de Elétrodos Porosos, com uma maior fiabilidade de Validação Experimental, por *Softwares Informáticos*, como o *COMSOL Multiphysics*® utilizado neste trabalho.

O método da Tomografia Computorizada (CT) de Raios-X é uma promessa, na possibilidade de reconstrução de elétrodos em 3D, estando em vias de desenvolvimento (em 2018).

A Tomografia Computorizada de Raio-X é uma técnica não destrutiva que permite a visualização em 3D da distribuição de densidades dentro de um objeto. O seu funcionamento consiste no seguinte processo: uma amostra é rodada 180º ou 360º dentro do aparelho, enquanto uma série de emissões de raios-X capta imagens, que processadas pelo Algoritmo Transformador de Fourier, torna estas imagens de projeção lateral 2D num conjunto de imagens de corte seccional horizontal, cuja combinação resulta numa imagem 3D da amostra. O princípio físico que permite este funcionamento é o coeficiente de atenuação linear dos raios-X, que difere com a variação da densidade dos materiais. Esta técnica está disponível para imagens em microescala desde 2000. (49) A micro CT de Raios-X pode ser associada com a Microscopia de Varrimento Eletrónico (SEM), usando a CT de Raios-X o feixe primário de eletrões da SEM para suavizar os feixes de raios-x, para medições na ordem dos vários micrómetros. Isto permite medições de velocidades cinéticas, ou de dissoluções, em microestruturas porosas, como o cátodo de zinco poroso do presente trabalho. (50)

BIBLIOGRAFIA

1. Garg, S.; Li, M.; Weber, A. Z.; Ge, L.; Li, L.; Rudolph, V.; Wang, G.; e Rufford, T. E. Advances and challenges in electrochemical CO2 reduction processes: an engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials. *J. Mater. Chem. A*. 2020, 8, pp. 1511-1544. https://doi.org/10.1039/C9TA13298H.

2. Naims, H. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, 23, pp. 22226-22241. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6810-2.

3. *The global status of CCS: 2015, summary report.* Global CCS Institute. Melbourne, Australia: s.n., 2015. [Online] [Citação: 1 de Novembro de 2021.] https://www.globalccsinstitute.com/resources/publications-reports-research/the-global-status-of-ccs-2015-summary-report.

4. Halmann, M. M. *Chemical fixation of carbon dioxide methods for recycling CO2 into useful products.* s.l.: CRC Press, 1993.

5. Al-Mamoori, A.; Krishnamurthy, A.; Rownaghi, A. A.; e Rezaei, F. *Energy Technol.* 2017, 5, pp. 834-849. https://doi.org/10.1002/ente.201600747.

6. Chu, S. e Majumdar, A. *Nature.* 2012, 488, p. 294. https://doi.org/10.1038/nature11475.

7. Kondratenko, E. V.; Mul, G.; Baltrusaitis, J.; Larrazabal, G. O.; e Perez-Ramirez, J. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, pp. 3112-3135. https://doi.org/10.1039/C3EE41272E.

8. Jhong, H. R. M.; Ma, S.; e Kenis, P. J. A. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2013, 2, pp. 191-199. https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.03.005.

9. Agarwal, A. S.; Zhai, Y.; Hill, D.; e Sridhar, N. *Chem. Sus. Chem.* 2011, 4, pp. 1301-1310. https://doi.org/10.1002/cssc.201100220.

10. Bushuyev, O. S.; Luna, P. de; Dinh, C. T.; Tao, L.; Saur, G.; Lagemaat, J. van de; Kelley, S. O.; e Sargent, E. H. *Joule.* 2018, 2, pp. 825-832. https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.003.

11. Kauffman, D. R.; Thakkar, J.; Siva, R.; Matranga, C.; Ohodnicki, P. R.; Zeng, C.; e Jin, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015, 7, pp. 15626-15632. https://doi.org/10.1021/acsami.5b04393

12. Lim, R. J.; Xie, M.; Sk, M. A.; Lee, J. M.; Fisher, A.; Wang, X.; e Lim, K. H. *Catal. Today.* 2014, 233, pp. 169-180. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.037.

13. Pardo, N. e Moya, J. A. *Energy.* 2013, 54, pp. 113-128. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.02.028.

14. Opus-12. We have developed a device that recycles CO2 into chemicals and fuels. [Online] [Citação: 1 de Novembro de 2021.] https://www.opus-12.com/technology.

15. C. R. E. Toronto. Technology. [Online] [Citação: 1 de Novembro de 2021.] https://co2cert.com/techonology.

16. Evonik. Evonik and siemens to generate high-value specialty chemicals from carbon dioxide and eco-electricity. [Online] [Citação: 1 de Novembro de 2021.] https://corporate.evonik.com/en/media/search/pages/news-details.aspx?NewsId=72457.

17. The Powerhaus Pavilion. [Online] [Citação: 1 de Novembro de 2021.] https://greenangelenergy.ca/ph/mantraenergy.html.

18. Alper, E. e Orhan, O. Y. *Petroleum.* 2017, 3, pp. 109-126. https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003.

19. Hori, Y.; Konishi, H.; Futamura, T.; Murata, A.; Koga, O.; Sakurai, H.; e Oguma, K. *Electrochem. Acta.* 2005, 50, pp. 5354-5369. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.015.
20. Wuttig, A. e Surendranath, Y. *ACS Catal.* 2015, 5, pp. 4479-4484. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00808.
21. Jermann, B. e Augustynski, J. *Electrochem. Acta.* 1994, 39, pp. 1891-1896. https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85181-6.
22. Nogami, G.; Itagaki, H.; e Shiratsuchi, R. *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, pp. 1138-1142. https://doi.org/10.1149/1.2054886.
23. Yano, J.; Morita, T.; Shimano, K.; Nagami, Y.; e Yamasaki, S. *J. Solid State Electrochem.* 2007, 11, pp. 554-557. https://doi.org/10.1007/s10008-006-0181-4.
24. Yano, J. e Yamasaki, S. *J. Appl. Electrochem.* 2008, 38, p. 1721. https://doi.org/10.1007/s10800-008-9622-3.
25. Kedzierzawski, P. e Augustynski, J. *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, pp. L58-L60. https://doi.org/10.1149/1.2054936.
26. Kumar, B.; Brian, J. P.; Atla, V.; Kumari, S.; Bertram, K. A.; White, R. T.; e Spurgeon, J. M. *ACS Catal.* 2016, 6, pp. 4739-4745. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00857.
27. Chiacchiarelli, L. M.; Zhai, Y.; Frankel, G. S.; Agarwal, A. S.; e Sridhar, N. *J. Appl. Electrochem.* 2012, 42, pp. 21-29. https://doi.org/10.1007/s10800-011-0367-z.
28. Hudkins, J. R.; Wheeler, D. G.; Pena, B.; e Berlinguette, C. P. *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, pp. 3417-3423. https://doi.org/10.1039/C6EE01997H.
29. Qiao, J.; Liu, Y.; e Zhang, J. *Electrochemical reduction of carbon dioxide: fundamentals and technologies.* Boca Raton: CRC Press, 2016. https://doi.org/10.1201/b20177.
30. Rosen, J.; Hutchings, G. S.; Lu, Q.; Rivera, S.; Zhou, Y.; Vlachos, D. G.; e Jiao, F. Mechanistic insights into the eletrochemical reduction of CO2 to CO on nanostructured Ag surfaces. *ACS Catal.* 2015, 5, pp. 4293-4299. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00840.
31. Ma, M.; Trzesniewski, B. J.; Xie, J.; e Smith, W. A. Selective and efficient reduction of carbon dioxide to carbon monoxide on oxide-derived nanostructured silver electrocatalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016, 55, pp. 9748-9752. https://doi.org/10.1002/anie.201604654.
32. Luo, W.; Zhang, J.; Li, M.; e Zuttel, A. Boosting CO Production in Electrocatalytic CO2 Reduction on Highly Porous Zn Catalysts. *ACS Catal.* 2019, 9, pp. 3783-3791. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b05109.
33. Singh, M. R.; Goodpaster, J. D.; Weber, A. Z.; Head-Gordon, M.; e Bell, A. T. Mechanistic insights into electrochemical reduction of CO2 over Ag using density functional theory and transport models. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2017, 114, pp. E8812-E8821. https://doi.org/10.1073/pnas.1713164114.
34. Ma, C.; Li, X.; Lin, L.; Chen, L.; Wang, M.; e Zhou, J. A two-dimensional porous electrode model for designing pore structure in a quinone-based flow cell. *Journal of Energy Storage.* 2018, 18, pp. 16-25. https://doi.org/10.1016/j.est.2018.04.007.
35. Chu, D.; Li, X.; e Zhang, S. A non-isothermal transient model for a metal-free quinone-bromide flow battery. *Electrochem. Acta.* 2016, 190, pp. 434-445. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.128.

36. Li, X. Modeling and simulation study of a metal free organic-inorganic aqueous flow battery with flow through electrode. *Electrochem. Acta.* 2015, 170, pp. 98-109. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.075.
37. Shah, A. A.; Watt-Smith, M. J.; e Walsh, F. C. A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species. *Electrochem. Acta.* 2008, 53, pp. 8087-8100. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.067.
38. Freeze, R. A. e Cherry, J. A. *Groundwater.* Prentice-Hall: s.n., 1989. https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1989.tb01965.x.
39. Bird, B.; Stewart, W.; e Lightfoot, E. *Transport Phenomena.* 2006.
40. Zhang, S.; Li, X.; e Chu, D. An organic electroactive material for flow bateries. *Electrochem. Acta.* 2016, 190, pp. 737-743. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.139.
41. Desalvo, A.; Gondi, P.; Levi, F. A.; e Zignani, F. Electrical conductivity of high-purity zinc. *Nuovo Cim.* 1964, Vol. 31, pp. 904–913. https://doi.org/10.1007/BF02733804.
42. Crowder, R. O. e Cussler, E. L. Mass transfer in hollow-fiber modules with non-uniform hollow fibers. *Journal of Membrane Science.* 1997, Vol. 134, 2, pp. 235-244. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00112-9.
43. PhreeqC (Versão 3). *PhreeqC.* [Online] [Citação: 1 de Novembro de 2021.] phreeqc.dat.
44. Pegis, M. L.; Roberts, J. A. S.; Wasylenko, D. J.; Mader, E. A.; Appel, A. M.; e Mayer, J. M. Standard Reduction Potentials for Oxygen and Carbon Dioxide Couples in Acetonitrile and N,N-Dimethylformamide. *Inorg. Chem.* 2015, Vol. 54, 24, pp. 11883–11888. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02136.
45. Bates, R. G. e MacAskill, J. B. Standard Potential of the Silver-Silver Chloride Electrode. *Pure & Applied Chem.* 1978, Vol. 50, pp. 1701-1706. https://doi.org/10.1351/pac197850111701.
46. Chang, R. e Goldsby, K. A. *Chemistry.* 11º. s.l.: McGraw-Hill Education, 2012.
47. Duan, Z. e Sunc, R. An improved model calculating CO2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology.* 2003, Vol. 193, 3-4, pp. 257-271. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00263-2.
48. Arenas, L. F.; Ponce de Léon, C.; e Walsh, F. C. 3D-printed porous elecrodes for advanced electrochemical flow reactors: a Ni/stainless steel electrode and its mass transport characteristics. *Electrochem. Commun.* 2017, 77, pp. 133-137. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.03.009.
49. Farber, L. Microstructure and Mechanical Properties of Granules Formed in High Shear Wet Granulation. [ed.] Badawy, S. I. F. e Narang, A. S. *Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation.* s.l.: Academic Press, 2019, 2, pp. 37-88. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810460-6.00003-8.
50. Página Web Bruker. [Online] [Citação: 1 de Novembro de 2021.] http://bruker-microct.com/products/SEM_microCT.htm.

2021

INÊS SITÉRIA DE SOUSA
RODRIGUES FERNANDES

MODELAÇÃO DE CÁTODOS POROSOS PARA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO CO_2

NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY