



Miguel Mendes De Sousa

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

Redução Eletroquímica do Dióxido de Carbono

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Ana Reis Machado, PhD, LAQV

Co-orientador: Ana Nunes, investigadora auxiliar, LAQV

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário Eusébio

Arguente: Doutora Carmen Rangel

Vogais: Doutora Ana Reis Machado



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março, 2019

Miguel Mendes De Sousa

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

Redução Eletroquímica do Dióxido de Carbono

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Ana Reis Machado, PhD, LAQV

Co-orientador: Ana Nunes, investigadora auxiliar, LAQV

Júri:

Arguente: Doutora Carmen Rangel

Vogais: Doutora Ana Reis Machado

Presidente: Professor Doutor Mário Eusébio

Março, 2019

Copyright © Miguel Mendes De Sousa, 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.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à Doutora Ana Reis Machado e à Doutora Ana Nunes por me proporcionarem a oportunidade de integrar o desenvolvimento deste projeto, agradecendo também pelo enorme apoio prestado. Agradeço também à Sofia Messias por todos os ensinamentos passados e ao auxílio prestado durante este tempo.

À Doutora Carmen Rangel agradeço as facilidades concedidas para a realização das análises por cromatografia Gasosa.

Ao professor Luís Branco agradeço a disponibilização dos líquidos iónicos para a realização do trabalho desenvolvido de novos eletrólitos e à Vitória pelo trabalho de síntese dos mesmos. Agradeço ao LEPABE, Universidade de Engenharia do Porto, em particular ao grupo do Prof. Adélio Mendes o fornecimento de foto-ânodos que permitiu a realização do trabalho na área da foto-eletrorredução do CO₂.

Este trabalho foi realizado ao abrigo do projeto "SunStorage - Recolha e armazenamento de energia solar", com referência POCI-01-0145-FEDER-016387, financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE 2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI), e por fundos nacionais, através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.

Abreviaturas

Dc - Densidade de corrente;

LI - Líquido iónico;

EQR - Eléctrodo quase de referência;

EF - Eficiência farádica;

GDE - eléctrodos de difusão gasosa;

GEE - Gases de efeito de estufa;

HER - reacção de evolução de hidrogénio;

MPC - membrana de permuta catiónica;

MPA - membrana de permuta aniónica;

SHE - eléctrodo padrão de hidrogénio;

[EMIM][OTf] - trifluormetanosulfonato de 1-etil-3-metil-imidazólio;

[C₂(3)pic][OTf] - trifluormetanosulfonato de 1-etil-3-picolínio;

[MIM] [MeSO₄] - metilsulfato de 1-metil-3-etil-imidazólio;

[EMIM] [EtSO₄] - etilsulfato de 1-etil-3-metil-imidazólio;

[C₂(3)pic][MeSO₃] - metilsulfonato de 1-etil-3-picolínio;

[EMIM] [MeSO₃] - metilsulfonato de 1-etl-3-metil-imidazólio;

[C₂(3)pic][DCA] - dicianamida de 1-etil-3-metil-picolínio;

[C₂(3)pic][EtSO₄] - etilsulfato de 1-etil-3-picolínio;

Resumo

Neste trabalho foi efetuado o estudo da redução eletroquímica do CO₂ e da água para formar gás de síntese utilizando um eletrólito composto pelo líquido iônico trifluorometanosulfonato de imidazólio [EMIM][OTf] com 90% água (%mássica), a pressões de CO₂ moderadas (10 bar) e a temperaturas próximas da ambiente (45°C). Este estudo foi realizado em dois tipos de reatores eletroquímicos utilizando um cátodo de zinco. Um dos reatores era constituído apenas por um compartimento sem separação do católito e do anólito e foi utilizado essencialmente para testes preliminares.

O segundo reator de dois elétrodos e de dois compartimentos possui uma membrana de permuta iónica para separar o católito do anólito. Esta configuração já corresponde à configuração dos eletrolisadores utilizados industrialmente para produzir hidrogénio. Os eletrolisadores de CO₂ ainda não se encontram disponíveis comercialmente. Foi estudada a influência de quatro tipos de membranas distintas na redução eletroquímica do CO₂. Foi também investigado e comparado um modo de operação em descontínuo e semi-contínuo, tendo-se verificado que a operação em modo semi-contínuo permite aumentar a produtividade do processo e a seletividade para o CO, quando comparada com o processo em descontínuo. Foram obtidas produtividades superiores às do estado da arte na gama de 0,01 e 0,02 mmol/cm² em eletrólises de 200 C efetuadas a 10 bar e 45°C. Nestas condições foram obtidas conversões máximas de CO₂ de 9% para caudais de eletrólito de 1 ml/min. Os potenciais de célula encontram-se na gama de [-3,5V;-4V] e as seletividades para o CO variam entre 50%-70% para uma gama de caudais de 1ml/min - 5 ml/min.

Foi igualmente iniciado o trabalho de desenvolvimento de eletrólitos à base de diferentes líquidos iónicos da família dos imidazólios e picolínios. Estes eletrólitos foram caracterizados por voltametria cíclica utilizando como elétrodos de trabalho zinco e cobre. Em particular foi estudado o efeito da composição de água do eletrólito bem como do catião imidazólio e picolínio nos perfis voltamétricos. A seletividade obtida com o eletrólito constituído pelo [EMIM][OTf] foi comparada com a seletividade obtida com os eletrólitos à base de [MIM][MeSO₄] e [EMIM][EtSO₄], tendo-se verificado que o [EMIM][OTf] nas condições estudadas era mais seletivo para o CO.

A instalação de alta pressão foi também adaptada para ser aplicada ao estudo da fotoeletroredução do CO₂, apresentando-se nesta tese a descrição de uma experiência que mostra a capacidade da instalação experimental para observar o efeito do aumento da corrente (em valor absoluto) por iluminação do foto-ânodo.

Palavras chave: Redução eletroquímica, Voltametria cíclica, CO₂, Líquidos iónicos, utilização de CO₂, pressão.

Abstract

In this work electrochemical reduction of CO₂ and water into syngas (H₂, CO) was studied employing an electrolyte consisting of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium-trifluoromethanesulfonate ([EMIM][OTf]) and H₂O with a mass percentage of 90% in water, at mild CO₂ pressures and at temperatures near the ambient temperature (45°C). This study used two types of electrochemical reactors employing a zinc cathode. One of the reactors consists in a single compartment test bed, without separation of the catholyte and anolyte that uses zinc as a sacrificial anode and an Ag/Ag⁺ quasi reference electrode. This reactor was used for preliminary characterizations tests.

The second reactor is a two electrode system employing an IrO₂/Ti mesh as anode and an ionic exchange membrane to separate the catholyte from the anolyte. This reactor configuration corresponds to the configuration in industrial hydrogen electrolyzers. CO₂ electrolyzers are not yet available industrially. The influence of four different types of membranes in the electrochemical reduction of CO₂ was investigated. Operation in batch mode and in semi-batch mode were studied and compared. The semi-continuous operation mode allowed increasing process productivity and selectivity to CO, when compared with the semi-batch process. Syngas productivities above the state of the art in the range of 0.01 and 0.02 mmol/cm² in 200 C electrolysis carried out at 10 bar and 45°C were obtained. Maximum CO₂ conversions of 9% were achieved in these conditions for electrolyte flow rate of 1 ml/min. Cell potentials were in the range of [-3,5V;-4V] and selectivities for CO varied in the range of 50% -70% in a flow rate range of 1ml/min – 5 ml/min.

Development work of electrolytes based on different ionic liquids of the family imidazolium and picolinium was initiated. These electrolytes were characterized by cyclic voltammetry using as working electrodes copper and zinc. In particular, the effect of water composition of the electrolyte and the type of cation in the voltammetric profiles were studied. The selectivity obtained with the electrolytes based on [EMIM][OTf] was compared with the selectivity obtained with electrolytes based on 1-methyl-3-methylimidazolium methylsulfate ([MIM][MeSO₄]) and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate [EMIM][EtSO₄]. It was observed that in the conditions studied [EMIM][OTf] was more selective for CO than the latter electrolytes.

The high-pressure facility was also adapted for the study of the photo-electroreduction of CO₂. In this work an experiment is presented, where the capability of the facility for evaluating the effect of an increase in current (absolute value) by photoanode illumination.

Keywords: Electrochemical reduction, Cyclic Voltammetry, CO₂, Ionic liquids, CO₂ utilization, Pressure.

Índice

AGRADECIMENTOS.....	I
ABREVIATURAS.....	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VII
1. OBJETIVOS.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	3
2.1. Emissões de CO ₂	3
2.2. Captura e armazenamento de CO ₂	5
2.3. Captura de Carbono e utilização do CO ₂	6
2.3.1. Redução do CO ₂	7
2.4. Redução eletroquímica do CO ₂	8
2.4.1. Reatores Eletroquímicos.....	9
2.4.2. Eletrocatalisadores.....	11
2.4.3. Eletrólitos.....	13
2.4.4. Membranas de permuta iónica.....	17
2.5. Redução foto-eletroquímica do CO ₂	18
2.5.1. Foto-elérodos.....	19
2.5.2. Foto-ânodos.....	20
2.5.3. Membranas Bipolares.....	21
2.6. Voltametria cíclica.....	21
3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	23
3.1. Materiais e reagentes.....	23
3.2. Descrição da instalação do reator eletroquímico de um compartimento.....	24
3.2.1. Procedimento das voltametrias cíclicas.....	25
3.2.2. Procedimento das eletrólises no reator com um compartimento.....	26
3.3. Descrição da instalação do reator eletroquímico de dois compartimentos.....	26
3.3.1. Procedimento das eletrólises na instalação de alta pressão.....	28
3.3.2. Procedimento das provas de conceito da foto-eletrorredução do CO ₂	28
3.4. Análise da Fase Gasosa.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31

4.1. Redução eletroquímica do CO₂	31
4.1.1. Resultados de eletrólises realizadas na célula de compartimento único.....	31
4.1.2. Estudo da influência de membranas de permuta iônica na redução eletroquímica do CO ₂	33
4.1.3. Estudo das eletrólises em regime semi-contínuo	45
4.2. Desenvolvimento de eletrólitos à base de líquido iônicos	50
4.2.1. Estudo da influência da composição em água do eletrólito em elétrodos Cu e Zn	50
4.2.2. Comparação dos eletrólitos em função do catião	57
4.2.3. Eletrólises com eletrólitos à base de líquidos iônicos no reator de compartimento único	63
4.3. Redução foto-eletroquímica do CO₂	67
5. CONCLUSÕES	69
6. PERSPETIVAS FUTURAS	71
ANEXO I - CROMATOGRAFIAS	81
ANEXO II - CERTIFICADO DE ANÁLISE DA MISTURA DE CALIBRAÇÃO	83
ANEXO III - CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO DO HIDROGÉNIO	84
ANEXO IV - CROMATOGRAMAS DAS REAÇÕES	85
ANEXO V- CÁLCULO DAS EFICIÊNCIAS FARÁDICAS	147
ANEXO VI- CÁLCULO DAS CONVERSÕES DE CO₂	149

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Concentrações de CO ₂ na atmosfera registadas entre 1958 e 2018.....	4
Figura 2.2 - 1) Pós-combustão; 2) Pré-combustão; 3) Combustão em oxigénio.....	5
Figura 2.3 - a) Eletrolisador PEM; b) e c) Eletrolisador alcalino	10
Figura 2.4 – Concentração de CO ₂ , H ⁺ , OH ⁻ , K ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ em função do pH a pressão de 1 atm e 25°C.....	14
Figura 2.5 - Esquema da energia livre da reação CO ₂ → CO+H ₂ O em água (linha contínua) e em [EMIM][BF ₄] (linha a tracejado).....	16
Figura 2.6 - Efeito da pressão na EF: HCOOH(*), CO(■), H ₂ (Δ), Total(▼)	17
Figura 2.7 – Configurações de uma célula foto-eletróquímica segundo a utilização de foto-ânodo, foto-cátodo, ou foto-ânodo e foto-cátodo	19
Figura 2.8 -Banda de condução e banda de valência de vários semicondutores e potenciais de redox do CO ₂	20
Figura 3.1 – Esquema da instalação com o reator eletróquímico com um compartimento; 1) Garrafa de CO ₂ , 2) Reator eletróquímico de um compartimento, 3) Medidor de pressão digital, 4) Medidor de temperatura digital, 5) forno termostático, 6) potencióstato, 7) manómetro, 8) balão de recolha.	24
Figura 3.2 -Fotografia da instalação do reator de um compartimento.	25
Figura 3.3 – Esquema da instalação do reator de dois compartimentos; 1) Válvula de entrada do anólito, 2) Filtro de tubagem de saída do anólito, 3) Válvula de entrada do anólito, 4) Compartimento anódico, 5) Membrana polimérica, 6) Compartimento catódico, 7) Dielétrico, 8) Válvula de separação dos gases do reator, 9) Medidor de pressão digital, 10) Válvula de entrada de CO ₂ , 11) Garrafa de CO ₂ , 12) válvula de 3 vias (entrada no reator/saída da bomba), 13) Filtro de tubagem de saída do católito, 14) válvula de 3 vias (saída do reator/entrada na bomba), 15) Bomba A, 16) Bomba B, 17) cilindro com sistema de válvulas, 18) Controlador das bombas.	27
Figura 3.4 – Fotografia das a) Bombas A e B, bem como do controlador das bombas e cilindro com sistema de válvulas e b) estufa com o reator eletróquímico no interior.....	27
Figura 3.5 – Fotografia de a) Lâmpada Xenon com luz a incidir no espelho defletor e b) foto-ânodo iluminado pela luz.....	29
Figura 4.1 - Variação dos potenciais das reações 1 e 2 ao longo do tempo.....	33
Figura 4.2 - EF para a obtenção do CO pelo uso das membranas catiónicas bem como no reator com compartimento único.....	35
Figura 4.3 - Evolução do pH do católito em eletrólises pela utilização das três membranas catiónicas de diferentes espessuras.	37
Figura 4.4 - Evolução do pH do anólito em eletrólises pela utilização das três membranas catiónicas de diferentes espessuras.	38
Figura 4.5 - Variação dos potenciais de célula ao longo do tempo das reações 3-8.	39
Figura 4.6 – EF obtida para o CO com a membrana catiónica 10120-PK e com a membrana bipolar com anólito básico e ácido.	41
Figura 4.7 - Perfil de pH no compartimento catódico em eletrólises que utilizam a membrana 10120-PK e membrana bipolar com um anólito ácido ou um anólito básico.	42
Figura 4.8 - Perfil de pH no compartimento anódico em eletrólises que utilizam membrana 10120-PK e membrana bipolar com anólito ácido ou básico.....	43
Figura 4.9 - Variação do potencial de célula ao longo do tempo das reações 9-12.....	43
Figura 4.10 - Passagem do CO e H ₂ em eletrólises com membranas catiónicas e bipolar com anólito básico e ácido.....	44
Figura 4.11 - Produções de H ₂ , CO e C ₂ H ₆ obtidas em eletrólises realizadas com as membranas catiónicas e bipolar com anólito ácido e básico.....	45
Figura 4.12 - EF do CO obtidas pelas eletrólises realizadas com os diversos caudais de recirculação no compartimento catódico bem como sem recirculação.	47
Figura 4.13 - Conversão de CO obtida pelas eletrólises 13-16 segundo a utilização de diversos caudais de recirculação.....	48

Figura 4.14 - Produções de H ₂ , CO e C ₂ H ₆ obtidas em eletrólises realizadas em regime descontínuo e em semi-contínuo com diferentes caudais de recirculação normalizadas para 50 C.	48
Figura 4.15 - Variação dos potenciais de célula ao longo do tempo das reações 13-16.	49
Figura 4.16 - Voltametrias realizadas com elétrodo de: a) cobre e b) zinco utilizando como eletrólito [EMIM][OTf] com 90%(massa) de H ₂ O (azul), 50%(massa) de H ₂ O (laranja) e seco (cinzento).	51
Figura 4.17 - Voltametrias realizadas em elétrodos de: a) cobre e b) zinco utilizando como eletrólito [EMIM][EtSO ₄] com 90%(massa) de H ₂ O (azul), 50% (massa) de H ₂ O (laranja) e seco (cinzento).	52
Figura 4.18 - Voltametrias realizadas em elétrodo de: a) cobre e b) zinco utilizando como eletrólito [MIM][MeSO ₄] com 90% massa de H ₂ O (azul), 50% massa de (H ₂ O (laranja) e seco (cinzento).	53
Figura 4.19 - Voltametrias realizadas em elétrodo de: a) cobre e b) zinco, utilizando como eletrólito [EMIM][MeSO ₃] com 90% massa de H ₂ O (azul), 50% massa de H ₂ O (laranja) e seco (cinzento).	54
Figura 4.20 - Voltametrias realizadas com elétrodo de: a) cobre e b) zinco, utilizando como eletrólito [C ₂ (3)Pic][MeSO ₄] com 90% m. de H ₂ O (azul), 50% m. de H ₂ O (laranja) e seco (cinzento).	55
Figura 4.21 - Voltametrias realizadas com elétrodo de: a) cobre e b) zinco, utilizando como eletrólito [C ₂ (3)Pic][OTf] com 90% m. de H ₂ O (azul), 50% m. de H ₂ O (laranja) e seco (cinzento).	55
Figura 4.22 - Voltametrias realizadas em elétrodo de: a) cobre e b) zinco, utilizando como eletrólito [C ₂ (3)Pic][DCA] com 90% m. de H ₂ O (azul) e seco (laranja).	56
Figura 4.23 - Voltametrias realizadas em elétrodos de: a) cobre e b) zinco, utilizando como eletrólito [C ₂ (3)Pic][MeSO ₃] com uma composição de H ₂ O em massa de 90% (azul) e 50% (laranja).	57
Figura 4.24 - Voltametrias realizadas em cobre utilizando soluções contendo 90% de H ₂ O em massa e os seguintes líquidos iônicos: Gráfico a) [EMIM][OTf] (azul), [EMIM][EtSO ₄] (laranja), [EMIM][MeSO ₃] (cinzento) e [MIM][MeSO ₄] (amarelo). Gráfico b) [C ₂ (3)Pic][EtSO ₄] (azul), [C ₂ (3)Pic][OTf] (laranja), [C ₂ (3)Pic][DCA] (cinzento) e [C ₂ (3)Pic][MeSO ₃] (amarelo).	58
Figura 4.25 - Voltametrias realizadas em cobre utilizando eletrólitos com 50% de H ₂ O em massa e os seguintes líquidos iônicos: Gráfico a) [EMIM][OTf] (azul), [EMIM][EtSO ₄] (laranja), [EMIM][MeSO ₃] (cinzento) e [MIM][MeSO ₄] (amarelo). Gráfico b) [C ₂ (3)Pic][EtSO ₄] (azul), [C ₂ (3)Pic][OTf] (laranja) e [C ₂ (3)Pic][MeSO ₃] (cinzento).	59
Figura 4.26 - Voltametrias realizadas em cobre utilizando eletrólitos com 90% m. de H ₂ O e os seguintes líquidos iônicos: Gráfico a) [EMIM][OTf] (azul), [EMIM][EtSO ₄] (laranja), [EMIM][MeSO ₃] (cinzento) e [MIM][MeSO ₄] (amarelo). Gráfico b) [C ₂ (3)Pic][EtSO ₄] (azul), [C ₂ (3)Pic][OTf] (laranja), [C ₂ (3)Pic][DCA] (cinzento) e [C ₂ (3)Pic][MeSO ₃] (amarelo).	60
Figura 4.27 - Voltametrias realizadas em elétrodos de cobre utilizando eletrólitos com 50% de H ₂ O em massa e os seguintes líquidos iônicos: Gráfico a) [EMIM][OTf] (azul), [EMIM][EtSO ₄] (laranja), [EMIM][MeSO ₃] (cinzento) e [MIM][MeSO ₄] (amarelo). Gráfico b) [C ₂ (3)Pic][EtSO ₄] (azul), [C ₂ (3)Pic][OTf] (laranja) e [C ₂ (3)Pic][MeSO ₃] (cinzento).	61
Figura 4.28 – EF do CO obtidas pelas eletrólises que utilizam o [MIM][MeSO ₄], [EMIM][MeSO ₃] e [EMIM][OTf] como constituintes do eletrólito contendo 90% m. de H ₂ O no reator com um compartimento.	64
Figura 4.29 - Produções de H ₂ , CO e C ₂ H ₆ obtidas pelas eletrólises que utilizam utilizando o [MIM][MeSO ₃], [EMIM][MeSO ₄] e [EMIM][OTf] como constituinte do eletrólito contendo 90% m. de H ₂ O no reator com um compartimento.	65
Figura 4.30- Variação do potencial ao longo do tempo para as reações 17-20.	66
Figura 4.30 - Variação da intensidade de corrente ao longo do tempo devido à iluminação de um foto-ânodo de WO ₃	67

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Potencial padrão para as reações de redução eletroquímica do CO ₂	9
Tabela 2.2 -EF, densidade de corrente e potencial da redução eletroquímica do CO ₂ em vários metais.	13
Tabela 3.1 – Lista de líquidos iônicos utilizados e estrutura molecular dos mesmos.	23
Tabela 4.1 - Condições operatórias e produtos gasosos detetados por GC de eletrólises de 50 C efetuadas a 45°C e 10 bar de CO ₂ , com um cátodo de Zn, um ânodo sacrificial de Zn e um eletrólito constituído por [EMIM][OTf] e 90% de água (%mássica) acidificado com H ₂ SO ₄ . 31	31
Tabela 4.2 - Condições operatórias, quantidade de produtos obtidos, eficiências farádicas e passagem das membranas de eletrólises de 50C efetuadas a 45°C, 10 bar de pressão de CO ₂ com um cátodo de Zn, um ânodo de IrO ₂ /Ti e um eletrólito constituído por [EMIM][OTf] e 90% de água (%mássica) acidificado com H ₂ SO ₄	34
Tabela 4.3 - Simulação de eletrólises para averiguação do pH após a solubilização do CO ₂	36
Tabela 4.4 - Condições operatórias quantidade de produtos obtidos, eficiências farádicas e passagem da membrana bipolar de eletrólises de 50 C efetuadas a 45°C, 10 bar de pressão com um cátodo de zinco, um ânodo de IrO ₂ /Ti e um eletrólito constituído por [EMIM][OTf] e 90% de água (%mássica) acidificado com H ₂ SO ₄ ou tornado alcalino com KOH.....	40
Tabela 4.5 - pH medido após a solubilização do CO ₂ nas reações 10 e 12.....	41
Tabela 4.6 - Condições operatórias e quantidades de produtos obtidos, eficiências farádicas e passagem da membrana 10120-PK de eletrólises 200C efetuadas a 45°C, 10 bar de pressão de CO ₂ com um cátodo de Zn, um ânodo de IrO ₂ /Ti e um eletrólito constituído por [EMIM][OTf] e 90% de água (mássica) acidificado com H ₂ SO ₄	46
Tabela 4.7 - Lista de líquido iônicos.....	50
Tabela 4.8 - Resultados de eletrólises de 50 C utilizando como eletrólito [MIM][MeSO ₄] com 90% m. de H ₂ O e [EMIM][EtSO ₄] com 90% m. de H ₂ O efetuadas a 45°C e a 10 bar de CO ₂	63
Tabela 5.1 - Sumário dos resultados obtidos para os vários eletrólitos caracterizados por voltametria cíclica efetuadas com o elétrodo de trabalho de zinco.	70

1. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um processo sustentável para a produção de gás de síntese, através da co-eletrólise da água e do CO₂ proveniente de emissões industriais. Pretende-se que o processo seja alimentado por energias renováveis. Os objetivos específicos foram:

1) Desenvolvimento de um processo semi-contínuo num reator eletroquímico com uma configuração semelhante aos eletrocatalisadores de hidrogénio utilizados industrialmente (reator de dois compartimentos separados por uma membrana de permuta iónica a funcionar a pressões moderadas (10bar) e a temperaturas próximas da ambiente (45°C);

2) Utilização de eletrólito à base do líquido trifluorosulfonato de 1-etil-3metil-imidazólio [EMIM][OTf];

3) Teste de várias membranas permutadores iónicas;

4) Comparação do desempenho do processo semi-contínuo com o processo descontínuo;

5) Desenvolvimento de novos eletrólitos à base de líquidos iónicos com propriedades otimizadas em comparação com o desempenho observado do [EMIM][OTf];

6) Adaptação da instalação de alta pressão para se poder estudar a redução foto-eletroquímica do CO₂ integrando um foto-ânodo.

2. Introdução

2.1. Emissões de CO₂

A industrialização trouxe imensos benefícios à civilização, permitindo um enorme avanço tecnológico e uma melhoria do nível de vida da população mundial (1). No entanto, anexado ao desenvolvimento mencionado, salienta-se também o agravamento dos impactos ambientais negativos, causados pelo crescimento de vários setores relacionados com a utilização dos combustíveis fósseis. A queima destes combustíveis tem-se revelado prejudicial para o ecossistema terrestre, sendo responsável por grande parte das emissões de gases de efeito de estufa (GEE) para a atmosfera (2).

O aumento da concentração dos GEE na atmosfera induz uma maior absorção da radiação infravermelha, potenciando um dos maiores problemas ambientais da atualidade, o aquecimento global (3). De entre os diversos GEE, o CO₂ é o que apresenta a maior contribuição para o aquecimento global, devido à sua extensa produção como produto secundário da combustão (4). A concentração deste gás na atmosfera tem vindo a aumentar a um ritmo alarmante desde a segunda metade do século XX, onde se estimava uma concentração de 300 ppm (5). Em 2005, a mesma concentração já rondava os 379 ppm, atingindo os 400 ppm em 2018. O observatório de Mauna Loa, situado no Hawaii, começou a suas medições em 1958, registando a concentração deste gás anualmente até à atualidade, com o resultado expresso na Figura 2.1. Segundo este observatório, a concentração de CO₂ na atmosfera sofreu um aumento de cerca de 32% no período referido, crescendo a um ritmo de 1,57 ppm anualmente (6).

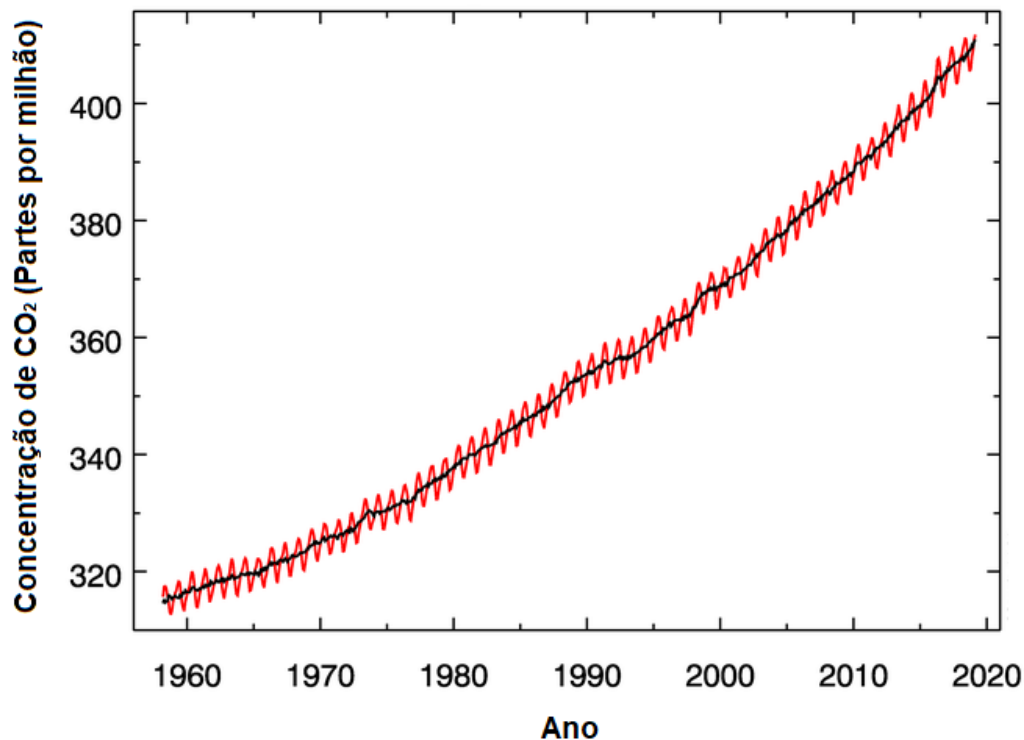


Figura 2.1 - Concentrações de CO₂ na atmosfera registadas entre 1958 e 2018, adaptado de [6].

Como principais responsáveis pelo aumento do CO₂ na atmosfera, destacam-se os setores energético e industrial, onde se enquadram infraestruturas como: centrais elétricas, refinarias, indústrias químicas e petroquímicas, cimenteiras, entre outros. Em 2006, estes setores emitiram cerca de 26 Gt de CO₂, correspondendo a 60% das emissões totais desse ano. Várias projeções indicam que, sem a introdução de novas políticas que caminhem no sentido de reduzir a quantidade de CO₂ na atmosfera, a tendência será o aumento das emissões por parte destes dois setores, prevendo-se um crescimento na ordem dos 50% até 2030, onde se estimam emissões na ordem dos 40 Gt de CO₂ (7).

Desde a década de 70 que se verifica uma crescente mobilização por parte da comunidade científica, visando alertar os líderes mundiais para os impactos negativos que advêm dos crescentes níveis de emissões de CO₂ registados (8). Como tal, após uma série de encontros a nível mundial, várias metas foram implementadas com o objetivo de estabilizar a concentração dos GEE na atmosfera a níveis considerados seguros para a humanidade.

Entre estas, as metas mais recentes foram estipuladas em 2015, na conferência das Nações Unidas sobre as alterações climáticas (COP 21), visando atingir em 2030 uma redução das emissões dos GEE de 40% em comparação com as emissões registadas em 1990. Para além disso, é também apontada para esta data um aumento da eficiência dos sistemas de produção de energia em 27%, bem como a produção de 27% da energia total requerida por fontes de energias renováveis. Para 2050, os objetivos apontados nesta conferência são mais ambiciosos, onde se pretende alcançar uma rede energética com um balanço de carbono neutro, pela implementação dos princípios da economia circular compatível com as tecnologias

industriais existentes. Adicionalmente, também é indicada uma redução do consumo energético de 50%, conseguida por meios de aumento de eficiência energética.

2.2. Captura e armazenamento de CO₂

A captura e sequestro de CO₂, processo designado habitualmente como CCS da sigla inglesa *Carbon Capture and Storage*, destacou-se como um dos primeiros mecanismos a deter um enorme potencial para mitigar o aumento das emissões de CO₂ para a atmosfera (9). Este processo baseia-se primeiramente na separação do CO₂, realizada diretamente em fontes de emissões de grande dimensão e recorrendo a tecnologias que permitam a sua purificação. O CO₂ puro é posteriormente comprimido entre 100 e 150 bar, para que possa ser liquefeito e transportado até ao interior de formações geológicas ou para o oceano, onde será armazenado ou dissolvido, respetivamente (10). A captura do CO₂ pode ser realizada diretamente dessas fontes segundo três abordagens distintas, ilustradas na seguinte Figura 2.2.

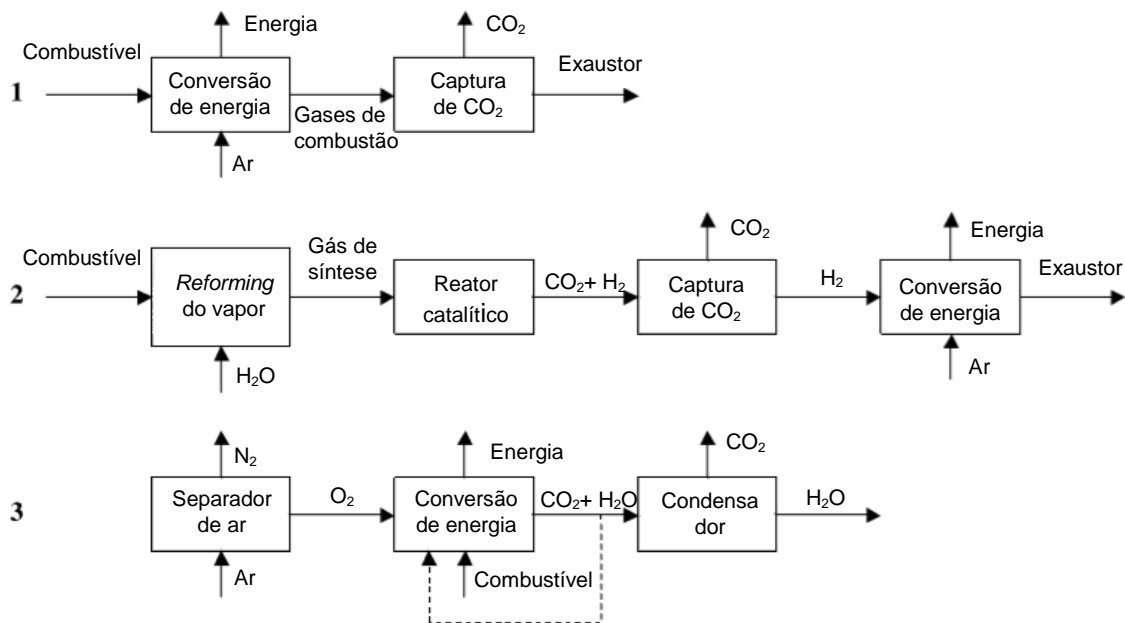


Figura 2.2 - 1) Pós-combustão; 2) Pré-combustão; 3) Combustão em oxigênio, adaptado de (11).

Na abordagem ilustrada no Esquema 1 da Figura 2.2, a captura é realizada após a queima do combustível. Dado que a combustão é feita na presença de ar à pressão atmosférica, os gases de combustão obtidos apresentam geralmente uma baixa concentração de CO₂, rondando os 5-15% em volume (11). A tecnologia mais indicada para a separação do CO₂ no processo pós-combustão é a adsorção química, dado a reduzida pressão parcial do CO₂ nos gases de combustão resultantes, bem como a presença de grandes quantidades de impurezas e gases incondensáveis. Para a purificação do CO₂ através de adsorção química é muitas vezes utilizada uma solução de aminas, que remove eficazmente os compostos indesejados como NO_x ou SO_x, obtendo-se CO₂ com uma pureza superior a 80% (12).

Para a captura por pré-combustão, expressa no Esquema 2 da Figura 2.2, o combustível é convertido em gás de síntese (CO+H₂), através da gasificação do carvão ou *reforming* do gás

natural, na presença de oxigénio ou vapor de água. Esta mistura é posteriormente convertida em CO₂ e H₂ num reator catalítico. Para a separação do CO₂ é recorrentemente utilizada a adsorção física, que se apresenta como uma tecnologia mais barata que a adsorção química, sendo igualmente eficaz na ausência de impurezas na mistura como NO_x ou SO_x (13).

No caso da captura por combustão em oxigénio, ilustrada no Esquema 3 da Figura 2.2, a alimentação de ar é previamente separada em oxigénio e azoto. A combustão é realizada na presença de oxigénio puro, obtendo assim como produtos de combustão apenas CO₂ e H₂O (14). Como o azoto foi removido do sistema antes da combustão, a pressão parcial de CO₂ é elevada, facilitando a sua separação do vapor de água. Parte desta mistura é reciclada de volta para o reator para regular a temperatura de combustão e a restante é separada por condensação do vapor, obtendo uma corrente de CO₂ com pureza elevada (99%) (15).

Um pré-requisito para a exploração do processo CCS é a disponibilidade de espaços de armazenamento que tenham capacidade suficiente para responder às emissões de CO₂. Estima-se que a capacidade dos reservatórios de gás e óleo já explorados e dos aquíferos salinos seja de 450-900 Gt e 300-1000 Gt, respetivamente (16). Contudo, apesar de existir capacidade suficiente para armazenar várias décadas de emissões, o custo do processo CCS entropõe-se como barreira para a sua utilização, encontrando-se dependente do custo da captura, compressão, transporte e armazenamento (17).

A maioria das grandes fontes produtoras de CO₂ encontram-se a distâncias consideráveis dos locais adequados ao seu armazenamento, tornando os custos de transporte demasiado elevados para a realização do processo CCS. O departamento de energia (DOE) estima que a utilização de camiões para o transporte do CO₂ só é viável para distâncias inferiores a 100 Km. Analogamente, a utilização de tubagens para a mesma função só é aceitável para distâncias inferiores a 300 Km. Na utilização de tubagens, estima-se um custo de CO₂ evitado entre 60 e 90 euros por tonelada, sendo este valor superior no caso do transporte por camião (18).

2.3. Captura de Carbono e utilização do CO₂

Uma alternativa muito mais sustentável à captura e armazenamento do CO₂ seria a sua utilização para a produção de combustíveis ou de produtos químicos de base. A conversão do CO₂ em outros produtos, que constitui as chamadas tecnologias CCU da sigla inglesa *Carbon Capture and Utilization* – captura de carbono e utilização de CO₂, têm não só a vantagem de eliminar as despesas associadas ao transporte e armazenamento inerentes ao processo CCS, que representam tipicamente entre 35%-40% do custo total do mesmo (18), como também de transformar o que é um resíduo em fontes de rendimento, pela produção de compostos de interesse económico (19).

O CO₂ é um composto abundante, não tóxico, não inflamável e de origem renovável que tem aplicação em diversos setores como: químico, alimentar, farmacêutico, eletrónico, entre

outros (20). Atualmente, alguns compostos como a ureia (21), ácido salicílico (22), carbonatos de etileno e propileno (23) e policarbonatos (24), são já obtidos pela conversão do CO₂ capturado. No entanto, é importante considerar que a produção de compostos químicos a partir do CO₂ capturado não permite um impacto significativo na redução da concentração do CO₂ na atmosfera, uma vez que a dimensão do setor químico é demasiado reduzida para apresentar um impacto significativo. Assim, a conversão do CO₂ em compostos de valor acrescentado visa apenas a sustentabilidade do setor químico, evitando que esta indústria contribua para a subida da concentração deste gás na atmosfera (25).

2.3.1. Redução do CO₂

As reações de redução do CO₂ ocorrem geralmente pela quebra total de pelo menos uma das ligações C=O, sendo para tal necessário fornecer grandes quantidades de energia ao sistema. Estas reações são assim adequadas como sistemas químicos de armazenamento de energia, onde os produtos obtidos pela redução do CO₂ podem posteriormente libertar a energia armazenada na forma de ligações químicas, pela sua utilização enquanto combustíveis (25). Um exemplo deste cenário seria a obtenção do metanol pela redução do CO₂, que possui uma densidade de energia elevada (26) e pode integrar diretamente os combustíveis comerciais como o gasóleo ou gasolina, sem a implicação de grandes mudanças nem nas infraestruturas de distribuição nem no funcionamento dos motores (18).

A ideia de produzir combustíveis a partir do CO₂ capturado, tendo este origem na queima dos próprios combustíveis, é uma abordagem com um enorme potencial, promovendo a filosofia de economia circular, que descreve um dos maiores modelos de sustentabilidade dos dias de hoje (27). Se a eficiência do processo de captura e de conversão do CO₂ fosse total, seria possível alcançar a autossuficiência de muitas indústrias, que seriam capazes de produzir o combustível que utilizam nas suas atividades de produção (28). A redução do CO₂ permite obter uma extensa variedade de produtos como: metanol (29), etileno (30), ácido fórmico (31), monóxido de carbono (32), entre outros.

A conversão do CO₂ em combustíveis, pode ser conseguida através de vários processos que se enquadram no ramo da termoquímica (33), fotoquímica (34), eletroquímica (35) ou foto-eletroquímica (36), dependendo do processo utilizado para fornecer a energia necessária para forçar a redução do CO₂. É importante que esta energia seja obtida por meios renováveis e não emissores de CO₂. Atualmente, vários processos têm sido ativamente investigados como mecanismos que permitam a dissociação do CO₂. Estes processos podem ser englobados em tecnologias de elevada temperatura (temperaturas tipicamente superiores a 600°C) tais como a termólise e os ciclos eletroquímicos e tecnologias de baixa temperatura como a redução eletroquímica, foto-eletroquímica e fotoquímica, que se encontram ainda em fase de investigação (37).

Embora as tecnologias de elevada temperatura sejam favorecidas sob o ponto de vista termodinâmico e cinético, a sua execução envolve problemas de difícil resolução na gestão do

calor envolvido na reação. Assim, os materiais que constituem os reatores destes processos têm de obedecer a requisitos apertados e apresentam geralmente preços elevados. Para além disso, devido à elevada temperatura praticada nestes sistemas, o tempo de vida dos equipamentos é geralmente reduzido e é frequente a degradação dos elétrodos utilizados, através fenómenos como a sinterização e aglomeração (38).

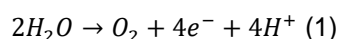
Como tal, vários esforços são presentemente dedicados ao desenvolvimento das tecnologias de temperatura reduzida, onde no âmbito deste trabalho serão discutidos apenas a redução eletroquímica e foto-eletroquímica do CO₂, que detêm um enorme potencial para converter o CO₂ proveniente das emissões em combustíveis pela utilização de energia elétrica produzida a partir de fontes renováveis como o sol, vento e marés, entre outros (39).

2.4. Redução eletroquímica do CO₂

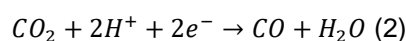
A eletroquímica é a ciência que estuda a conversão de energia química em energia elétrica, ou vice-versa, através de reações que envolvam a transferência de eletrões (40). Um exemplo prático dos fenómenos que sucedem neste tipo de reação é dado pelo funcionamento de uma pilha, onde ocorre uma reação química espontânea que gera corrente elétrica através da troca de eletrões neste aparelho. No entanto, a redução do CO₂ não é uma reação espontânea, sendo por isso necessário fornecer energia para que esta ocorra. À utilização de corrente elétrica para forçar uma reação química não espontânea dá-se o nome de eletrólise (41).

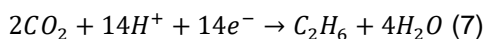
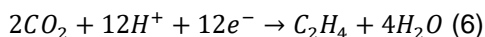
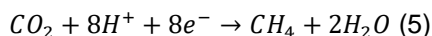
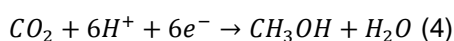
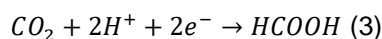
Neste trabalho é discutida as eletrólises realizadas com elétrodos imobilizados, que é realizada tipicamente em meio aquoso, contando com a presença de dois elétrodos (ânodo e cátodo) ligados a uma fonte de energia que permita a sua polarização, tornando-os eletricamente carregados. As reações de redução ocorrem no cátodo, que se encontra carregado negativamente e, portanto, fornece os eletrões aos compostos a reduzir. Analogamente, o ânodo é carregado positivamente, recebendo os eletrões dos compostos que entram em contacto com este, oxidando-os (40).

Assim, aplicando um determinado potencial elétrico nos elétrodos obtém-se a oxidação da água no ânodo para a formação de O₂, prótons (H⁺) e eletrões (e⁻), como expresso na seguinte equação 1 (42):



Paralelamente, a redução eletroquímica do CO₂ no cátodo conduz formação de diversos produtos como o monóxido de carbono (2), ácido fórmico (3), metanol (4), metano (5), etileno (6) e etano (7), cuja conversão é ilustrada, respetivamente, pelas seguintes equações 2-7 (42):





Apesar deste processo apresentar potencial para converter o CO₂ em combustíveis por meios renováveis, existem alguns problemas de desempenho que impedem a sua implementação a nível industrial (43). As principais barreiras que necessitam de ser superadas são as baixas produtividades, bem como as baixas eficiências energéticas, que se expressam na forma de sobretensões elevadas e baixa seletividade (S), que é medida na forma de eficiência farádica (EF) (44). Para cada reação existe um potencial padrão (E°) que descreve o potencial de equilíbrio termodinâmico e a energia livre necessária para que a reação ocorra. Assim, entenda-se por sobretensão como a diferença entre o potencial que é necessário aplicar e o potencial de equilíbrio termodinâmico, podendo ser interpretado como uma medida da energia de ativação de uma determinada reação (45). A Tabela 2.1 ilustra o potencial padrão (E°) para as reações típicas da redução eletroquímica do CO₂.

Tabela 2.1 – Potencial padrão para as reações de redução eletroquímica do CO₂, adaptado de (45).

Reações	E° (V)
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0,53
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0,61
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0,38
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0,24
$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^{\bullet -}$	-1,9

Segundo *Bockris et al* (46), a existência das elevadas sobretensões, típicas da redução eletroquímica do CO₂, têm origem na formação do intermediário anião radical $CO_2^{\bullet -}$, que devido à estabilidade termodinâmica da molécula de CO₂, necessita de um potencial de equilíbrio de -1,9 V vs. SHE para a sua formação. Por sua vez, a EF, que traduz a percentagem de eletrões transferidos que são utilizados nos produtos da redução do CO₂, é normalmente reduzida para os compostos carbónicos devido à reação de evolução do hidrogénio (HER), que ocorre a potenciais semelhantes aos da redução do CO₂ e compete com este pelos eletrões fornecidos no cátodo (47).

2.4.1. Reatores Eletroquímicos

Os reatores que têm sido propostos para a redução eletroquímica do CO₂ baseiam-se essencialmente nas configurações dos eletrolisadores de água, tais como eletrolisadores PEM e eletrolisadores alcalinos, que se encontram esquematizados na seguinte Figura 2.3.

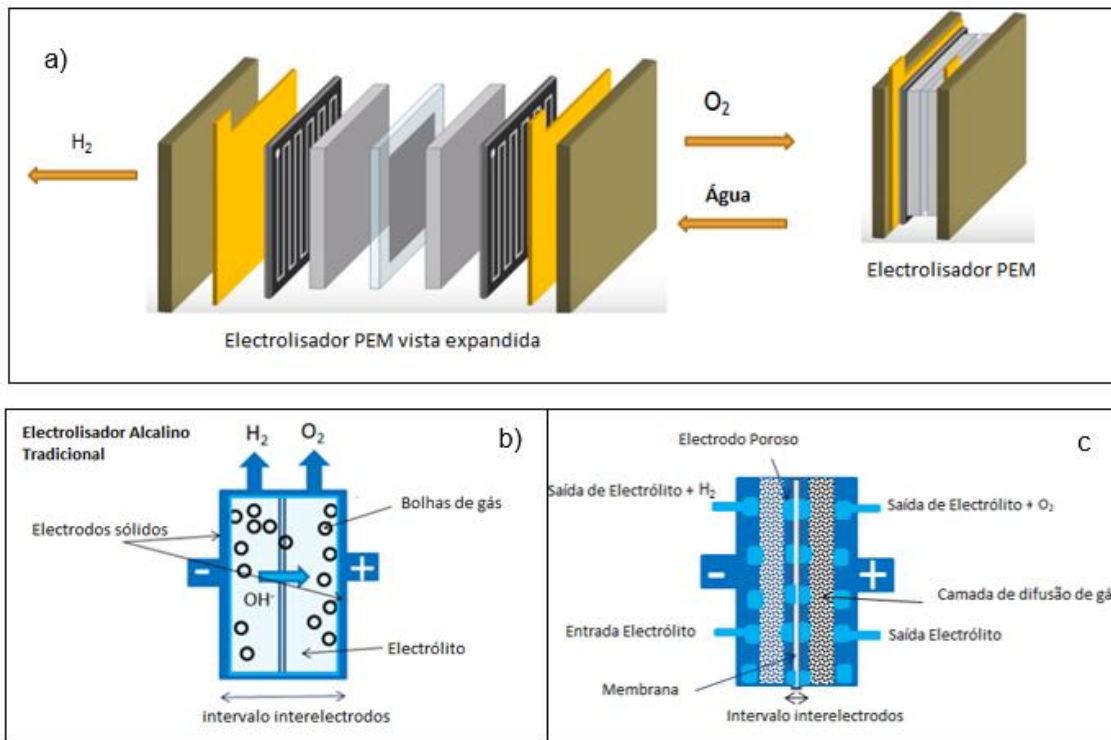


Figura 2.3 - a) Eletrolisador PEM; b) e c) Eletrolisadores alcalinos.

No caso dos eletrolisadores PEM, o ânodo e cátodo utilizados são constituídos tipicamente por IrO_2 e Pt , respetivamente, sendo divididos por uma membrana de permuta protónica que permite a passagem de iões H^+ do compartimento anódico para o compartimento catódico, separando o O_2 e H_2 nos respetivos compartimentos. Estes reatores permitem atingir densidades de corrente na ordem dos 2000 mA/cm^2 a $2,1\text{V}$ operando a 90°C . Devido ao cariz ácido do eletrólito e à natureza dos elétrodos, a cinética da produção da produção de H_2 e O_2 é mais elevada nos eletrolisadores PEM do que nos eletrolisadores alcalinos. Para além disso, os eletrolisadores PEM permitem realizar as eletrólises a pressões superiores à atmosférica, que permite melhorar a cinética das reações e reduzir os custos de compressão do H_2 após a produção do mesmo. No entanto, estes eletrolisadores apresentam-se mais dispendiosos que os eletrolisadores Alcalinos (48).

Com base nos modelos dos eletrolisadores PEM, *Dufeck et al* (49) desenvolveram uma célula eletroquímica pressurizada para a redução de CO_2 com um regime de operação em contínuo. Foi verificado por *Dufeck et al* (49) que a produção de CO a $18,5 \text{ bar}$ atingiu valores cinco vezes superiores às produções deste composto a pressão atmosférica, alcançando uma EF para o CO de 80% a densidades de corrente de 300 mA/cm^2 , pelo uso de elétrodos Ag/GDE e eletrólito aquoso com K_2SO_4 .

Nos eletrolisadores alcalinos, como o nome indica, é utilizado um eletrólito alcalino tipicamente composto por uma solução aquosa com 30-40% KOH . Os elétrodos utilizados neste reator são tipicamente compostos por óxido de níquel no caso do ânodo e óxido de cobalto, no caso do cátodo. O compartimento anódico e catódico é separado por um diafragma

poroso, constituído por óxidos de cerâmica ou polímeros, que permite apenas a passagem de aniões OH^- , confinando o O_2 e H_2 nos respetivos compartimentos. Estes eletrolisadores permitem atingir densidades de corrente na ordem dos 400 mA/cm^2 com um potencial de célula entre 1,85-2,2V, operando a uma temperatura entre 70°C e 90°C e atingindo eficiências de conversão na ordem dos 60-80% (48).

Encontram-se em desenvolvimento novas configurações para os eletrolisadores alcalinos que procuram associar as vantagens dos eletrolisadores PEM (elevadas densidades de corrente e eficiências energéticas) com o baixo custo dos eletrolisadores alcalinos. Estas novas configurações procuram minimizar a distância entre elétrodos (“zero gap”- expressão inglesa), através da formação de filmes finos de eletrólito e da utilização de elétrodos porosos para aumentar a corrente (Figura 2.3 c).

2.4.2. Eletrocatalisadores

A presença de elétrodos que desempenhem a função de catalisadores (eletrocatalisadores) têm uma importância fundamental na resolução dos problemas descritos anteriormente, promovendo a otimização do processo em diversos campos (45). Os eletrocatalisadores mais utilizados na redução eletroquímica do CO_2 podem ser classificados nos seguintes grupos: metais, complexos metálicos, catalisadores não metálicos e biocatalisadores, que se diferenciam segundo a sua composição e morfologia (50). No âmbito deste trabalho vão ser apenas discutidos os catalisadores metálicos, que são dos mais utilizados devido à sua simplicidade e elevada condutividade elétrica, que permite obter grandes densidades de corrente (51). A densidade de corrente é o parâmetro deste processo que descreve a velocidade de reação, sendo determinante na estimativa do capital necessário uma vez que indica a dimensão do elétrodo e da célula eletrolítica que permitem atingir a conversão desejada (41).

Os eletrocatalisadores minimizam a sobretensão pela formação de ligações entre o CO_2 e o metal, estabilizando na sua superfície os compostos de transição formados entre o CO_2 linear e o produto pretendido (44). Para além disso, consoante a afinidade de ligação entre um determinado composto e o metal que constitui o eletrocatalisador, é possível favorecer a formação de um produto em detrimento de outro. Assim, a presença dos eletrocatalisadores têm também a funcionalidade de aumentar a seletividade (eficiência farádica) da redução eletroquímica do CO_2 , promovendo a formação de um produto em particular e suprimindo a formação de hidrogénio (52). Segundo *Jhong et al* (41), os catalisadores metálicos tipicamente utilizados na redução do CO_2 em meio aquoso podem ser separados em quatro categorias, consoante a formação do produto que favorecem:

- 1) Metais que promovem a formação de ácido fórmico (Pb, Hg, In, Sn, Cd, Tl);
- 2) Metais que favorecem a produção de monóxido de carbono (Au, Ag, Zn, Pd, Ga);

- 3) Metais que formam quantidades significativas de hidrocarbonetos e álcoois (Cu);
- 4) Metais que promovem a produção de hidrogénio (Pt, Ni, Fe, Ti).

Vários esforços foram realizados no sentido de justificar os diferentes produtos obtidos em função do metal utilizado como cátodo. De acordo com *Peterson e Nørskov* (53), para a produção de hidrocarbonetos e álcoois, é essencial uma atividade catalítica eficaz, que permita a protonação do intermediário *CO para *COH ou *CHO , exibindo, no entanto, baixa atividade para a HER. A força da ligação entre o metal e o *CO é determinante para alcançar uma catálise eficaz. Metais que apresentem fraca afinidade com o intermediário *CO não produzem estes compostos em quantidades significativas, pois ocorre a quebra prematura da ligação entre o metal e o *CO , não permitindo a sua posterior conversão em compostos mais reduzidos. No entanto, metais que apresentem afinidade muito forte também não se adequam à produção destes compostos, pois a subsequente protonação do *CO requer grandes sobretensões para prevalecer sobre as condições termodinâmicas desfavoráveis (53).

Um problema recorrente dos eletrocatalisadores, causado pelas condições termodinâmicas desfavoráveis, é a irreversibilidade das ligações formadas com os compostos intermediários, levando ao bloqueio dos seus centros ativos e a conseqüente diminuição da cinética da reação (54). Assim, uma atividade catalítica ótima deve ser reversível, permitindo tanto a redução como oxidação do composto intermediário sem implicar grandes sobretensões. Esta reversibilidade satisfaz o princípio de Sabatier que descreve o topo da atividade vulcão como a atividade catalítica ideal (55).

Embora o cobre apresente uma atividade catalítica perto do topo da atividade do tipo vulcão, as reações que envolvem a transferência de mais que dois elétrões geram mais do que um composto intermediário, colocando os potenciais de equilíbrio longe da atividade vulcão e levando à irreversibilidade catalítica deste metal. A ausência de metais que catalisem efetivamente vários compostos intermediários em simultâneo gera grandes barreiras cinéticas na formação de produtos mais complexos como o metano, levando à sua produção apenas com baixa eficiência (55).

No entanto, vários progressos foram realizados na obtenção de HCOOH e CO em metais do grupo 1) e 2), respetivamente, que exibem uma afinidade de ligação forte ao *CO e altas sobretensões para a HER (56). A produção destes compostos ocorre por reações de transferência de apenas dois elétrões, formando o *CO como único composto intermediário e possibilitando uma atividade catalítica mais simples que no caso dos hidrocarbonetos e álcoois (57).

Apesar do composto intermediário em comum, pensa-se que a diferença entre os seus mecanismos reacionais esteja relacionada com o átomo pelo qual o CO_2 se liga ao metal, onde a ligação pelo átomo de carbono favorece a obtenção de CO, em contraste com o HCOOH,

que é favorecido através ligação do CO₂ pelo átomo de oxigênio (55). As experiências conduzidas por *Hori et al* (58) a 18,5°C e pressão atmosférica utilizando uma solução aquosa com 0,1 M KHCO₃, ilustram o desempenho dos diversos elétrodos constituídos pelos metais puros. Estes resultados são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 -Eficiência farádica, densidade de corrente e potencial da redução eletroquímica do CO₂ em vários metais, adaptado de (58).

Elétrodo	Potencial V (vs. NHE)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Eficiência farádica (%)						
			CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH	PrOH	CO	HCOO ⁻	H ₂
Cu	-1,44	5	33,3	25,5	5,7	3	1,3	9,4	20,5
Au	-1,14	5	0	0	0	0	87,1	0,7	10,2
Ag	-1,37	5	0	0	0	0	81,5	0,8	12,4
Zn	-1,54	5	0	0	0	0	79,4	6,1	9,9
Pd	-1,20	5	2,9	0	0	0	28,3	2,8	26,2
Ga	-1,24	5	0	0	0	0	23,2	0	79
Pb	-1,63	5	0	0	0	0	0	97,4	5
Hg	-1,51	0,5	0	0	0	0	0	99,5	0
In	-1,55	5	0	0	0	0	2,1	94,9	3,3
Sn	-1,48	5	0	0	0	0	7,1	88,4	4,6
Cd	-1,63	5	1,3	0	0	0	13,9	78,4	9,4
Tl	-1,60	5	0	0	0	0	0	95,1	6,2
Ni	-1,48	5	1,8	0,1	0	0	0	1,4	88,9
Fe	-0,91	5	0	0	0	0	0	0	94,8
Pt	-1,07	5	0	0	0	0	0	0,1	95,7
Ti	-1,60	5	0	0	0	0	0	0	99,7

2.4.3. Eletrólitos

Outro fator que demonstra um elevado impacto na redução eletroquímica do CO₂ é a escolha do eletrólito. É frequente a presença de íões como N⁺, K⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ ou OH⁻, uma vez que estes apresentam alta condutividade em meio aquoso, garantindo a fácil migração dos prótons e elétrons intervenientes nas reações redox. Vários estudos realizados indicam que a escolha do eletrólito tem grande influência em diversos fatores como: seletividade do produto a formar, densidade de corrente e eficiência energética da redução de CO₂ (58).

Hori et al (59) demonstraram que para o anião bicarbonato, diferentes catiões (K⁺, Na⁺ e Cs⁺) originam diferentes distribuições de produtos formados quando se utilizam elétrodos de cobre. Analogamente, diferentes aniões como Cl⁻, ClO₄⁻, SO₄⁻, HCO₃⁻ e H₂PO₄⁻, demonstram grande impacto nas variações de pH nas proximidades do elétrodo de cobre, influenciando tanto o tipo quanto a quantidade de produtos formados (60). De maneira semelhante, *Wu et al* (61) constataram que as utilizações de diferentes eletrólitos conduziam a diferenças significativas de atividade e seletividade em elétrodos de estanho. Adicionalmente, *Sichao et al* (62) reportaram a influência do tamanho do catião utilizado na redução de CO₂ em elétrodos de prata, concluindo que catiões de maior dimensão favorecem a produção de CO e inibem a formação de H₂.

O tipo e quantidade de eletrólitos presentes na solução aquosa determinam o pH a que solução se encontra (50). Este fator, por sua vez, apresenta um impacto direto na espécie que

formada no processo de solubilização de CO_2 , podendo este ocorrer pela forma de CO_2 dissolvido, bem como pela formação do íon bicarbonato (HCO_3^-) ou íon carbonato (CO_3^{2-}) (44). A seguinte Figura 2.4 ilustra a concentração do CO_2 e diversos íons como: H^+ , OH^- , K^+ , HCO_3^- e CO_3^{2-} , em função do pH do eletrólito à pressão atm de CO_2 e 25°C (63).

No processo de redução eletroquímica do CO_2 , o papel de reagente limitante é atribuído ao dióxido de carbono dissolvido ou aos prótons existentes no eletrólito. Nesse sentido, o cenário pretendido para uma redução seletiva em compostos carbônicos é dado por uma concentração de CO_2 dissolvido superior à concentração de prótons, visto que a HER é a principal causa das baixas EF típicas deste processo (63).

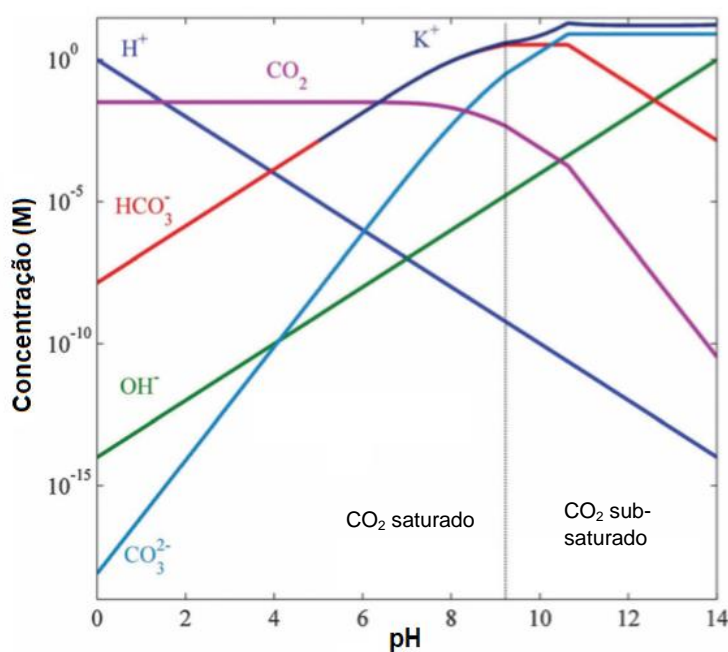


Figura 2.4 – Concentração de CO_2 , H^+ , OH^- , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} em função do pH a pressão de 1 atm e 25°C , adaptado de (63).

Assim, existem muitas especificações relacionadas com o pH ideal do eletrólito com vista à maximização da eficiência do processo. No geral, pH's compreendidos no intervalo [1;2] favorecem a HER e limitam a densidade de corrente pela transferência de massa do CO_2 dissolvido até ao eléctrodo. Como tal, um eletrólito com um pH no intervalo [3;4] é tido como mais favorável para a eficiência deste processo, promovendo a obtenção do CO_2 dissolvido como espécie predominante na solução. Por fim, a prática de pH básicos tem muitas vezes como consequência a formação de sais, que dependem do eletrólito utilizado e conduzem ao regime sub-saturado do CO_2 na fase líquida devido ao fenómeno de *salting-out* (63).

2.4.3.1. Eletrólitos à base de Líquidos iônicos

A maioria dos estudos com foco na redução eletroquímica do CO₂ prendem-se com a utilização de eletrólitos de base aquosa. No entanto, a capacidade de solubilização do CO₂ em água é reduzida, na ordem dos 0,034 M a 25°C e 1 atmosfera de CO₂, o que origina uma concentração reduzida deste composto no meio aquoso, proporcionando, portanto, grandes limitações de transferência de massa (64). Assim, a utilização de líquidos iônicos (LIs) como eletrólitos na redução eletroquímica do CO₂ tem ganho imenso destaque devido às suas propriedades únicas (65).

Os LIs são compostos iônicos que se apresentam no estado líquido a temperaturas próximas da temperatura ambiente, devido às interações de fraca intensidade entre o cátion e o ânion que os constitui (66). Estes líquidos são tipicamente baseados em cátions de grande dimensão como: 1-alkil-3-metilimidazólio, N-metil-N-alkilpirrolidínio, 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM), 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM) e fluorosulfonil-trifluorometanosulfonilimida (FTFSI), entre outros (50). No ramo da eletroquímica, características como: excelente solvente (67), baixa volatilidade (68), baixa pressão de vapor (68) e elevada condutividade elétrica (69), enquadram-se como mais valias para a utilização destes LIs enquanto eletrólito. A sua grande aptidão para solvente permite aumentar a solubilidade do CO₂ na fase líquida, reduzindo, conseqüentemente, as limitações reacionais por fenômenos de transferência de massa (67).

Harris et al (70) demonstraram que o ânion tem um maior impacto na solubilização do CO₂ nos líquidos iônicos do que o cátion. Ânions que contenham grupos fluoroalquilos apresentam uma das maiores solubilidades de CO₂ registadas, sendo que quanto mais grupos fluoroalquilos o ânion tiver, maior a solubilidade. Por sua vez, *Muldoon et al* (71) descrevem um aumento da solubilidade do CO₂ a 60°C em LIs, com base no cátion [BMIM]⁺, segundo a utilização dos seguintes ânions: [NO₃]⁻, [BF₄]⁻, [DCA]⁻, [PF₆]⁻, [TfO]⁻, [Tf₂N]⁻. No que concerne ao impacto do cátion na solubilidade do CO₂, vários estudos indicam que cátions com maiores cadeias apresentam maior solubilidade de CO₂. Este fenômeno pode ser explicado pela diminuição da densidade que acompanha o aumento da cadeia do cátion, gerando mais volume disponível para solubilizar o CO₂ (72).

Para além de apresentarem altas solubilidades para o CO₂, os líquidos iônicos podem também agir como co-catalisadores no processo de redução eletroquímica. *Barnes et al* (73) demonstraram que o ânion O₂⁻ forma complexos com o cátion do [BMIM][NTf₂], deslocando o potencial de equilíbrio da formação de O₂⁻ em 0,65 V no sentido positivo. Assim, *Rosen et al* (74) basearam-se nesta ideia e efetuaram com sucesso a redução do CO₂ utilizando o LI [EMIM][BF₄] em 18%mol, obtendo um sobretensão de apenas 0,17 V, como expresso na seguinte Figura 2.5, em elétrodos de prata e uma EF de 96% para a formação de CO.

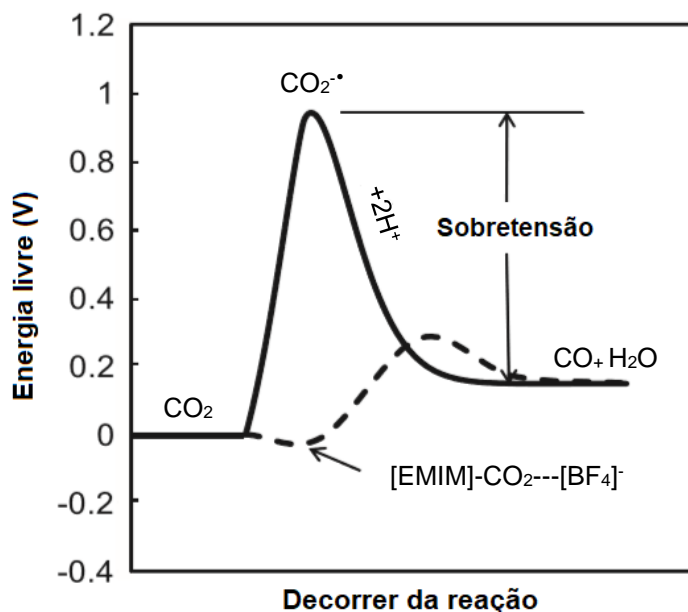


Figura 2.5 - Esquema da energia livre da reação $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ em água (linha contínua) e em $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ (linha a tracejado), adaptado de (79).

Com o intuito de otimizar a redução eletroquímica do CO_2 em líquidos iônicos, surge o interesse de estudar a solubilidade deste gás em função de condições operatórias como pressão e temperatura, de maneira a maximizar a quantidade de CO_2 dissolvida na fase líquida (75). *Anthony et al* (76) estudaram a solubilidade do CO_2 em $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ a pressões entre 1 e 13 bar a 10°C , 25°C e 50°C , concluindo que para as temperaturas testadas, a fração molar de CO_2 na fase líquida aumenta com a pressão, sendo o aumento mais proeminente para a temperatura mais baixa.

A realização da redução eletroquímica do CO_2 a pressões moderadas, para além de aumentar a solubilidade do CO_2 de acordo com a lei de Henry, permite obter os produtos da redução a pressões superiores à atmosférica, diminuindo o custo da posterior compressão dos mesmos, como por exemplo no caso da produção de gás de síntese com destino à sua conversão em metanol pelo processo *Fischer-Tropsch* (49). Para além disso, a presença de pressões moderadas ou elevadas permite condições reacionais a temperaturas mais elevadas, que potenciam condições cinéticas e termodinâmicas mais indicadas para as reações de redução.

Nesse sentido, a combinação de condições de pressão de CO_2 moderadas com a utilização de líquidos iônicos como eletrólitos é, do ponto de vista químico, muito interessante, uma vez que os líquidos iônicos são tipicamente insolúveis em CO_2 e que estes compostos apresentam frequentemente grande afinidade de ligação com o CO_2 .

Zhao et al (77) estudaram o efeito da pressão na redução eletroquímica de CO_2 utilizando o $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ e Pt e Cu como ânodo e cátodo, respetivamente. A reação foi realizada a 45°C , transferindo um total de 1872 Coulombs a uma densidade de corrente de $20\text{mA}/\text{cm}^2$ e a

pressões entre 7 e 10,6 bar de CO₂. O potencial de célula obtido foi na ordem dos 3,8 V produzindo fundamentalmente CO, H₂ e HCOOH como produtos. Analisando as eficiências farádicas dos três produtos mencionados, *Zhao et al (77)* concluíram que o aumento de pressão não teve impacto significativo na formação de HCOOH, favorecendo, no entanto, a produção de CO e diminuindo a obtenção de H₂, como demonstrado na seguinte Figura 2.6.

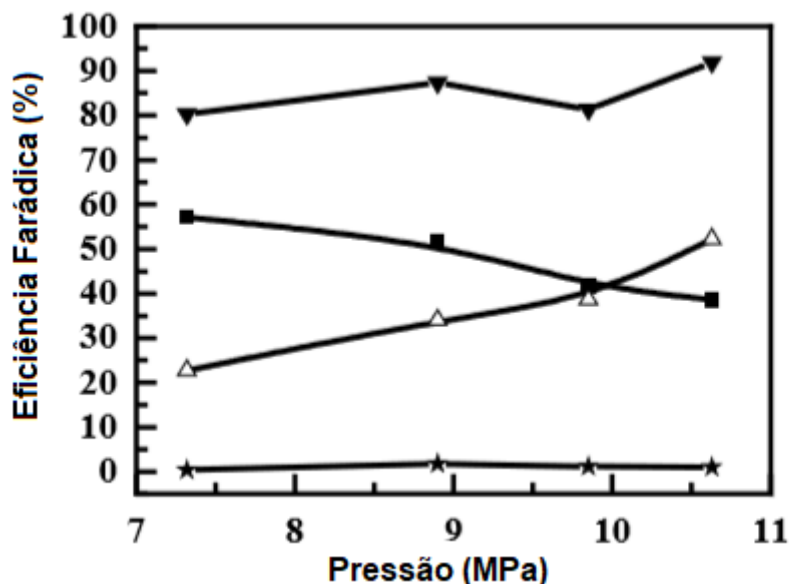


Figura 2.6 - Efeito da pressão na EF: HCOOH(*), CO(Δ), H₂(\blacksquare), Total(\blacktriangledown), adaptado de (77).

Analogamente, *Pardal et al (78)* estudaram um processo de produção de gás de síntese com controlo da razão H₂/CO utilizando um ânodo de zinco sacrificial e um cátodo bimetálico contendo nanopartículas de Cu e Zn. As eletrólises foram realizadas recorrendo a um eletrólito composto por [EMIM][OTf] e 10% m. de água a pressões de 30 bar de CO₂, operando a densidades de corrente de -6 mA/cm² com um potencial de -0,8 V vs. RHE. *Pardal et al (78)* obtiveram um aumento da EF para o CO e uma diminuição da EF para o H₂ com o aumento da percentagem de Zn do cátodo. Foi atingida uma EF perto de 100% para o CO e praticamente nula para o H₂ para uma composição do cátodo igual a 100% de zinco.

2.4.4. Membranas de permuta iónica

A presença de membranas que permitam a migração seletiva de cátions ou aniões tem um enorme impacto na eficiência do processo de redução foto-eletoquímica do CO₂, permitindo a separação do oxigénio produzido no ânodo dos produtos obtidos no cátodo, que ficam confinados aos seus respetivos compartimentos devido à sua ausência de polaridade (79). Estas membranas classificam-se essencialmente como membranas de permuta catiónica (MPC), que facilitam o transporte dos protões H⁺ gerados no ânodo pela oxidação da água até ao cátodo, onde serão posteriormente reduzidos, ou membranas de permuta aniónica (MPA),

que favorecem a migração dos aniões OH^- obtido no cátodo até ao ânodo, onde serão oxidados (80).

2.5.Redução foto-eletroquímica do CO_2

A energia solar é tida como a energia de fonte renovável mais promissora. Estima-se que se 1% da luz solar ao qual a Terra está exposta fosse convertida em energia através de um processo com 10% de eficiência, seria possível armazenar até cerca de 105 TW, que corresponde a 3,75 vezes mais do que o consumo energético esperado para o ano de 2030 (18). Assim, a redução foto-eletroquímica do CO_2 , que se define pela integração da luz solar como fonte de energia auxiliar no processo de redução eletroquímica do CO_2 , detém um potencial enorme para armazenar a energia solar na forma de compostos energéticos, contribuindo simultaneamente para mitigar as emissões deste gás (81).

A redução foto-eletroquímica do CO_2 é realizada numa célula foto-eletroquímica (CFE), que integra os constituintes de uma típica célula eletroquímica, com exceção do ânodo e/ou cátodo, que têm a mesma função que os elétrodos convencionais, mas apresentam um mecanismo de funcionamento distinto. Estes foto-elétrodos são semicondutores que quando expostos á luz solar, geram eletrões excitados que são utilizados nas reações redox do processo eletroquímico, reduzindo a quantidade de energia elétrica necessária para forçar a redução do CO_2 ou oxidação de H_2O (82). O tipo de material que constitui estes elétrodos está dependente da configuração escolhida para a célula foto-eletroquímica, podendo esta ocorrer pela utilização de foto-cátodo e ânodo convencional (FC-A), foto-ânodo e cátodo convencional (FA-C) ou foto-ânodo e foto-cátodo (FA-FC) (83), como expresso na seguinte Figura 2.7.

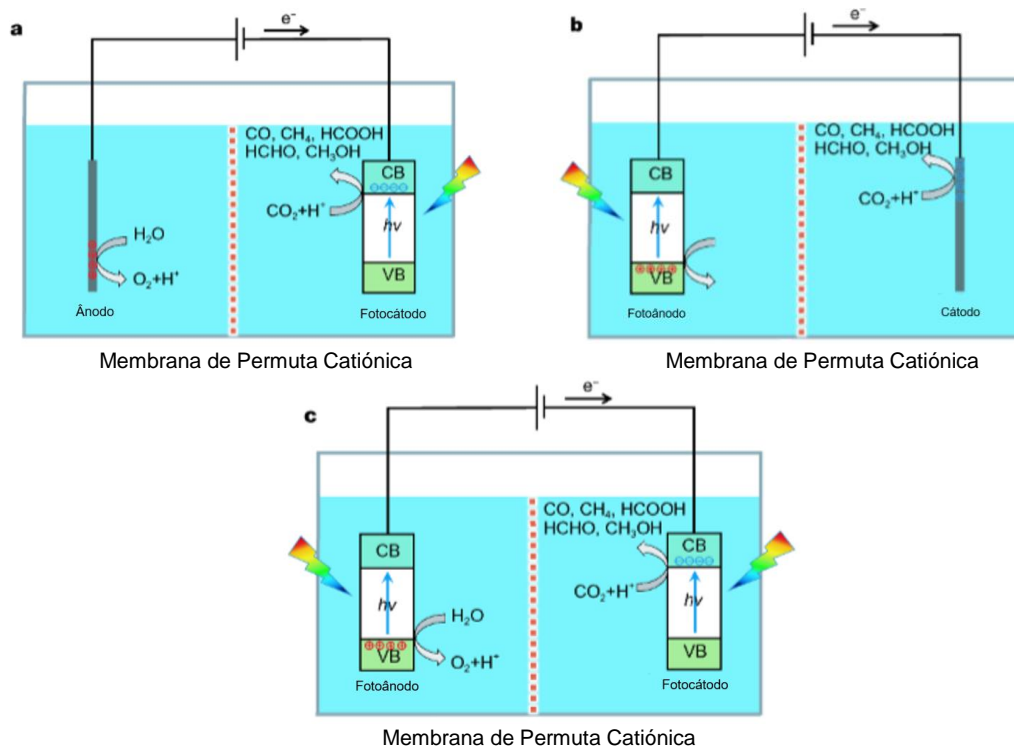


Figura 2.7 – Configurações de uma célula foto-eletrólítica segundo a utilização de foto-ânodo, foto-cátodo, ou foto-ânodo e foto-cátodo, adaptado de (84).

2.5.1. Foto-eléttodos

Para que os foto-eléttodos desempenhem a sua função, é essencial que estes possuam uma diferença reduzida entre a sua banda eletrônica de valência e a sua banda eletrônica de condução (Lacuna) (<2,2 eV), permitindo que os elétrões possam ser excitados pela absorção dos fóttões provenientes da luz solar. No entanto, estas lacunas têm de ser superiores a 1,3 eV, para que os elétrões gerados tenham energia suficiente para forçar a reações redox do processo (85). Para além disso, é ainda relevante que estes foto-eléttodos apresentem estabilidade à corrosão provocada pelos eletrólitos e, no caso dos foto-cátodos, que possuam um tamanho de partícula que permita a sua atividade catalítica, pela criação de centros ativos que promovam a adsorção do CO₂ na sua superfície, proporcionando a sua ativação (86). A seguinte Figura 2.8 ilustra alguns dos materiais semicondutores mais comuns com potencial de utilização enquanto foto-eléttodos.

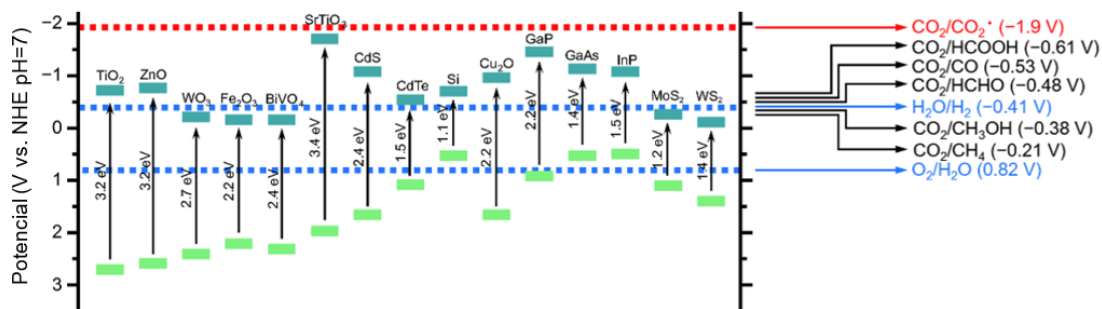


Figura 2.8 -Banda de condução e banda de valência de vários semicondutores e potenciais de redox do CO_2 , adaptado de (84).

No caso da utilização dos foto-cátodos, tanto nos sistemas FC-A como FC-FA, os materiais mais estudados são os semicondutores do tipo p, que detêm uma banda de condução adequada para a redução do CO_2 . Porém, estes semicondutores apresentam um potencial na banda de valência insuficiente para oxidar a água, levando à necessidade de aplicar sobretensões elevadas (87). Para além do mais, a maior parte destes elétrodos, como: p-Gap, p-Si, p-InP ou p- Cu_2O , apresentam elevados custos de fabrico, são instáveis em solução aquosa ou são tóxicos. No geral, muito progresso ainda é necessário para se conseguir obter sistemas eficientes, o que depende fortemente da otimização dos materiais utilizados como foto-cátodos, uma vez que estes precisam de conciliar a sua atividade catalítica com a sua eficiência energética (83).

2.5.2. Foto-ânodos

O cenário é mais promissor para o sistema constituído por um foto-ânodo e um cátodo convencional, uma vez que a atividade catalítica depende apenas do cátodo, que já se encontra mais desenvolvido para a produção de certos compostos (88). Assim, a eficiência do foto-ânodo é determinada apenas pela sua atividade, que é avaliada consoante a sua capacidade de gerar os prótons e eletrões pela oxidação da água, bem como de fornecer um potencial negativo ao cátodo, provocado pela incidência da luz, que permita reduzir a quantidade de energia elétrica externa utilizada (84). Para além disso, os foto-ânodos são normalmente constituídos por semicondutores do tipo n como: ZnO, WO_3 , TiO_2 e BiVO_4 , que são materiais baratos, abundantes e potencialmente estáveis contra a corrosão (89).

Vários progressos foram realizados no sistema que integra os foto-ânodos com diferentes tipos de cátodos. Primeiramente, *Peng et al* (83) estudaram o sistema constituído por n- TiO_2 dopado como foto-ânodo e Cu como cátodo, obtendo um EF de 7,83% para a formação de metano a potenciais de 2,65V vs RHE. Porém, *Maganesh et al* (83) recorreram a foto-ânodos de WO_3 e cátodos de Cobre e Sn/ SnO_x , onde atingiu uma 67% de EF para o metano a 0,75V vs RHE com o cátodo de cobre e 44,3% de EF para HCOOH e CO a 0,8V vs RHE com o cátodo de Sn/ SnO_x . Adicionalmente, *Zhang et al* (90) utilizaram um foto-ânodo de níquel revestido com

silício bem como elétrodos nano porosos de prata como cátodo, obtendo uma EF para o CO de 69% ao potencial externo de 1,9-2 V.

Para além disso, *Chang et al* (91) usaram foto-ânodos de TiO_2 e cátodos de Cu_2O para a produção de metano (FE=54,43%), CO (FE=30,03%) e metanol (FE=2,79%) a um potencial de -1,49V vs SCE. Posteriormente, *Chang et al* (92) sintetizaram nanotubos de TiO_2 modificados em platina (Pt-TNT) como foto-ânodos, juntamente com óxido de grafeno reduzido modificado em platina (Pt-RGO) na função de cátodos, obtendo $650 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ de CO e $875 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ de metanol, aplicando 2V vs SCE de potencial e utilizando luz UV.

2.5.3. Membranas Bipolares

Para além das MPC ou MPA, descritas no Capítulo 2.4.4, a utilização de membranas bipolares têm sido alvo de muito atenção na sua integração no processo de redução foto-eletróquímica do CO_2 . Estas membranas, constituídas por membranas catiónicas e aniónicas simultaneamente, têm a particularidade de permitir condições de eletrólito distintas entre a solução aquosa do compartimento anódico e catódico, facilitando tanto a migração dos catiões no sentido do cátodo como dos aniões no sentido do ânodo. A utilização destas membranas permite aumentar o leque de foto-ânodos utilizados, conciliando a utilização de ânodos estáveis em meio básico com a presença de cátodos com a atividade catalítica proeminente em meio ácido (86).

Recentemente, *Zhou et al* (93) reportaram a produção de ácido fórmico com 96% de EF e 10% de eficiência solar a uma densidade de corrente de $8,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, pela utilização de uma membrana bipolar, que separa o foto-ânodo de $\text{GaAs}/\text{InGaP}/\text{TiO}_2/\text{Ni}$ em solução aquosa com 1M de KOH (pH=13,7), do cátodo constituído por Pd/C revestido com nanopartículas de Ti, que se encontrava emerso em meio aquoso com 2.8M KHCO_3 (pH=8). *Urbain et al* (94) também utilizaram uma membrana bipolar com a função de separar o eletrólito do ânodo de 1M KOH (pH=13,7) do eletrólito presente no compartimento catódico, numa CFE sem a utilização de energia externa obtendo uma densidade de corrente de $39,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e uma EF de 85% para a obtenção de CO recorrendo a um cátodo de cobre revestido com partículas de zinco e uma estrutura de silício com níquel como foto-ânodo.

2.6. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica não destrutiva que permite avaliar de maneira rápida e eficaz o processo eletroquímico, fornecendo informação sobre os fenómenos cinéticos e termodinâmicos das reações redox, bem como da atividade catalítica dos elétrodos e dos eletrólitos. Esta técnica é realizada com um potencióstato que define os parâmetros a controlar

e aplica vários potenciais de maneira cíclica, registrando a corrente produzida no sistema como resposta (95).

Seguidamente referem-se a título de exemplo alguns estudos que ilustram a utilidade desta técnica no estudo da redução eletroquímica do CO₂. *Sun et al* (96) aplicaram esta técnica para estudar a redução eletroquímica do CO₂ em cátodos de chumbo utilizando soluções aquosas com 0,1 M TEAP/AcN e 0,1 M [EMIM][Tf₂N]/AcN saturadas em CO₂, operando a uma velocidade de varrimento de potencial de 50mV/s. Através deste estudo, *Sun et al* (96) puderam verificar que a redução de CO₂ na presença de 0,1 M [EMIM][Tf₂N]/AcN ocorreu a um potencial de -2,12V vs Ag/AgNO₃, sendo este potencial 0,18 V menor que o obtido na presença de 0,1 M TEAP/AcN (-2,30V vs Ag/AgNO₃). Analogamente, *Feng et al* (97) realizaram a voltametria cíclica em elétrodos de platina e de cobre com depósitos de platina (NPC-Pt), submersos em [EMIM][BF₄] numa célula de compartimento único, obtendo um pico de redução a -2,43V vs. Ag no caso do elétrodo de Pt e -2,25V vs. Ag no caso do elétrodo NPC-Pt.

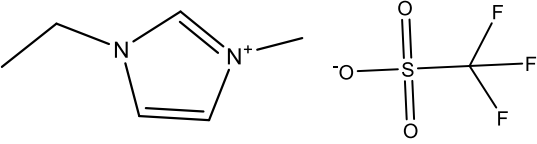
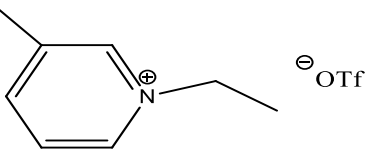
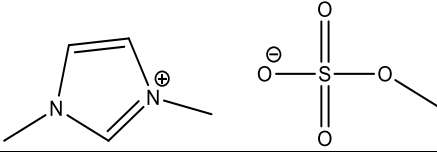
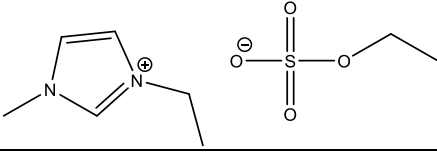
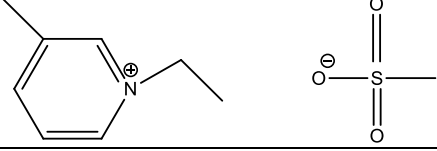
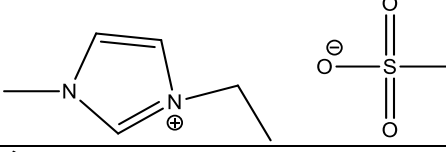
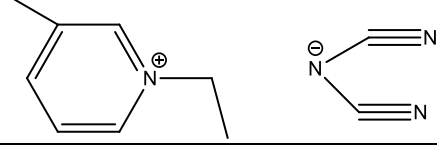
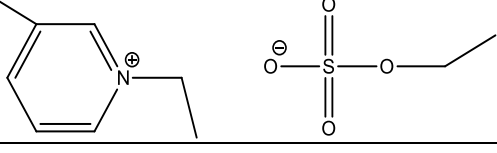
Para além de apresentar as correntes redução de CO₂, a voltametria cíclica permite identificar a janela de potencial eletroquímico de um determinado solvente utilizado na redução do CO₂, que se define como a diferença de potencial entre as reações de redução e de oxidação das moléculas ou iões que constituem o solvente. Esta diferença de potencial é tipicamente reduzida em soluções aquosas. No entanto, LIs de cariz aprótico possuem um janela de potencial entre os 4 a 6V (98). A janela eletroquímica de um LI determina a sua estabilidade quando exposto a um determinado potencial elétrico, uma vez que este se decompõe a potencias superiores à sua janela de potencial eletroquímico. *Schröder et al* (99) demonstraram que a presença de água nos LI's reflete um diminuição significativa da sua janela de potencial eletroquímico, levando à sua instabilidade num maior intervalo de potencias aplicados.

3. Métodos experimentais

3.1. Materiais e reagentes

O trifluorometano sulfonato (triflato) de 1-etil-3-metil-imidazólio de pureza > 99% foi adquirido à Iolitec. Os restantes líquidos iónicos utilizados neste trabalho são listados na Tabela 3.1 e foram sintetizados no LAQV, apresentando uma pureza de 100% por RMN. Todos os líquidos iónicos foram secos sob vácuo de um dia para o outro antes de serem utilizados. O dióxido de carbono N45 com uma pureza de 99.995% foi adquirido à Air Liquide.

Tabela 3.1 – Lista de líquidos iónicos utilizados e estrutura molecular dos mesmos.

[EMIM][OTf]	
[C ₂ (3)pic][OTf]	
[MIM][MeSO ₄]	
[EMIM][EtSO ₄]	
[C ₂ (3)pic][MeSO ₃]	
[EMIM][MeSO ₃]	
[C ₂ (3)pic][DCA]	
[C ₂ (3)pic][EtSO ₄]	

3.2. Descrição da instalação do reator eletroquímico de um compartimento

Neste trabalho foi utilizado um reator eletroquímico de um compartimento que é constituído por um vaso com uma forma cilíndrica de aço com um volume interno de 150 cm³. O reator encontra-se no interior de um forno termostático para o controlo da temperatura e equipado com um controlador de pressão Omron K3JT da empresa OMRON. Para além disso, o reator encontra-se também ligado a duas tubagens de aço inoxidável com um 1/8" de diâmetro para a entrada e saída de gás. Esta instalação integra também um balão de recolha de aço inoxidável de 50 cm³ e um manómetro Keller que são conectados à válvula da saída de gás do reator.

Dentro do reator é colocado um copo de vidro onde é adicionado o eletrólito juntamente com o agitador magnético. Os eléctrodos são imersos no eletrólito e encontram-se ligados a fios elétricos até ao exterior do banho termostático, onde é feita a ligação como o potencióstato. Esta instalação foi utilizada para a realização de eletrólises e de voltametrias cíclicas, encontrando-se esquematizada na seguinte Figura 3.1.

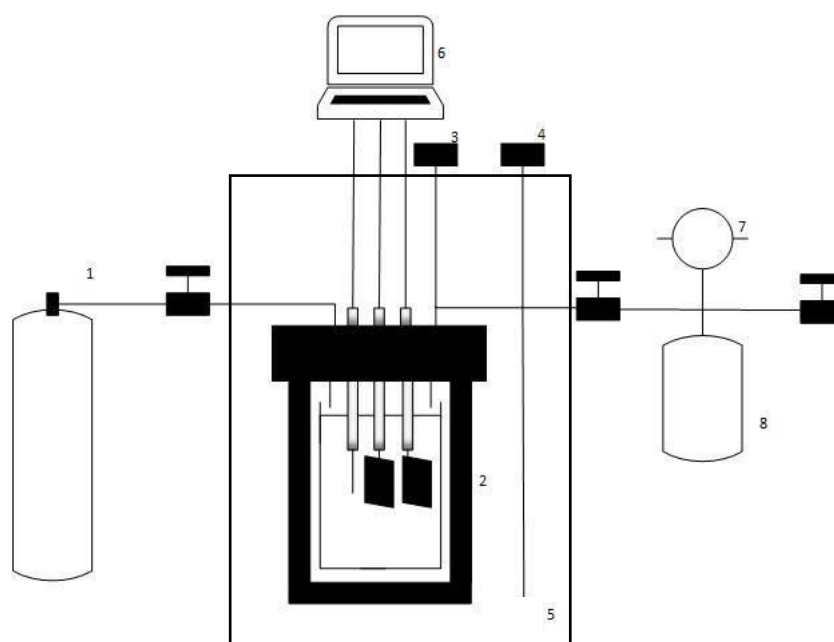


Figura 3.1 – Esquema da instalação com o reator eletroquímico com um compartimento; 1) Garrafa de CO₂, 2) Reator eletroquímico de um compartimento, 3) Medidor de pressão digital, 4) Medidor de temperatura digital, 5) forno termostático, 6) potencióstato, 7) manómetro, 8) balão de recolha.

A seguinte Figura 3.2 ilustra uma fotografia da instalação do reator eletroquímico de um compartimento no interior do forno termostaticado.



Figura 3.2 -Fotografia da instalação do reator de um compartimento.

3.2.1. Procedimento das voltametrias cíclicas

As voltametrias cíclicas foram realizadas com um potenciostato/galvanostato de marca Autolab PGSTAT128N-Autolab 84469 com um sistema de três elétrodos, utilizando um varão de prata como elétrodo quase de referência (EQR) e uma folha de zinco comercial como contra elétrodo (CE). Como elétrodos de trabalho (WE) foram utilizadas folhas de zinco e de cobre, sendo primeiramente polidas com uma lixa e lavadas com água destilada até não apresentarem sinais de sujidade. Estas folhas possuem cerca de 1,2 cm² de área geométrica e 1 mm de espessura. Os elétrodos são colocados num suporte para garantir a distância de 13 mm entre os mesmos. Seguidamente, procede-se à preparação do eletrólito com um volume de 5 ml que é colocado dentro do copo de vidro juntamente com o agitador. O copo de vidro é introduzido dentro do reator cilíndrico, procedendo-se à sua selagem, garantindo que os elétrodos se encontram submersos no eletrólito.

De seguida, o banho termostático é ligado para uma temperatura de 45°C e procede-se à realização de três purgas ao sistema para garantir que todo o ar é removido do mesmo. Após a purga, o gás é introduzido no reator até atingir uma pressão sensivelmente de 10 bar, deixando o sistema estabilizar durante 1 hora. Por fim, recorre-se ao AUTOLAB 84469 como fonte de energia para realizar os ciclos voltamétricos numa gama de potencial de [-0,5; -2,5] V vs. Ag/Ag⁺ com uma velocidade de varrimento de 50 mV/s. São realizados três ciclos voltamétricos para cada eletrólito sendo os primeiros dois descartados.

3.2.2. Procedimento das eletrólises no reator com um compartimento

As eletrólises realizadas no reator com um compartimento seguem o mesmo procedimento de montagem da célula eletroquímica que as voltametrias. Assim, após a montagem e o período de estabilização, recorre-se ao AUTOLAB 84469 para aplicar o potencial ou corrente desejada. Após a realização das eletrólises, o sistema é deixado a estabilizar durante 1 hora. Posteriormente, o balão de recolha é ligado a uma bomba de vácuo durante 2 minutos para retirar o ar do mesmo. Por fim, o balão de recolha sem ar é ligado ao manómetro que por sua vez é ligado à válvula de saída de gás do reator, procedendo-se a recolha do mesmo.

3.3. Descrição da instalação do reator eletroquímico de dois compartimentos

A instalação de alta pressão para a realização das eletrólises é constituída pela secção reacional, secção de circulação do eletrólito e secção de amostragem. A secção reacional integra um reator de aço inoxidável com um volume de 170 ml que se encontra dividido em duas câmaras, separadas por uma membrana de permuta iónica. O reator possui uma janela de quartzo em cada câmara de cerca de 2 cm de diâmetro. Os eléctrodos são colocados num suporte de um polímero isolador sendo separados da membrana através de uma rede polimérica. As dimensões dos eléctrodos são cerca de 6 cm x 6 cm e 1mm de espessura. O reator encontra-se no interior de uma estufa para o controlo da temperatura e ligado ao potenciostato AUTOLAB 84469 como fonte de energia. As duas câmaras do reator estão ligadas por uma tubagem de 1/8" de aço para igualar a pressão que integra um dielétrico para se obter um isolamento elétrico entre as mesmas. A pressão dos compartimentos é medida pelo controlador de pressão da Omron K3JT e a tubagem de saída da fase líquida de ambas a câmaras integra um filtro.

A secção de recirculação de eletrólito conta com a presença de duas bombas de seringa de marca Isco, modelo 500 D, com um volume de 500 ml em cada bomba. Estas bombas encontram-se ligadas a um sistema de válvulas pneumáticas comum para as duas bombas. A saída e entrada do líquido nas bombas é feita a partir de um cilíndrico de aço inoxidável com sistema de válvulas, pelo que as duas bombas partilham a entrada e saída de líquido. A saída da bomba encontra-se ligada a uma tubagem maleável que é ligada à entrada de líquido do compartimento anódico e catódico do reator. No caso da realização de eletrólises em semi-contínuo, são utilizadas tubagens de aço inoxidável para a ligação entre a saída das bombas e a entrada de líquido do cátodo, bem como da saída do cátodo e a entrada das bombas.

A secção de amostragem integra um manómetro Keller que é conectado à saída de gás do ânodo e do cátodo, bem como dois balões de recolha aço inoxidável de 50 cm³ que são conectados ao manómetro para controlo da pressão de recolha. A instalação encontra-se esquematizada na seguinte Figura 3.3 e a Figura 3.4 apresenta uma fotografia da secção de

recirculação e da secção reacional da instalação de alta pressão do reator de dois compartimentos.

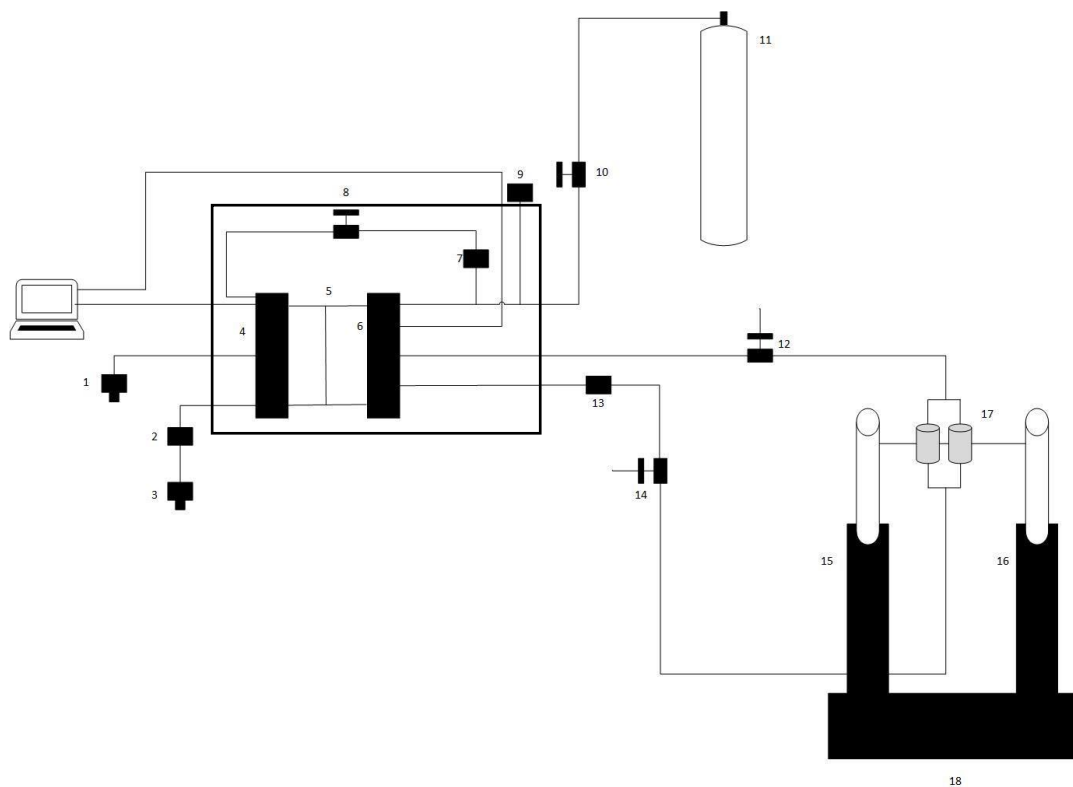


Figura 3.3 – Esquema da instalação do reator de dois compartimentos; 1) Válvula de entrada do anólito, 2) Filtro de tubagem de saída do anólito, 3) Válvula de saída do anólito, 4) Compartimento anódico, 5) Membrana polimérica, 6) Compartimento catódico, 7) Dielétrico, 8) Válvula de separação do gases do reator, 9) Medidor de pressão digital, 10) Válvula de entrada de CO₂, 11) Garrafa de CO₂, 12) válvula de 3 vias (entrada no reator/saída da bomba), 13) Filtro de tubagem de saída do católito, 14) válvula de 3 vias (saída do reator/entrada na bomba), 15) Bomba A, 16) Bomba B, 17) cilindro com sistema de válvulas, 18) Controlador das bombas.



Figura 3.4 – Fotografia das a) Bombas A e B, bem como do controlador das bombas e cilindro com sistema de válvulas e b) estufa com o reator eletroquímico no interior.

3.3.1. Procedimento das eletrólises na instalação de alta pressão

Para a realização das eletrólises efetua-se primeiramente a montagem do reator, colocando os elétrodos e a membrana no suporte polimérico que é introduzido no interior do reator, procedendo-se de seguida à selagem do mesmo. Após a selagem, prossegue-se para a introdução do eletrólito no compartimento do ânodo e do cátodo, garantindo que estes apresentam sensivelmente a mesma área submersa. De seguida, a estufa é ligada para uma temperatura de 45°C e o CO₂ é introduzido no sistema, deixando, posteriormente, o sistema a estabilizar durante aproximadamente 3 horas até se atingir a pressão desejada, garantindo a saturação de CO₂ na fase líquida.

No caso do regime em semi-contínuo, após a introdução do eletrólito no ânodo, as tubagens de entrada e saída da bomba são trocadas pelas tubagens de aço inoxidável e são ligadas à entrada e saída do cátodo. Devido ao maior volume de eletrólito utilizado, o tempo de estabilização neste regime atinge as 24 horas, realizando a recirculação da fase líquida no compartimento catódico com um caudal entre 1-5ml/min. Após o sistema atingir a sua estabilização, recorre-se ao AUTOLAB 84469 como fonte de energia, realizando a eletrólise em descontinuo ou no caso do modo de operação semi-contínuo com um caudal escolhido para a recirculação de eletrólito no cátodo. Por fim, o sistema é deixado a estabilizar durante aproximadamente 1/2 horas, com um caudal de recirculação 10 ml/min e é realizada a recolha de uma amostra da fase gasosa de ambos os compartimentos do reator.

3.3.2. Procedimento das provas de conceito da foto-eletrorredução do CO₂

Para a realização das provas de conceito da foto-eletrorredução do CO₂, é feita a montagem de maneira idêntica à anteriormente referida em 3.3.1. No entanto, antes da montagem, uma lâmpada Xenon da Newport é colocada em frente da estufa e o feixe de luz é ajustado para incidir num espelho que reflete a luz que atravessa a janela de quartzo do reator e ilumina o foto-ânodo. Seguidamente, é medida a intensidade da luz nesse compartimento com um sensor. Após a determinação da intensidade da luz, a lâmpada é desligada e procede-se à montagem do reator de maneira idêntica à realização das eletrólises em processo descontinuo. Após o tempo de estabilização, recorre-se ao AUTOLAB 84469 como fonte de energia e a lâmpada é ligada colocando um pano preto para cortar o feixe de luz em períodos alternados.

A seguinte Figura 3.5 apresenta uma fotografia da instalação para o estudo da foto-eletrorredução do CO₂ e uma fotografia da imagem no espelho do foto-ânodo iluminado.

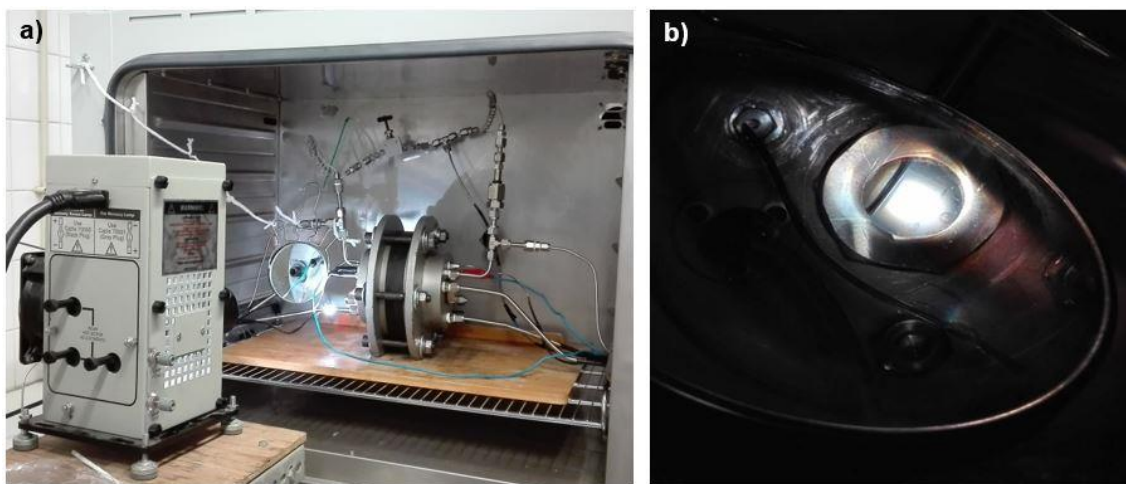


Figura 3.5 – Fotografia de a) Lâmpada Xenon com luz a incidir no espelho defletor e b) foto-ânodo iluminado pela luz.

3.4. Análise da Fase Gasosa

A análise dos produtos gasosos contidos nos balões de recolha foram realizadas por cromatografia gasosa num Micro GC 3000 da marca Agilent equipado com um injetor de 1 μ l de gás de arrasto. Os gases presentes nas correntes são separados em duas colunas, onde a primeira é uma MolSieve 5A 10mm x 0,32 mm com uma pré-coluna Plot U 3m x 0,32 mm e argón enquanto gás de arrasto (canal 1). A segunda coluna é uma Plot U 8 m x 0,32 mm com uma pré-coluna Plot Q 1 m x 0,32 mm utilizando hélio como gás de arrasto (canal 2). Os gases são detetados por um detetor de condutividade térmica (DTC), onde no canal 1 se observa picos correspondentes a compostos inorgânicos e do metano e no canal dois é possível observar os picos correspondentes aos hidrocarbonetos e CO₂.

O micro GC foi operado nas seguintes condições: tempo de amostragem de 10s; tempo de execução de 180s para os dois canais; tempo de injeção de 200ms. O injetor encontra-se a 90°C nos dois canais. A coluna do canal 1 e a coluna do canal 2 encontram-se a 100°C e 60°C, respetivamente. As duas colunas são operadas a 30 psi e o tempo de equilíbrio da pressão é de 10s para os dois canais. A pressão pós execução no canal 1 é 40 psi e do canal 2 é 32 psi. O canal 2 é regulado para uma operação em modo de sensibilidade de deteção elevada e o canal 1 é regulado para um modo de operação com uma sensibilidade de deteção padrão. O detetor opera a 50 Hz e o valor base de deteção é 0mV com um tempo de lavagem do injetor de 9,5s para os dois canais.

4. Resultados e discussão

4.1.Redução eletroquímica do CO₂

Este capítulo destina-se à ilustração dos resultados obtidos e respetiva discussão, averiguando a sua relação com os diversos parâmetros em estudo. Para as eletrólises expressas neste documento foi calculada a eficiência farádica (EF), que traduz a medida da seletividade das reações eletroquímicas. As equações aplicadas para o cálculo da EF encontram-se descritas na referência (78) e no Anexo V.

4.1.1. Resultados de eletrólises realizadas na célula de compartimento único

Na seguinte Tabela 4.1 apresentam-se as quantidades de produtos gasosos detetados no GC, sendo estas normalizadas em função da área geométrica dos elétrodos. Indica-se também o pH do eletrólito medido à pressão atmosférica antes e após a realização das reações. Embora o resultado destas medições não indique o pH real no interior do reator, estas medições fornecem alguma indicação sobre a variação do pH durante a eletrólise. As eletrólises de 50 Coulomb foram realizadas num reator com um compartimento a 45°C com uma pressão de CO₂ de 10 bar, recorrendo a um ânodo sacrificial de zinco e um cátodo igualmente de zinco. O eletrólito utilizado nas reações expressas na Tabela 4.1 é composto pelo líquido iónico [EMIM][OTf] e água numa composição mássica de 90%.

Tabela 4.1 - Condições operatórias e produtos gasosos detetados por GC de eletrólises de 50 C efetuadas a 45°C e 10 bar de CO₂, com um cátodo de Zn, um ânodo sacrificial de Zn e um eletrólito constituído por [EMIM][OTf] e 90% de água (%mássica) acidificado com H₂SO₄.

Reação	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Produção (mmol/cm ²)	EF (%)	EF _{CO+H₂} (%)	EF _{Total} (%)	pH
1	-2,2	H ₂ : 0,050 CO: 0,060 C ₂ H ₆ : 0,006	H ₂ : 32,6 CO: 34,5 C ₂ H ₆ :24,8	67,1	91,9	pH _i :2.88 pH _f :6.13
2	-4,2	H ₂ : 0,030 CO: 0,070 C ₂ H ₆ : 0,010	H ₂ : 20,3 CO: 41,2 C ₂ H ₆ :44,8	61,5	106	pH _i :3.33 pH _f :6.54

Pela Tabela 4.1 é possível constatar que as duas reações ilustradas conduzem à formação dos mesmos compostos gasosos. Dada a utilização de zinco como elétrodo de trabalho, a produção de H₂ e CO vem de encontro com o esperado, uma vez que de acordo com a literatura, este metal promove a formação destes dois compostos. Para além do H₂ e CO, foi também detetada a presença de um composto com um tempo de retenção semelhante ao do etano. No entanto, como não foi feita uma identificação deste pico, através de uma

fortificação com um padrão de etano, a natureza deste composto deve ser considerada com reserva.

Para além disso, não se pode assegurar que a formação deste hidrocarboneto tenha ocorrido pela redução eletroquímica do CO_2 , uma vez que poderá resultar de uma degradação do [EMIM][OTf]. A determinação da origem deste hidrocarboneto implicaria a utilização de um CO_2 marcado isotopicamente, verificando posteriormente se o hidrocarboneto resultante continha o isótopo do carbono.

Posto isto, para as reações neste documento, será dada particular importância à formação de CO e H_2 . No caso das reações 1 e 2, verifica-se uma $\text{EF}_{\text{CO}+\text{H}_2}$ média de 64,3%, sendo que ambas as reações apresentam maior seletividade para a formação de CO, com uma EF média deste composto de 37,9%.

As $\text{EF}_{\text{totais}}$ das reações 1 e 2 atingem valores próximos de 100%, apontando para a ausência de perdas energéticas significativas, uma vez que grande parte da corrente transferida para o sistema se encontra na forma de eletrões dos produtos gasosos detetados. No entanto, não é possível determinar as quantidades de eletrões envolvidos nas reações que originam o etano pela degradação do [EMIM][OTf], caso seja este o cenário verificado. Assim, existe alguma incerteza associada à EF deste composto, uma vez que esta foi calculada assumindo a estequiometria de eletrões da reação de formação do etano via redução eletroquímica do CO_2 .

Outro fator importante de considerar é a diferença de pH medida antes e após a realização das eletrólises 1 e 2. A subida de pH registada no eletrólito é indicativo de um grande consumo de prótons pelo decorrer da reação, com um aumento de pH de 3,25 e 3,21 para as reações 1 e 2, respetivamente. No entanto, esta subida não pode ser atribuída exclusivamente às reações redox do CO_2 e de H_2O , visto que o pH inicial foi medido antes da inserção do eletrólito na célula eletroquímica. Assim, para além das reações redox mencionadas, a subida de pH é também derivada do processo de solubilização de CO_2 na fase líquida (formação de hidrogenocarbonato e carbonatos).

A seguinte Figura 4.1 traduz a variação dos potenciais obtidos pela realização das reações 1 e 2 ao longo do tempo.

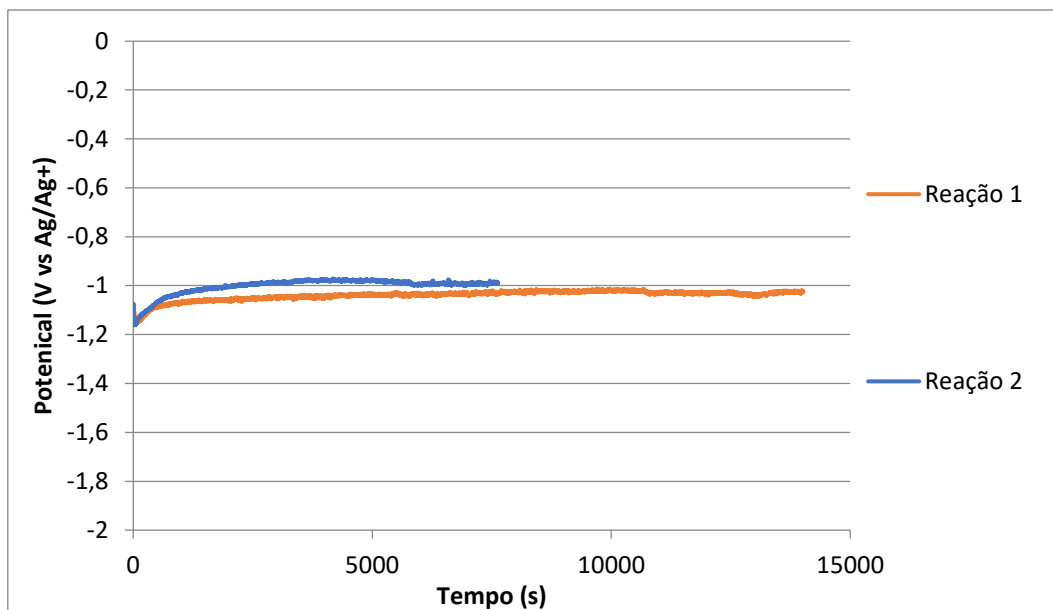


Figura 4.1 - Variação dos potenciais das reações 1 e 2 ao longo do tempo.

Pela Figura 4.1 observa-se que as reações 1 e 2 estabilizam a potenciais semelhantes. No entanto, o tempo de reação apresentado pelas mesmas é bastante diferente. Este facto poderá ser explicado pela realização das eletrólises a um potencial muito perto do potencial de início de reação, pelo que um pequeno incremento em valor absoluto do potencial induz grande variações corrente, sendo esta determinante no tempo de reação das eletrólises.

4.1.2. Estudo da influência de membranas de permuta iónica na redução eletroquímica do CO₂

O impacto da utilização de membranas de permuta iónica na redução eletroquímica do CO₂ foi averiguado na célula eletroquímica de dois compartimentos, utilizando uma rede de IrO₂/Ti como ânodo e uma placa de zinco comercial como cátodo, de acordo com o procedimento descrito em 3.4. As eletrólises foram realizadas a 10 bar de CO₂ e com uma carga transferida de 50C, utilizando o eletrólito composto pelo [EMIM][OTf] e água com uma composição de 90%H₂O em massa, onde foram testadas três membranas catiónicas com diferentes espessuras. A seguinte Tabela 4.2 ilustra as condições operatórias das eletrólises realizadas com as membranas catiónicas 10120-PK, 990PK e 1075-PK com espessuras respetivamente de 120 µm, 90 µm e 75 µm, bem como as quantidades de produtos obtidas determinadas por GC. As produções (mmol/cm²), bem como as eficiências farádicas, foram calculadas com base na soma de produtos existentes no ânodo e no cátodo. Indica-se igualmente a % de passagem através da membrana (do termo em inglês crossover) para cada produto, definida de acordo com a seguinte equação 8.

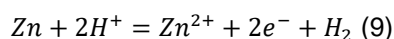
$$Passagem(\%) = \frac{n^{\circ} \text{ moles } i \text{ no ânodo}}{n^{\circ} \text{ moles } i \text{ no ânodo} + n^{\circ} \text{ moles } i \text{ no cátodo}} * 100 \quad (8)$$

Tabela 4.2 - Condições operatórias, quantidade de produtos obtidos, eficiências farádicas e passagem das membranas de eletrólises de 50C efetuadas a 45°C, 10 bar de pressão de CO₂ com um cátodo de Zn, um ânodo de IrO₂/Ti e um eletrólito constituído por [EMIM][OTf] e 90% de água (%mássica) acidificado com H₂SO₄.

Reação	pH inicial	pH final	membrana	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Produção (mmol/cm ²)	EF (%)	EF _{CO+H₂} (%)	Passagem(%)
3	3,03	WE:6,53 CE:5,65	10120-PK	-2,15	H ₂ : 0,0200 CO: 0,0010 C ₂ H ₆ :0,0003	H ₂ :>100 CO: 18,5 C ₂ H ₆ :39,9	>100	H ₂ : 6,71 CO: 6,4 C ₂ H ₆ :39,2
4	3,18	WE:6,72 CE:6,41	10120-PK	-3,01	H ₂ : 0,0120 CO: 0,0023 C ₂ H ₆ :0,0005	H ₂ : >100 CO: 29,2 C ₂ H ₆ :44,4	>100	H ₂ : 19,2 CO: 15,9 C ₂ H ₆ : 40,9
5	3,21	WE:6,32 CE:3,41	1075-PK	-3,02	H ₂ : 0,0130 CO: 0,0020 C ₂ H ₆ :0,0004	H ₂ : >100 CO: 24,9 C ₂ H ₆ :37,2	>100	H ₂ : 10,7 CO: 6,5 C ₂ H ₆ : 51,9
6	2,96	WE:6,53 CE:3,66	1075-PK	-2,27	H ₂ : 0,0200 CO: 0,0007 C ₂ H ₆ :0,0004	H ₂ : >100 CO: 11,2 C ₂ H ₆ :27,9	>100	H ₂ : 13,1 CO: 11,7 C ₂ H ₆ :58,5
7	3,09	WE:6,06 CE:3,50	990-PK	-2,86	H ₂ : 0,0060 CO: 0,0010 C ₂ H ₆ :0,0003	H ₂ : 77,8 CO: 14,1 C ₂ H ₆ :27,5	91,9	H ₂ : 20,4 CO: 0 C ₂ H ₆ :46,3
8	3,02	WE:6,54 CE:3,30	990-PK	-2,34	H ₂ : 0,0200 CO: 0,0020 C ₂ H ₆ :0,0003	H ₂ > 100 CO: 22,2 C ₂ H ₆ :31,6	>100	H ₂ : 11,23 CO: 6,14 C ₂ H ₆ :47,8

Analisando a Tabela 4.2, constata-se que em todas as reações são obtidos os mesmos produtos gasosos que nas reações 1 e 2, expressas na Tabela 4.1, sendo esta similaridade expectável, uma vez que as condições operatórias são semelhantes. Como mencionado anteriormente, existe a possibilidade do hidrocarboneto detetado ter origem pela degradação do [EMIM][OTf]. O facto, de se verificar um disparidade entre a passagem apresentada para este composto e a passagem obtida para o H₂ e CO indica que esse é, de facto, o cenário mais provável, uma vez que as quantidades deste composto detetadas no ânodo e no cátodo são sensivelmente idênticas, indicando que etano é formado tanto no compartimento anódico como catódico. Visto que a redução do CO₂ não ocorre no ânodo, as elevadas concentrações de etano detetadas neste compartimento, face às de CO e H₂, têm muito provavelmente origem numa degradação residual do [EMIM][OTf] neste compartimento.

Com exceção da reação 7, todas as reações demonstram uma EF para a obtenção de H₂ superior a 100%. Estes resultados podem ser explicados pela produção deste composto por via química em simultâneo com o processo eletroquímico. Dada a presença do eletrólito de cariz ácido, a formação de H₂ por via química ocorre pela corrosão do cátodo de zinco segundo a seguinte equação 9:



Para as eletrólises expressas na Tabela 4.2, o tempo mínimo de estabilização ocorrido foi de 3 horas, de maneira a garantir a saturação do CO₂ no eletrólito. No entanto, não foi

realizado nenhum controlo ao tempo máximo de estabilização, admitindo a possibilidade de algumas reações apresentarem um tempo de estabilização superior. Embora a produção dos compostos da redução do CO_2 seja independente do tempo de estabilização do sistema, a produção de H_2 por via química está dependente do tempo de exposição do eléctrodo de zinco ao eletrólito ácido, justificando as EF obtidas para este composto.

Embora a maioria das reações expressas na Tabela 4.2 demonstrem EF do H_2 superiores a 100%, o mesmo não se verifica para as reações 1 e 2, realizadas no reator de um compartimento. Tal facto deve-se eventualmente à reação anódica ser a oxidação do zinco em vez da oxidação da água e ao menor tempo de estabilização utilizado.

A seguinte Figura 4.2 ilustra a EF média obtida para a formação de CO pelas reações 1-2, bem como as EF médias atribuídas às electrólises 3-8, pela utilização das três membranas catiónicas.

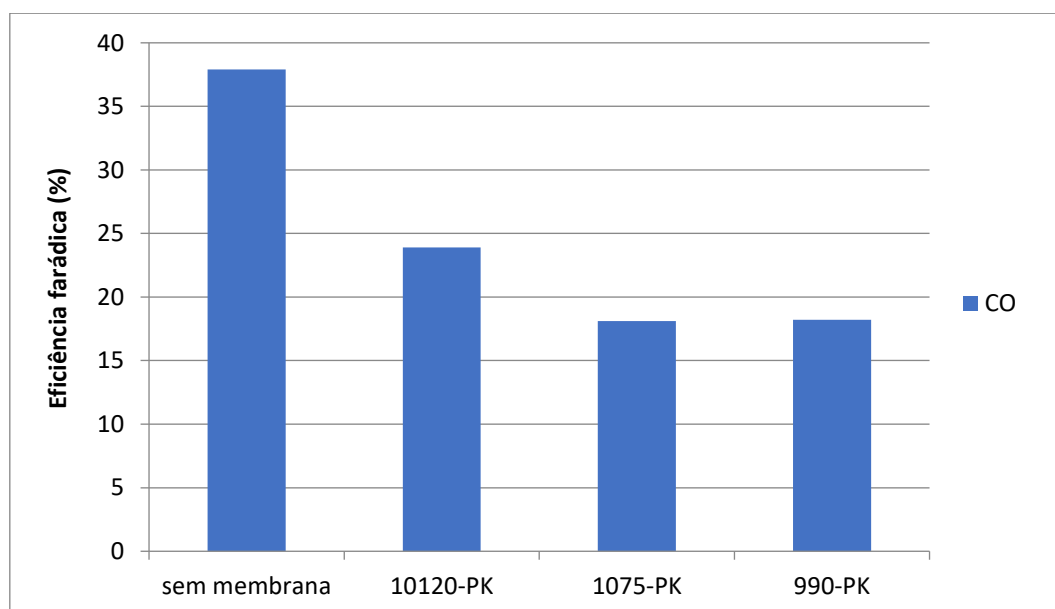


Figura 4.2 – Eficiência farádica para o CO de electrólises realizadas no reator de compartimento único e no reator de dois compartimentos com várias membranas catiónicas.

A comparação dos resultados obtidos sem a utilização de uma membrana e com membranas deve ser efetuada tendo em consideração o facto de estarmos a comparar reatores de configurações diferentes e com reações anódicas distintas (oxidação do zinco e oxidação da água). Pela Figura 4.2 afere-se que a seletividade média do CO é significativamente superior nas reações 1-2, em comparação com as reações 3-8 realizadas no reator de dois compartimentos. Isto deve-se à diferença de produção de CO entre os dois reatores, com uma produção média nas reações 1-2 de $0,0650 \text{ mmol/cm}^2$ no reator de um compartimento, em comparação com os $0,0015 \text{ mmol/cm}^2$ obtidas nas reações 3-8. Este resultado pode ser devido a um problema na amostragem da fase gasosa no reator de dois compartimentos.

As produções são estimadas com base nas produções detetadas em GC das amostras da fase gasosa, não contabilizando os produtos formados dissolvidos no eletrólito. Embora a solubilidade do CO no eletrólito seja reduzida ela não é nula (solubilidade do CO em água a 20°C e 1 atm é 30 mg/l; solubilidade do CO₂ em água a 25°C e 1 atm é 1,45 g/l. O volume de eletrólito utilizado no reator de um compartimento é 5 ml, sendo este bastante inferior aos 150 ml utilizados no reator de dois compartimentos.

Assim, as menores produções de CO detetadas no reator de dois compartimentos poderão ser uma consequência do maior volume de eletrólito utilizado, conduzindo a uma maior quantidade de CO solubilizado na fase líquida e a uma menor quantidade de CO na fase gasosa, levando a menores EF deste composto. Comparando as EF médias de CO apenas no reator de dois compartimentos, constata-se que as reações realizadas com as três membranas não conduzem a diferenças significativas, apresentando variações dentro do erro experimental.

O principal fator afetado pela presença das mesmas na célula eletroquímica é a diferença de pH entre o ânodo e o cátodo após a realização das eletrólises, que indica uma concentração de prótons distinta nos eletrólitos dos dois compartimentos. Tendo em consideração o já referido anteriormente, nomeadamente que estes valores não indicam o pH real no interior do reator, fornecendo apenas alguma indicação sobre a variação do pH durante a eletrólise. O cenário pretendido seria um pH final do ânodo básico, significando que os prótons produzidos no ânodo seriam eficazmente movidos para o compartimento catódico, permitindo que o pH neste compartimento se mantivesse constante a um pH próximo do pH do eletrólito no início da reação. Nesse sentido, a performance das membranas testadas pode ser avaliada pela subida de pH do ânodo, onde um aumento de pH neste compartimento indica uma migração dos prótons do ânodo para o cátodo mais eficaz.

No entanto, esta subida de pH não pode ser estimada com base no pH inicial do eletrólito, uma vez que esta medição não contabiliza o processo de solubilização de CO₂ nem a corrosão do elétrodo, não refletindo, portanto, o pH do eletrólito no início da reação. Como tal, para averiguar o impacto da solubilização do CO₂ e da produção de H₂ pela corrosão do elétrodo de zinco no pH do eletrólito, foram simuladas duas eletrólises em que se utilizou o mesmo procedimento que nas reações ilustradas na Tabela 4.2, com um pH inicial ácido e outro alcalino, mas sem se aplicar corrente, obtendo-se os resultados expressos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Simulação de eletrólises para averiguação do pH após a solubilização do CO₂.

Simulação	pH inicial	Tempo de estabilização (h)	pH após estabilização
1	3,46	3	WE: 6,45 CE: 5,45
2	8,60	3	WE: 5,84 CE: 5,49

Analisando os pH ilustrados na Tabela 4.3, constata-se que, apesar da diferença de pH inicial dos eletrólitos nas duas simulações realizadas, o pH de estabilização atingido no eletrólito compartimento anódico é semelhante para as mesmas, sendo este fenómeno

explicado pelo efeito tamponante atribuído ao CO_2 . Assim, conhecendo o pH inicial e final do eletrólito das reações 3-8 e sabendo aproximadamente o pH do eletrólito nos dois compartimentos do reator após o tempo de estabilização, é possível traçar uma evolução do pH do eletrólito ao longo do período de estabilização e de reação para o compartimento anódico e catódico que dê uma ideia da influência dos diversos tipos de membrana. A evolução do pH médio no compartimento catódico pela utilização das três membranas catiônicas encontra-se expresso na seguinte Figura 4.3.

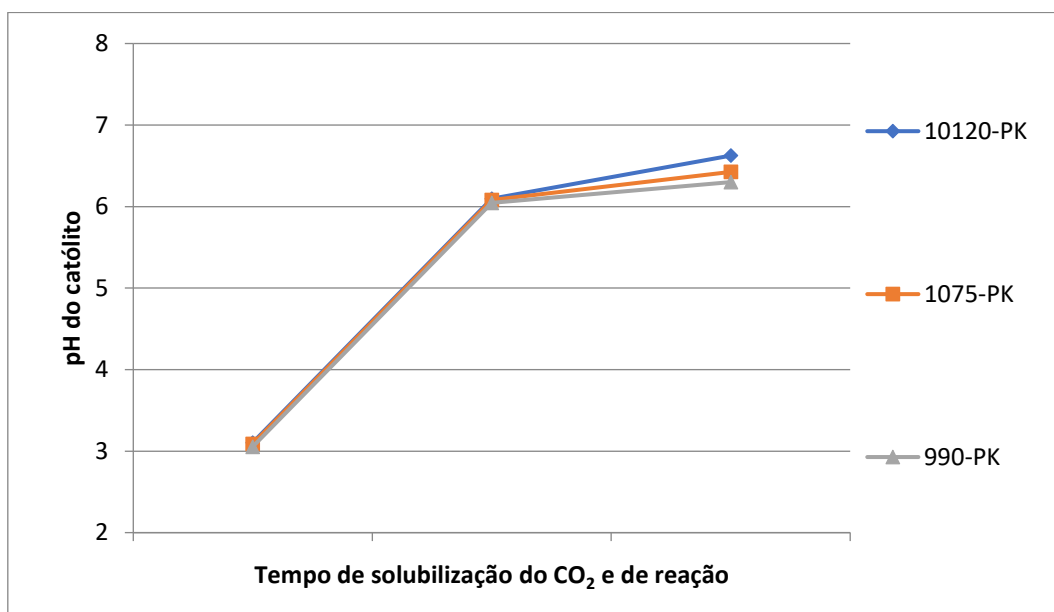


Figura 4.3 - Evolução do pH do católito em eletrólises em que se utilizaram três membranas catiônicas de diferentes espessuras.

Como verificado na Figura 4.3, para as três membranas testadas, o pH final do católito demonstra-se superior ao pH do mesmo após a solubilização do CO_2 , indicando a diminuição da concentração de prótons em solução no decorrer das reações, causada pelo consumo dos mesmos nas reações de redução. Para além disso, o pH médio final das reações 3-8 não demonstra diferenças significativas para as três membranas estudadas, indicando que a espessura da mesma não influencia a subida de pH do católito no decorrer das eletrólises.

A evolução do pH médio do anólito pela utilização das três membranas catiônicas foi estimada pelo mesmo método que a evolução do pH do católito, encontrando-se esta expressa na seguinte Figura 4.4.

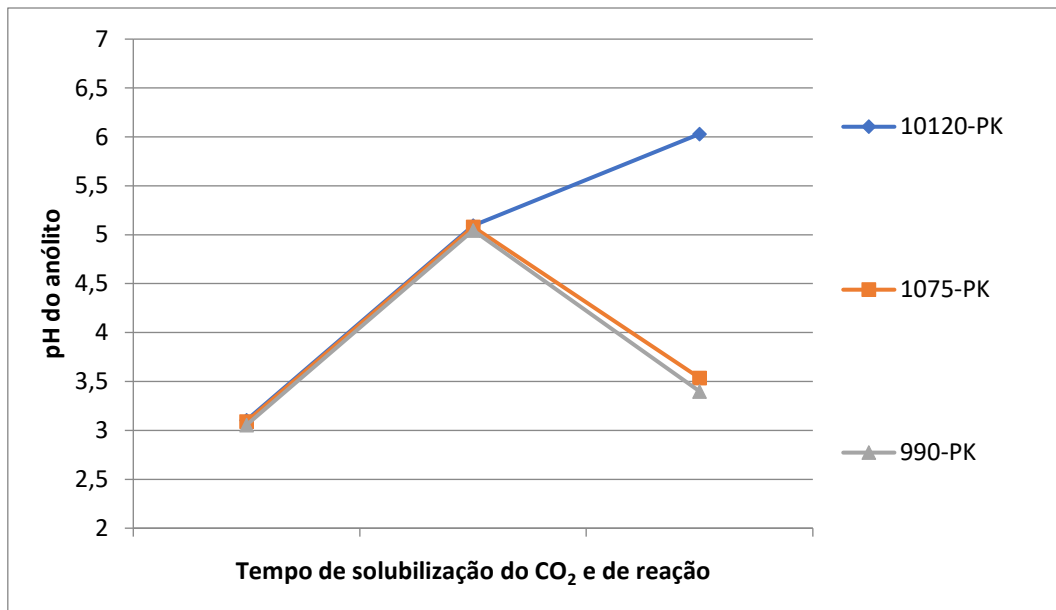


Figura 4.4 - Evolução do pH do ânodo em eletrólises em que se utilizaram três membranas catiónicas de diferentes espessuras.

Analisando a Figura 4.4, verifica-se que a membrana 10120-PK é a única que permite um pH final do ânodo superior ao pH do mesmo atingido após a solubilização do CO₂, o que indica que ocorreu uma migração dos prótons do ânodo para o cátodo eficaz. No caso das membranas 1075-PK e 990-PK, o pH final do ânodo exibe um caráter mais ácido que o pH do mesmo após o período de estabilização, apontando para uma acumulação dos prótons no compartimento anódico gerados pela oxidação da água. Assim, estas duas membranas exibem uma eficácia na migração dos prótons do ânodo para o cátodo inferior à demonstrada pela membrana 10120-PK.

A seguinte Figura 4.5 apresenta a variação do potencial de célula ao longo do tempo nas reações 3-8.

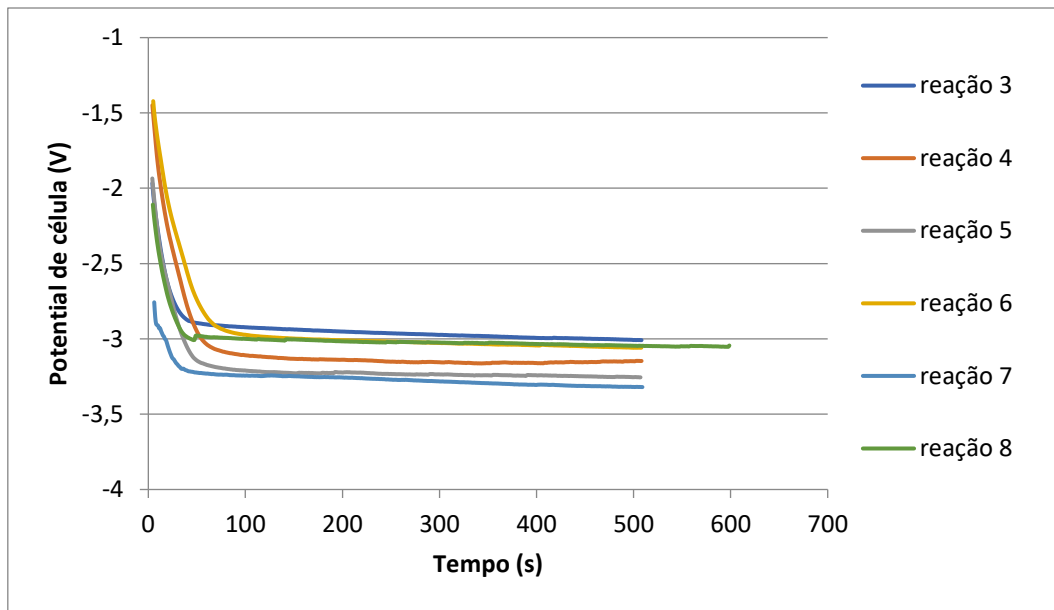


Figura 4.5 - Variação dos potenciais de célula ao longo do tempo das reações 3-8.

Pela Figura 4.5 afere-se que os potenciais de célula obtidos para as reações 3-8 encontram-se no intervalo [-3; -3,5] V, estabilizando neste patamar num tempo de reação de 100 segundos. A diferença de potenciais de célula obtidos esta relacionada com as densidades de corrente de cada reação, onde maiores densidades de corrente aplicadas correspondem aos potenciais de célula mais negativos obtidos.

Para além das membranas catiónicas com as três espessuras distintas, foi também testada uma membrana bipolar, que possui uma espessura de 145 μm , nas mesmas condições que nas membranas catiónicas, com exceção do pH inicial do eletrólito. Esta membrana foi testada segundo dois cenários distintos, onde num utilizou-se um pH de eletrólito idêntico entre o ânodo e o cátodo, sendo que no segundo cenário o eletrólito do ânodo foi tornado alcalino. As eletrólises realizadas com a membrana bipolar foram efetuadas a 45°C a 10 bar de CO₂ e com uma carga de 50 C, encontrando-se na seguinte Tabela 4.4 as quantidades de produtos gasosos obtidos determinadas por GC, bem como as eficiências farádicas calculadas e passagem da membrana.

Tabela 4.4 - Condições operatórias quantidade de produtos obtidos, eficiências farádicas e passagem da membrana bipolar de eletrólises de 50 C efetuadas a 45°C, 10 bar de pressão com um cátodo de zinco, um ânodo de IrO₂/Ti e um eletrólito constituído por [EMIM][OTf] e 90% de água (%mássica) acidificado com H₂SO₄ ou tornado alcalino com KOH.

Reação	pH inicial	pH final	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Produção (mmol/cm ²)	EF (%)	EF _{CO+H₂} (%)	Passagem (%)
9	WE:3,1 CE:8,4	WE:6,37 CE:5,00	-2,59	H ₂ : 0,0090 CO: 0,0020 C ₂ H ₆ :0,0004	H ₂ : >100 CO: 26,6 C ₂ H ₆ :36,4	>100	H ₂ : 23,8 CO: 4,81 C ₂ H ₆ :56,4
10	WE:3,1 CE:8,4	WE:6,38 CE:5,37	-2,42	H ₂ : 0,030 CO: 0,0010 C ₂ H ₆ :0,0003	H ₂ : >100 CO: 19,0 C ₂ H ₆ :29,8	>100	H ₂ : 8,40 CO: 5,57 C ₂ H ₆ :50,8
11	3,22	WE:6,42 CE:3,88	-2,60	H ₂ : 0,0120 CO: 0,0020 C ₂ H ₆ :0,0003	H ₂ : >100 CO: 28,9 C ₂ H ₆ :28,3	>100	H ₂ : 7,31 CO: 2,85 C ₂ H ₆ :52,2
12	3,46	WE:6,49 CE:3,75	-2,51	H ₂ : 0,0140 CO: 0,0007 C ₂ H ₆ :0,0003	H ₂ : >100 CO: 4,05 C ₂ H ₆ :12,21	>100	H ₂ : 8,53 CO: 5,48 C ₂ H ₆ :44,3

Pela análise da Tabela 4.4, constata-se que são obtidos os mesmos produtos para as reações 9-12, indicando que o pH inicial do anólito não tem influência na natureza dos produtos obtidos. Para além disso, estes produtos gasosos são os mesmos que os produtos detetados nas reações 3-8, o que revela que tanto a utilização das membranas catiónicas como da membrana bipolar conduzem à formação dos mesmos compostos. A reação 12 apresenta uma produção de CO bastante inferior às restantes reações, sendo que esta baixa produção pode estar relacionada com problemas de montagem do elétrodo no reator. Por este motivo, esta reação não foi considerada nos cálculos das eficiências farádicas.

A seguinte Figura 4.6 ilustra as EF médias para a produção de CO obtidas com a membrana catiónica 10120-PK, ao qual é atribuída a melhor eficácia entre as membranas catiónicas, bem como a EF médias obtidas para este utilizando a membrana bipolar nos dois cenários de pH inicial do anólito mencionados.

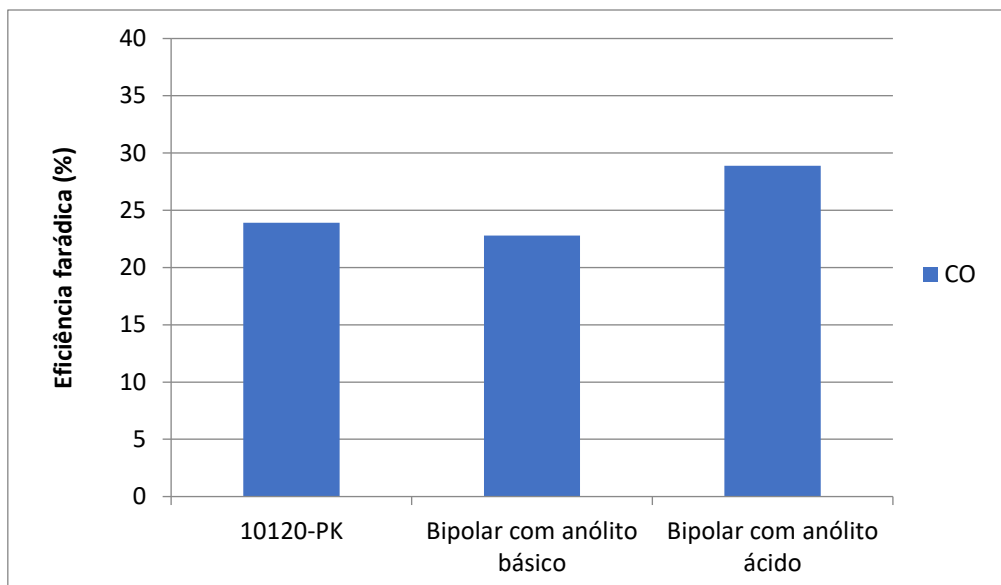


Figura 4.6 – Eficiência farádica para o CO de electrólises realizadas com a membrana catiónica 10120-PK e com a membrana bipolar com anólito básico e ácido.

Pela Figura 4.6 verifica-se que a EF para o CO apresentada pela membrana catiónica e pela membrana bipolar nas condições estudadas são iguais dentro do erro experimental indicando que, para as duas membranas em questão, nem o tipo de membrana nem a espessura da mesma afetam a seletividade da reação para a formação de CO.

Para obter uma estimativa do pH do eletrólito atingido após a solubilização do CO₂, foi realizada uma medição do pH do mesmo após 3 horas de estabilização para as reações 10 e 12, de maneira a verificar se o processo de solubilização do CO₂ apresentava diferentes comportamentos em função do pH inicial do anólito pela utilização da membrana bipolar, encontrando-se esta expressa na seguinte Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - pH medido após a solubilização do CO₂ nas reações 10 e 12.

pH após solubilização do CO ₂	
Reação 10	Reação 12
pHwe: 6,45	pHwe: 6,01
pHce: 5,45	pHce: 5,52

Analisando o pH de solubilização, expresso na Tabela 4.5, verifica-se que, apesar da diferença do pH inicial do anólito observada entre as reações 10 e 12, o pH do anólito após a solubilização do CO₂ é semelhante para as duas reações. Tal facto é coerente com as simulações expressas na Tabela 4.3, onde também foram atingidos pH semelhantes no eletrólito do ânodo pela utilização de pH inicial tanto ácido como básico.

Como tal, levando em consideração a limitação deste tipo de medições, é possível estimar a evolução do pH do anólito e do católito ao longo do período de estabilização e no decorrer

das reações mencionadas, conjugando os pH iniciais e finais médios das reações 9-12, bem como os pH obtidos após a solubilização do CO₂, expressos na Tabela 4.5.

A evolução do pH do eletrólito no compartimento do cátodo pela utilização da membrana bipolar com anólito básico e ácido é ilustrado na seguinte Figura 4.7, exibindo também o perfil de pH médio do católito pelo uso da membrana 10120-PK, para possibilitar a comparação dos perfis entre membranas. No entanto, uma vez que a membrana bipolar permite a passagem de transportadores de carga positiva do ânodo para o cátodo e transportadores de carga negativa do cátodo para o ânodo, o cenário espectável pela utilização desta membrana seria a estabilização do anólito e católito a pH próximos do pH exibido após a solubilização do CO₂.

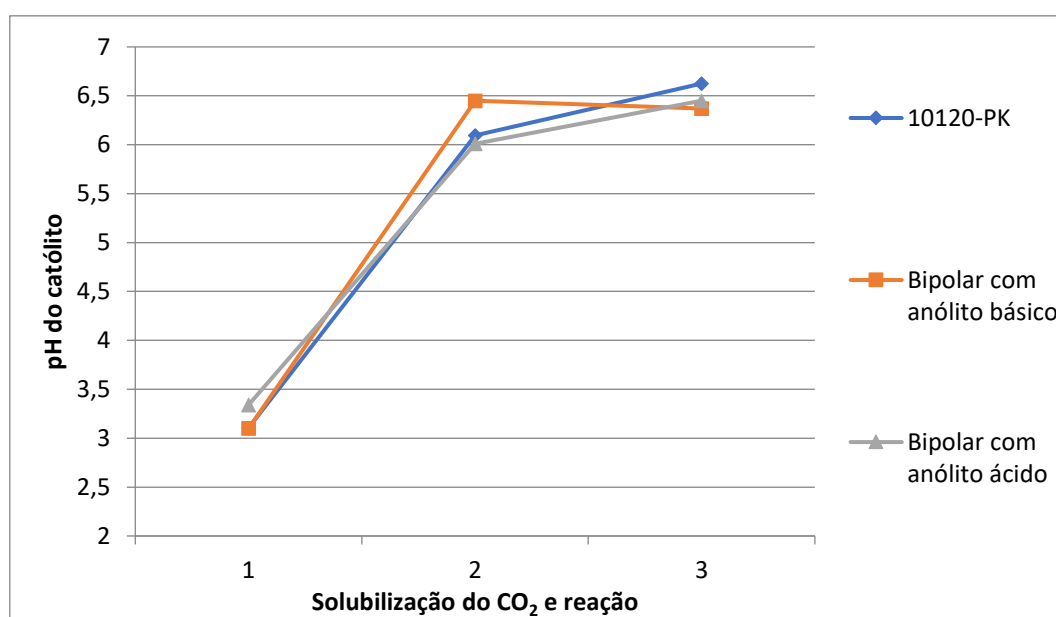


Figura 4.7 - Perfil de pH no compartimento catódico em eletrólises que utilizam a membrana 10120-PK e membrana bipolar com um anólito ácido ou um anólito básico.

Pela Figura 4.7 constata-se que o pH final médio obtido pela membrana catiônica e membrana bipolar nos dois regimes de pH são semelhantes, com variações dentro do erro experimental. O perfil do pH no compartimento anódico pela utilização da membrana 10120-PK e bipolar com anólito básico e encontra-se expresso na seguinte Figura 4.8, sendo este estimado de maneira semelhante ao perfil de pH do católito.

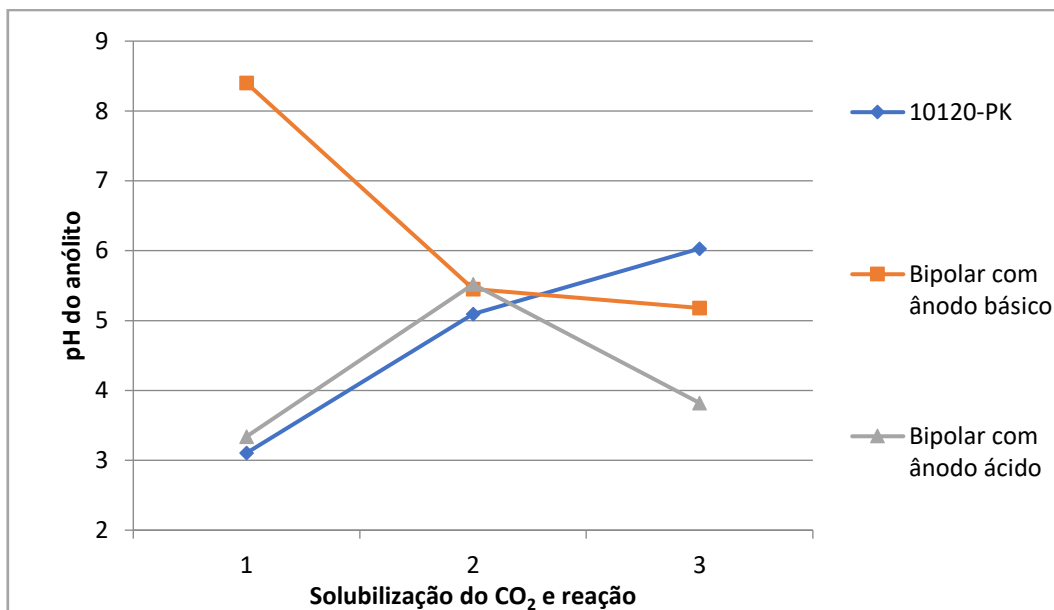


Figura 4.8 - Perfil de pH no compartimento anódico em eletrólises que utilizam membrana 10120-PK e membrana bipolar com ânólito ácido ou básico.

Pela observação da Figura 4.8, constata-se que pela utilização da membrana bipolar, tanto com o ânólito básico como ácido, não apresenta nas condições estudadas uma migração de transportadores de carga eficiente, uma vez que o pH do ânólito não é mantido constante no decorrer da reação, indicando uma acumulação de prótons no compartimento anódico.

A seguinte Figura 4.9 ilustra a variação dos potenciais de célula ao longo do tempo nas eletrólises 9-12, onde foi testada a membrana bipolar segundo os dois cenários de pH mencionados.

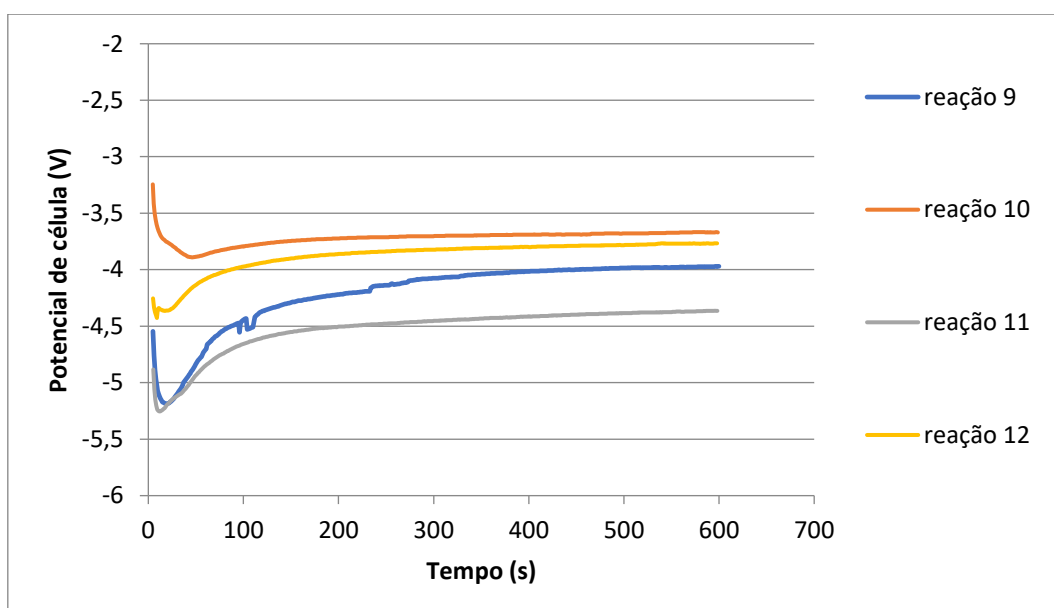


Figura 4.9 - Variação do potencial de célula ao longo do tempo das reações 9-12.

Observando os resultados expressos na Figura 4.9, verifica-se que os potenciais de célula obtidos para as quatro reações em questão atingem todas a sua estabilização entre o intervalo de voltagem de -3,5 V e os -4,5 V. No entanto, o tempo necessário para atingir a estabilização mencionada é cerca de 200 segundos, sendo este tempo superior em comparação com o tempo de estabilização apresentado pelas membranas catiónicas (100 s).

O potencial menor (em valor absoluto) foi obtido na reação 9, onde foi utilizado diferente pH inicial entre anólito e o católito. No entanto, a reação 12 apresenta um potencial muito semelhante a este, sendo utilizado um pH do eletrólito idêntico entre o anólito e o católito. Assim, não é possível verificar um impacto significativo da utilização do pH do eletrólito igual ou distinto entre compartimentos nos potenciais de célula, devendo-se a diferença dos mesmos às diferenças de densidade de corrente aplicadas.

No entanto, comparando o intervalo de potenciais obtidos quando se utilizam estas membranas, com o intervalo de potenciais das membranas catiónicas, verifica-se que as membranas catiónicas parecem potenciais de célula menos negativos, indicando que as membranas bipolares necessitam de um maior dispêndio energético para atingir as mesmas produções.

Para além do perfil de pH nos compartimentos do ânodo e do cátodo, é também importante analisar a passagem de cada composto pela utilização das membranas bipolares e catiónicas. A passagem traduz a quantidade de produtos formados no cátodo que são detetados no ânodo. Assim, quanto menor forem as quantidades de produtos detetados no ânodo, melhor será a separação entre compostos produzidos no ânodo e compostos produzidos no cátodo. A seguinte Figura 4.10 ilustra a passagem calculada para as três membranas catiónicas e para a membrana bipolar segundo os dois cenários de pH mencionados. A comparação da passagem obtida para o etano foi desconsiderada, uma vez que este aparenta ser formado tanto no ânodo como no cátodo.

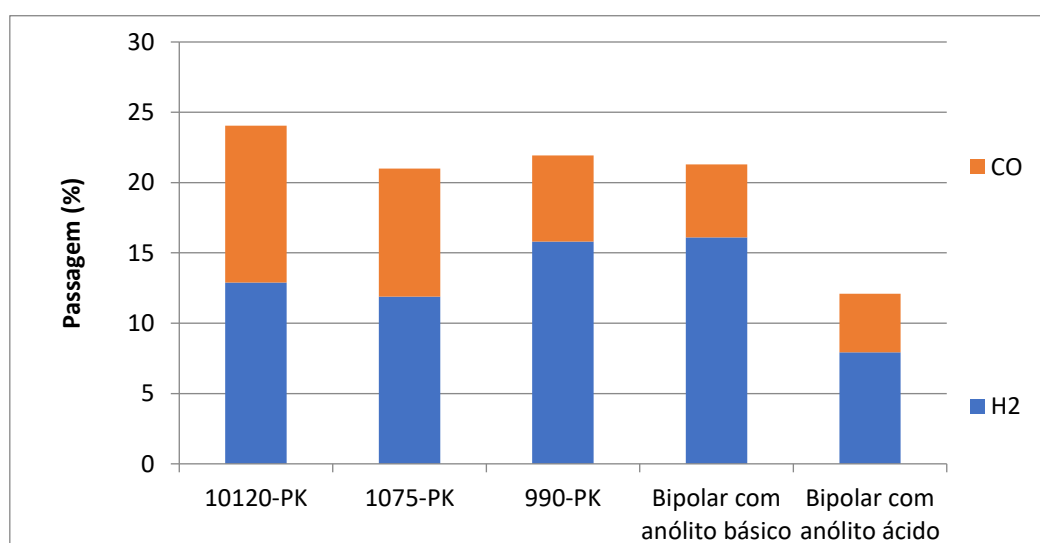


Figura 4.10 - Passagem do CO e H₂ em eletrólises com membranas catiónicas e bipolar com anólito básico e ácido.

Pela Figura 4.10, verifica-se que as passagens do H₂ e CO obtidas pela utilização das membranas catiónicas e pela membrana bipolar com o anólito básico e ácido são semelhantes, com variações dentro do erro experimental. Tanto para as membranas catiónicas utilizadas como para a membrana bipolar, as passagens de H₂ obtidas demonstram-se superiores às mesmas calculadas para o CO, podendo este fenómeno ser justificado pelo tamanho inferior da molécula de H₂ e grande difusividade deste gás, possibilitando uma migração entre compartimentos mais facilitada.

A Figura 4.11 ilustra as produções de H₂, CO e C₂H₆ obtidas para as reações 3-12, onde foram utilizadas as três membranas catiónicas e a membrana bipolar com anólito básico e ácido.

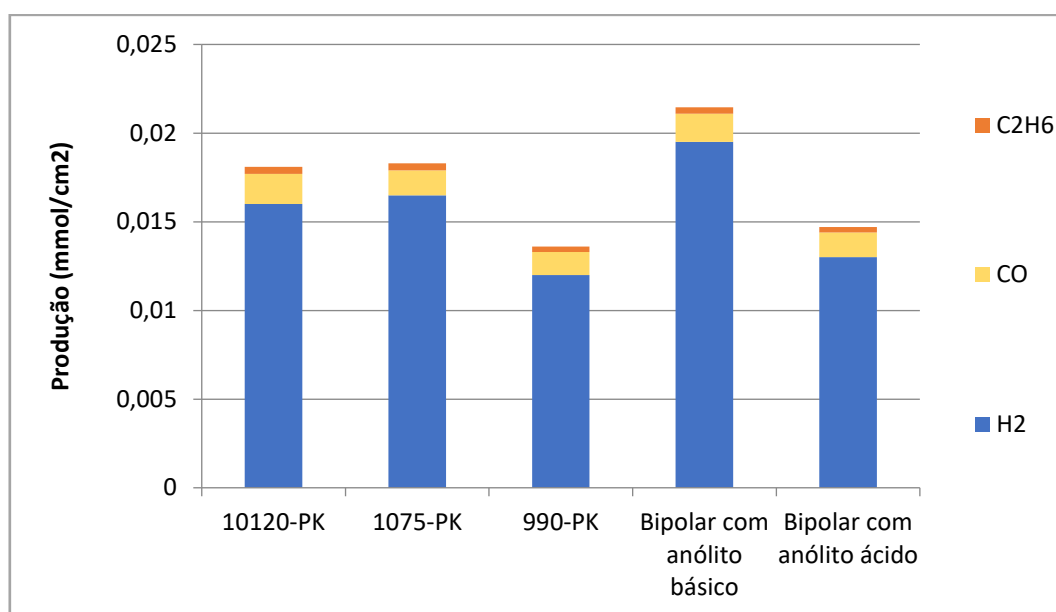


Figura 4.11 - Produções de H₂, CO e C₂H₆ obtidas em eletrólises realizadas com as membranas catiónicas e bipolar com anólito ácido e básico.

Pela Figura 4.11 constata-se que as produções de CO e C₂H₆ apresentam variações reduzidas, não aparentando ser influenciadas pela espessura da membrana ou pelo tipo de membrana, dentro das membranas estudadas. As maiores variações de produção são atribuídas ao H₂. Porém, uma vez que não é possível determinar com exatidão a quantidade de H₂ produzido estritamente pela via eletroquímica, as variações de H₂ não podem ser relacionadas com as membranas utilizadas.

4.1.3. Estudo das eletrólises em regime semi-contínuo

O estudo da influência do caudal de recirculação do eletrólito no compartimento catódico foi realizado utilizando o eletrólito constituído pelo [EMIM][OTf] e H₂O numa percentagem mássica de 90%. Para estas eletrólises em regime semi-contínuo utilizou-se uma rede IrO₂/Ti como ânodo e uma placa de zinco comercial como cátodo, a membrana 10120-PK e caudais

de recirculação de: 1 mL/min, 2,5 mL/min, 4mL/min e 5mL/min. As eletrólises foram de 200 C, efetuadas a 45°C e a 10 bar de CO₂. As condições operatórias quantidades de produtos gasosos produzidos, eficiências farádicas e conversão de CO₂ são apresentadas na seguinte Tabela 4.6.

A conversão de CO₂ em CO foi calculada de acordo com a equação 10, em que se considerou como moles de CO₂ iniciais apenas as moles de CO₂ dissolvido no eletrólito que esteve em contacto com o elétrodo:

$$\text{Conversão CO(\%)} = \frac{n^{\circ} \text{ moles CO formado}}{n^{\circ} \text{ moles CO}_2 \text{ dissolvido}} * 100 \quad (10)$$

A descrição detalhada dos cálculos mencionados encontra-se expressa no Anexo VI.

Tabela 4.6 - Condições operatórias e quantidades de produtos obtidos, eficiências farádicas e passagem da membrana 10120-PK de eletrólises 200C efetuadas a 45°C, 10 bar de pressão de CO₂ com um cátodo de Zn, um ânodo de IrO₂/Ti e um eletrólito constituído por [EMIM][OTf] e 90% de água (% mássica) acidificado com H₂SO₄.

Reação	pH inicial	pH final	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Produção (mmol/cm ²)	EF (%)	EF _{CO+H₂} (%)	Conversão (%)	Passagem (%)
13 1ml/min	3,72	WE:5,72 CE:2,55	-2,38	H ₂ : 0,0610 CO: 0,0100 C ₂ H ₆ :0,0003	H ₂ : >100 CO:57,12 C ₂ H ₆ :5,82	>100	CO: 8,90	H ₂ : 23,82 CO: 8,41 C ₂ H ₆ :48,30
14 2,5ml/min	3,77	WE:5,72 CE:2,59	-2,45	H ₂ : 0,0800 CO: 0,0200 C ₂ H ₆ :0,0002	H ₂ : >100 CO:68,96 C ₂ H ₆ :5,02	>100	CO: 4,56	H ₂ : 22,97 CO: 9,19 C ₂ H ₆ 43,30
15 4ml/min	3,82	WE:5,93 CE:2,61	-2,9	H ₂ : 0,1500 CO: 0,0170 C ₂ H ₆ :0,0003	H ₂ : >100 CO:57,08 C ₂ H ₆ :6,25	>100	CO: 2,47	H ₂ : 28,39 CO: 6,76 C ₂ H ₆ :55,43
16 5ml/min	3,8	WE:5,84 CE:2,68	-2,16	H ₂ : 0,1100 CO:0,0100 C ₂ H ₆ :0,0002	H ₂ : >100 CO:49,78 C ₂ H ₆ :6,37	>100	CO: 1,82	H ₂ : 31,51 CO: 9,20 C ₂ H ₆ :59,12

Considerando as limitações da determinação de pH já referidas, através da análise da Tabela 4.6 verifica-se que os pH finais atingidos no anólito e católito são semelhantes para a utilização dos diversos caudais de recirculação, indicando que o caudal não tem impacto relevante no pH do eletrólito. Assim, pode considerar-se um pH médio de 5,8 para o católito e 2,6 para o anólito, que podem ser comparados com os pH médios das reações 3-4, realizadas em regime descontínuo, onde foi obtido um pH final médio no católito e anólito de 6,6 e 6,03,

respetivamente, apesar destas últimas serem mais curtas. Como tal, verifica-se que a presença de caudal de recirculação demonstra um impacto significativo e benéfico no pH final do católito, contribuindo para estabilizar um pH do mesmo. No entanto, no caso do anólito, constata-se que a presença de recirculação induziu uma descida de pH de 3,43 no compartimento anódico, indicando que ocorreu uma acumulação significativa de protões neste compartimento, eventualmente causada também por as eletrólises serem mais longas.

A seguinte Figura 4.12 ilustra as EF médias para a formação de CO pela presença dos diferentes caudais de recirculação, bem como a EF média deste composto nas eletrólises 3 e 4, realizadas com a mesma membrana mas sem a presença de recirculação.

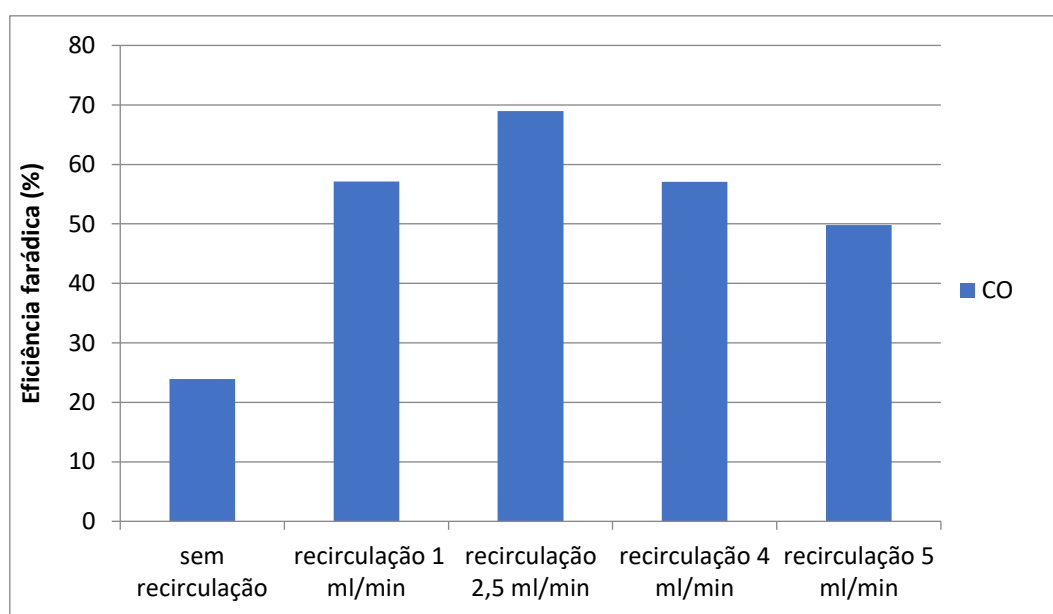


Figura 4.12 – Eficiência farádica do CO obtidas pelas eletrólises realizadas com os diversos caudais de recirculação no compartimento catódico bem como sem recirculação.

Pela Figura 4.12 verifica-se que para os diferentes caudais de recirculação testados, o caudal de 2,5 ml/min apresenta a maior EF de CO, atingindo valores perto dos 70% deste composto. No caso dos restantes caudais, a sua presença conduz a EF de CO entre 49% e 60%. Todas as eletrólises realizadas na presença de recirculação do católito induzem EF do CO consideravelmente superiores às apresentadas no regime descontínuo, indicando que a presença de caudal de recirculação promove a formação de CO. Tal facto pode ser justificado pela diminuição das limitações de transferência de massa entre o elétrodo e o eletrólito, provocadas pela presença de recirculação e pelo efeito de estabilização do pH.

A Figura 4.13 apresenta a conversão de CO₂ em CO em função do caudal de recirculação do católito para as reações 13-16.

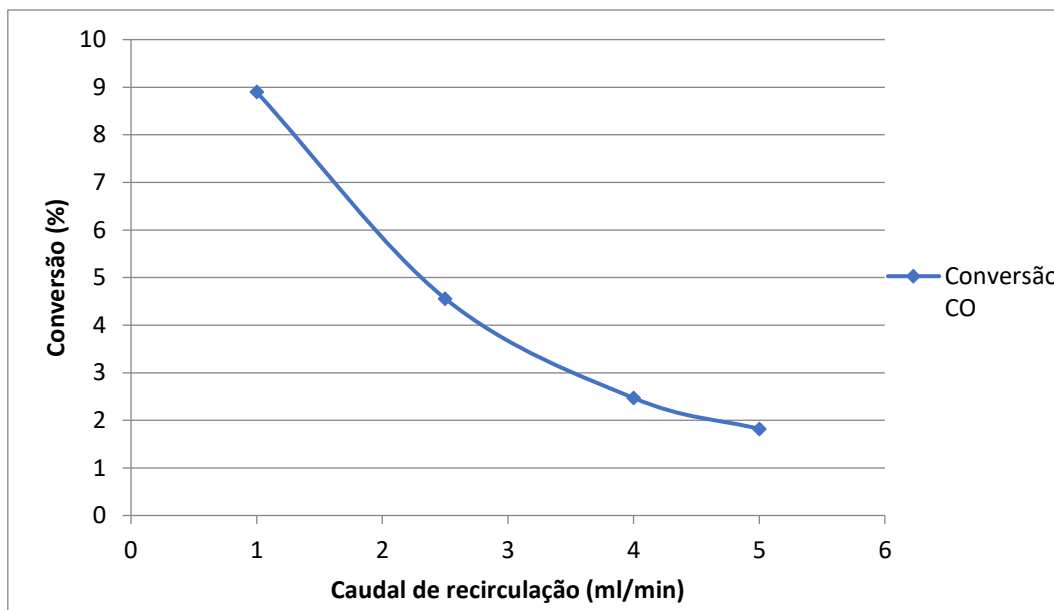


Figura 4.13 - Conversão de CO obtida pelas eletrólises 13-16 segundo a utilização de diversos caudais de recirculação.

Pela Figura 4.13, afere-se uma diminuição da conversão de CO₂ em CO com aumento do caudal de recirculação utilizado. Verifica-se assim que para caudais superiores a 1 ml/min o tempo de residência do CO₂ na superfície do cátodo diminui, diminuindo também a sua conversão em CO.

A seguinte Figura 4.14 indica a produção de H₂, CO e C₂H₆ obtidas pelas reações com os diferentes caudais de recirculação, bem como as produções destes compostos extrapoladas para 200 C nas reações 3-4 para permitir a comparação entre regime descontínuo e semi-contínuo.

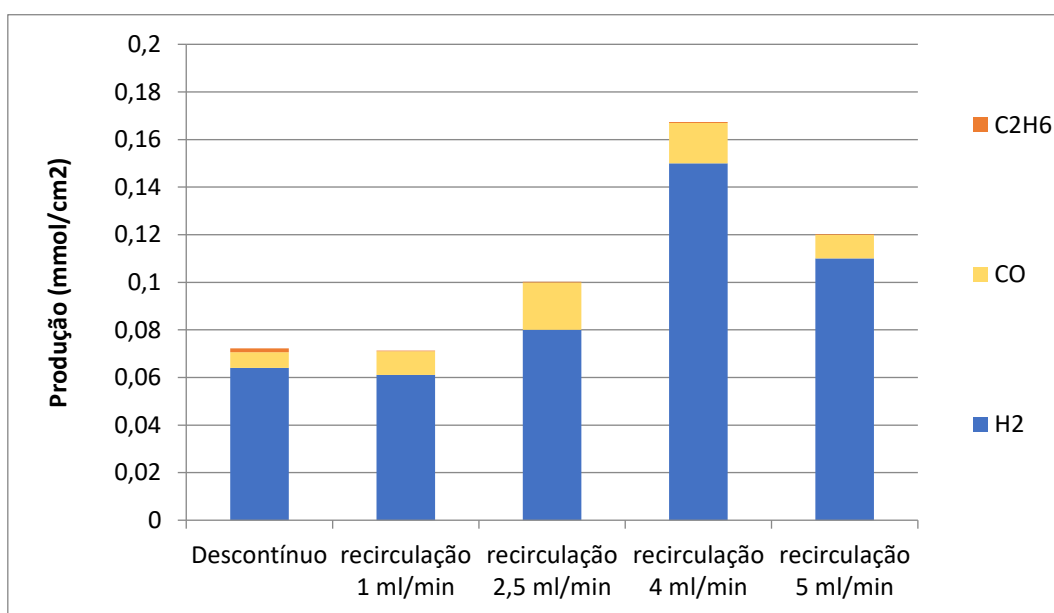


Figura 4.14 - Produções de H₂, CO e C₂H₆ obtidas em eletrólises realizadas em regime descontínuo normalizadas para 200 C e em electrólises de 200 C realizadas em regime semi-contínuo com diferentes caudais de recirculação.

Pela Figura 4.14 afere-se uma maior produção de H₂ tanto nas reações em semi-contínuo como nas eletrólises em regime descontínuo. Para além disso, as quantidades de H₂ produzidas nas eletrólises em regime semi-contínuo são consideravelmente superiores às obtidas no regime descontínuo. Isto pode ser justificado pelo maior volume de eletrólito utilizado nas reações 13-16, o que leva à necessidade de maiores tempos de estabilização nestas reações (24 horas), conduzindo a uma maior produção deste composto por corrosão do eletrodo de zinco.

Em relação às produções de CO, constata-se maiores produções deste composto nas reações em regime semi-contínuo. As quantidades de CO produzidas apresentam um máximo para um caudal de 2,5 ml/min. Por fim, as produções de etano demonstram-se idênticas nas reações expressas na Figura 4.15, sendo a produção deste composto residual em comparação com o CO e H₂.

A seguinte Figura 4.15 ilustra a variação dos potenciais de célula ao longo das reações 13-16.

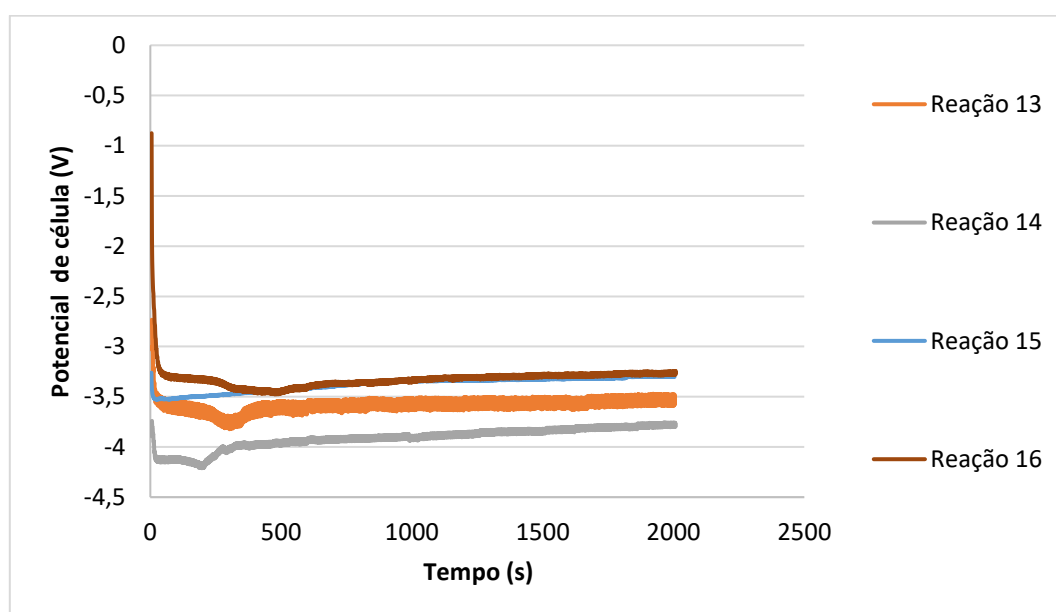


Figura 4.15 - Variação dos potenciais de célula ao longo do tempo das reações 13-16.

Pela Figura 4.15 afere-se que o intervalo de potenciais atingido pelas reações com caudais de recirculação insere-se entre o -4V e -3V, sendo que as reações 3 e 4, expressas na Figura 4.5, apresentam potenciais de célula -3V e -3,2V, pela aplicação de -2,15 mA/cm² e -3,01 mA/cm², respetivamente. Assim, constata-se que para a aplicação de densidades de corrente sensivelmente semelhantes os potenciais obtidos não apresentam diferenças fora do erro experimental entre o regime descontínuo e o regime semi-contínuo, indicando que a presença de recirculação não induz maiores potenciais de célula.

4.2. Desenvolvimento de eletrólitos à base de líquido iônicos

Este capítulo destina-se essencialmente à caracterização por voltametria cíclica de eletrólitos à base de diferentes líquidos iônicos, onde foi utilizado zinco como contra eletrodo sacrificial e cobre e zinco como eletrodos de trabalho. Anteriormente foi utilizado [EMIM][OTf] como LI constituinte do eletrólito, a caracterização por voltametria cíclica de eletrólitos constituídos por outros LI vai permitir verificar se dentro dos LI testados existem alguns que apresentem propriedades superiores às dos eletrólitos à base de [EMIM][OTf], que poderão deste modo, melhorar o desempenho do processo (foto) eletroquímico.

4.2.1. Estudo da influência da composição em água do eletrólito em eletrodos Cu e Zn

Foram efetuadas voltametrias cíclicas de vários líquidos iônicos secos e de eletrólitos contendo água com uma composição mássica aquosa de 50% e 90%. A seguinte Tabela 4.7 indica os líquidos iônicos utilizados neste estudo. Estes LIs pertencem a duas famílias de cátions, nomeadamente do catião imidazólio e do catião picólio.

Tabela 4.7 - Lista de líquido iônicos.

LI com catião imidazólio	LI com catião picólio
[EMIM][OTf]	[C ₂ (3)Pic][OTf]
[EMIM][EtSO ₄]	[C ₂ (3)Pic][DCA]
[EMIM][MeSO ₃]	[C ₂ (3)Pic][MeSO ₃]
[MIM][MeSO ₄]	[C ₁ (3)Pic][EtSO ₄]

4.2.1.1. Estudo da influência da composição em água de eletrólitos com o catião imidazólio

A Figura 4.16 ilustra as voltametrias realizadas nos eletrodos de cobre e zinco utilizando o eletrólito composto pelo líquido iónico [EMIM][OTf] com a composição aquosa referida.

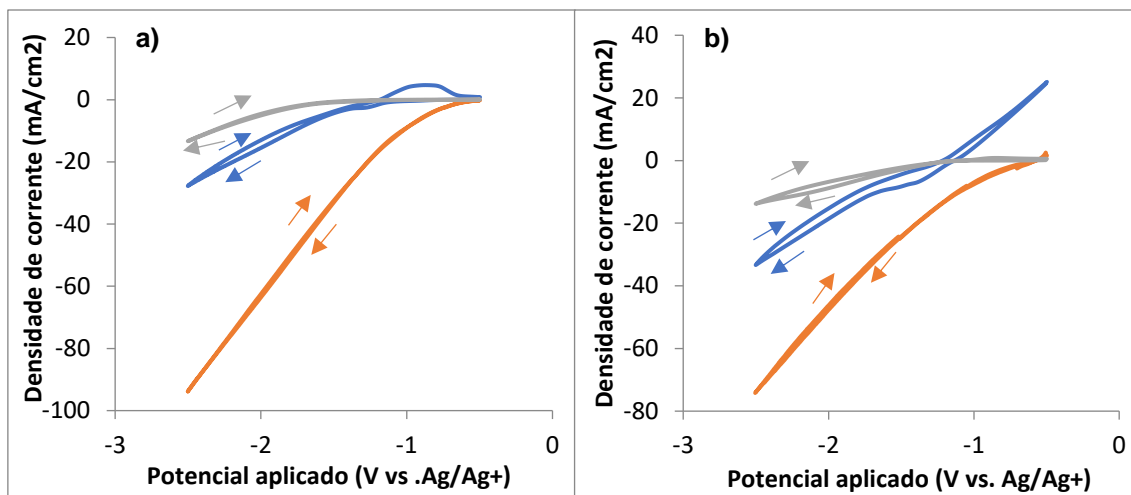


Figura 4.16 - Voltametrias realizadas com eléctrodo de: a) cobre e b) zinco utilizando como eletrólito [EMIM][OTf] com 90%(massa) de H₂O (azul), 50%(massa) de H₂O (laranja) e seco (cinzento).

Da observação da Figura 4.16 verifica-se que tanto no eléctrodo de cobre como de zinco, as densidades de corrente (dc) são superiores para o eletrólito com uma composição aquosa mássica de 50%. Comparando as mesmas composições mássicas de H₂O nos dois eléctrodos, as dc pelo uso do [EMIM][OTf] demonstram-se superiores no eléctrodo de cobre, sendo esta diferença mais proeminente no eletrólito com 50%*m.* H₂O.

É importante analisar os ciclos voltamétricos a potenciais inferiores a -1V vs. Ag/Ag⁺, de maneira a identificar os eletrólitos que apresentam maiores densidades de corrente pela aplicação de tensões reduzidas. Para além disso, potenciais elevados provocam tipicamente degradações do líquido iónico. Deste modo é desejável trabalhar com LIs com janelas de estabilidade eletroquímica alargadas. É também importante identificar o potencial de início de reacção, que é definido como o potencial aplicado a partir do qual se obtêm densidades de corrente superiores a -1mA/cm² (100).

Nesse sentido, afere-se que o eletrólito com 50% H₂O em massa é o único que apresenta dc não desprezáveis a potenciais aplicados iguais ou inferiores a -1V vs. Ag/Ag⁺, alcançando -7mA/cm² no eléctrodo de cobre e -9,3mA/cm² no eléctrodo de zinco quando se aplica um potencial de -1V vs. Ag/Ag⁺. No entanto, a -0,8V a diferença de dc obtidas nos dois eléctrodos não é significativa para o eletrólito com 50%*m.* H₂O, uma vez que a dc obtida é de ~ -5mA/cm² nos dois eléctrodos. Para este eletrólito, o potencial de início de reacção é semelhante para os dois eléctrodos, ocorrendo a -0,63V. Para além disso, dado que o zinco é um metal que oxida facilmente, verifica-se a presença de corrente de corrosão nos eletrólitos com 90%*m.* H₂O e 50%*m.* H₂O, sendo as mesmas menores no eletrólito de 50%*m.* H₂O.

A Figura 4.17 expressa as voltametrias realizadas em eléctrodos cobre e zinco, utilizando o eletrólito composto pelo [EMIM][EtSO₄] seco e com 50% (%*m.*) e 90% (%*m.*) de água.

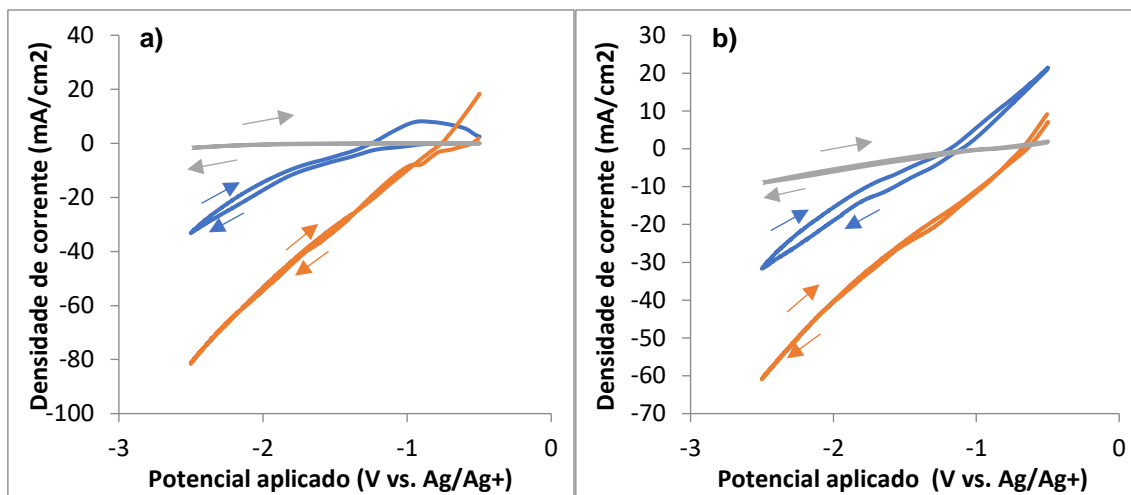


Figura 4.17 - Voltametrias realizadas em elétrodos de: a) cobre e b) zinco utilizando como eletrólito [EMIM][EtSO₄] com 90%(massa) de H₂O (azul), 50% (massa) de H₂O (laranja) e seco (cinzento).

Através da Figura 4.17, verifica-se que para os dois elétrodos mencionados, os eletrólitos compostos pelo [EMIM][EtSO₄] também demonstram maiores dc para uma composição com 50% m. de H₂O. O eletrólito com 90% m. de H₂O atinge dc superiores ao [EMIM][EtSO₄] seco a partir de potenciais de -1V vs. Ag/Ag⁺ no cobre e -1,2V vs. Ag/Ag⁺ no zinco. No caso do eletrólito com composição mássica de 50% m. de H₂O, as dc obtidas no elétrodo de zinco são superiores às dc atingidas no cobre para potenciais superiores a -1,3 V vs. Ag/Ag⁺.

No entanto, para o potencial de -1V vs. Ag/Ag⁺, o eletrólito em questão apresenta dc superiores no elétrodo de zinco, onde atinge dc na ordem dos -11,5 mA/cm² em comparação com os -8,7mA/cm² obtidos no cobre, indicando que o pico de redução tem início a potenciais menos negativos no elétrodo de zinco. No que toca ao eletrólito com uma composição aquosa de 90%H₂O, este atinge os -5 mA/cm² a -1,3V vs. Ag/Ag⁺ no zinco e -1,4V vs. Ag/Ag⁺ no elétrodo de cobre. O potencial de início de reação para o eletrólito com 50% m de H₂O é -0,6V no elétrodo de cobre e -0,7V vs. Ag/Ag⁺ no zinco.

A Figura 4.18 ilustra as voltametrias cíclicas realizadas no elétrodo de cobre e zinco utilizando o líquido iónico [MIM][MeSO₄], seco e com 50% m. e 90% m. de água.

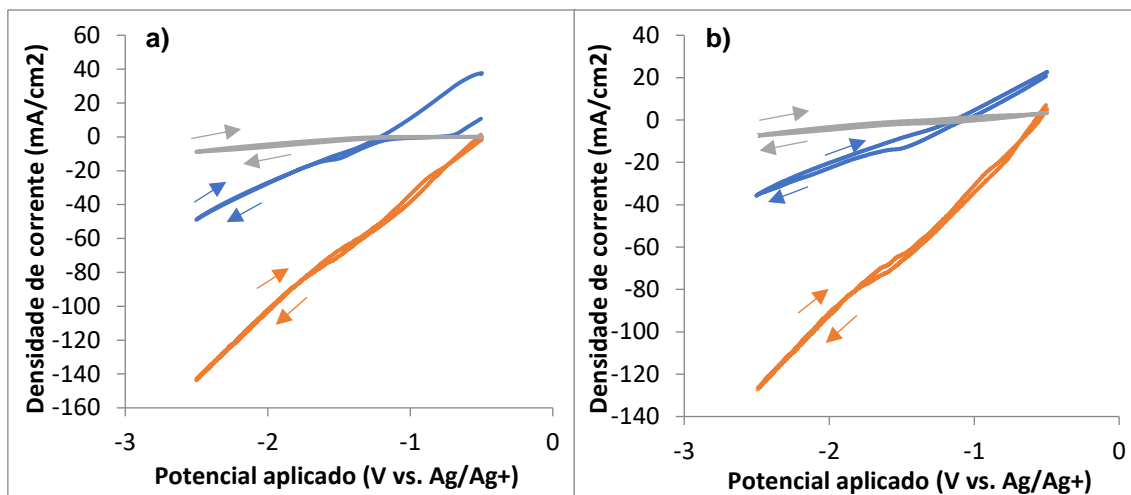


Figura 4.18 - Voltametrias realizadas em elétrodo de: a) cobre e b) zinco utilizando como eletrólito [MIM][MeSO₄] com 90% massa de H₂O (azul), 50% massa de (H₂O (laranja) e seco (cinzento).

Da observação da Figura 4.18, constata-se que pela utilização do [MIM][MeSO₄] também são obtidas dc maiores para o eletrólito com 50% m. de água. O eletrólito com 90% m. H₂O atinge dc superiores ao [MIM][MeSO₄] seco a partir de potenciais de -1,2V vs. Ag/Ag⁺ tanto no cobre como no zinco. Comparando os eletrólitos como as mesmas composições aquosas, verifica-se que para todas composições testadas o eletrólito composto pelo [MIM][MeSO₄] apresentam maiores dc no elétrodo de cobre, embora a diferença não seja significativa no [MIM][MeSO₄] seco.

Em relação ao eletrólito com 90% m. H₂O, este só atinge dc de ~ -5mA/cm² a -1,2V vs. Ag/Ag⁺ no elétrodo de cobre e -1,3V vs. Ag/Ag⁺ no elétrodo de zinco, não apresentando picos de redução significativos antes dos potenciais mencionados. Por outro lado, o eletrólito com 50% m. de água atinge os mesmo -5 mA/cm² a potenciais menos negativos, na ordem dos -0,63 V vs. Ag/Ag⁺ no zinco e -0,59V vs. Ag/Ag⁺ no cobre. Para os eletrólitos com a composição aquosa mencionada, as dc obtidas pela aplicação de -1V vs. Ag/Ag⁺ foram de -38 mA/cm² para o cobre e -34 mA/cm² no elétrodo de zinco.

A Figura 4.19 expressa as voltametrias realizadas em elétrodos de cobre e zinco com o líquido iônico [EMIM][MeSO₃] seco, com 50% m. e 90% m. de água.

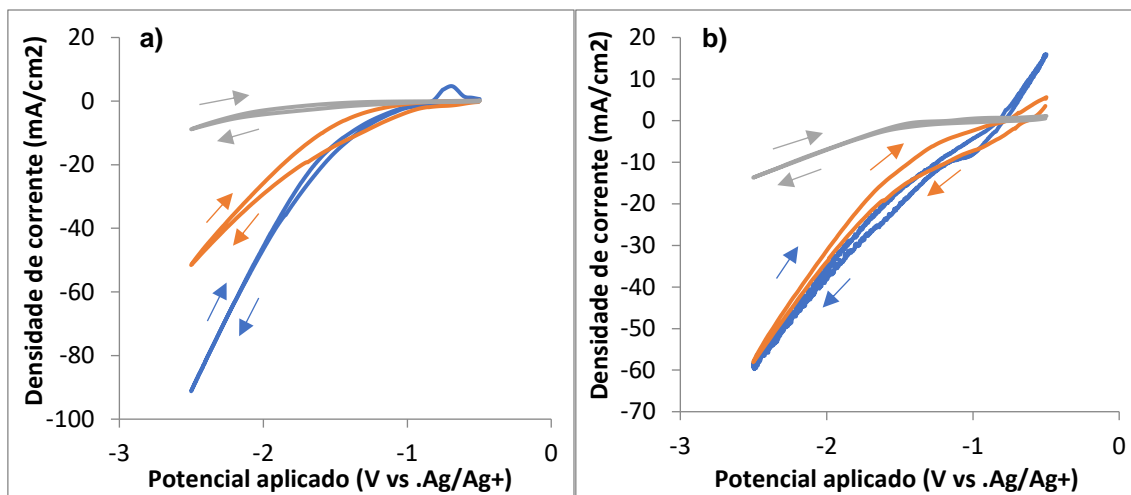


Figura 4.19 - Voltametrias realizadas em eléctrodo de: a) cobre e b) zinco, utilizando como eletrólito [EMIM][MeSO₃] com 90% massa de H₂O (azul), 50% massa de H₂O (laranja) e seco (cinzento).

Da observação da Figura 4.19, constata-se que os eletrólitos compostos pelo [EMIM][MeSO₃] não seguem o padrão exposto pelo [EMIM][OTf], [EMIM][EtSO₄] e [MIM][MeSO₄], pois quando se utiliza este líquido iónico as dc para uma composição em H₂O de 90% m., são muito semelhantes dentro do erro experimental às obtidas para 50% m. de água. Tal como anteriormente, as dc para estas composições de água são superiores às obtidas com o [EMIM][MeSO₃] seco.

Em suma, constata-se que, com exceção do [EMIM][MeSO₃], as dc atingidas pelos eletrólitos compostos pelo catião de imidazólio estudados são superiores para a composição mássica aquosa de 50% na gama de potenciais testada. Para além disso, a potenciais de -0,8V vs. Ag/Ag⁺, o eletrólito composto pelo [MIM][MeSO₄] apresenta as maiores dc, atingindo -22mA/cm² no eléctrodo de cobre e -20 mA/cm² no eléctrodo de zinco, subindo para os -38 mA/cm² e -34 mA/cm² nos mesmo eléctrodos pela aplicação de -1V vs. Ag/Ag⁺.

Estes líquidos iónicos apresentam maiores dc no eléctrodo de cobre a potenciais superiores (valor absoluto) que -1,9V vs. Ag/Ag⁺. No entanto, o início de reacção do [EMIM][MeSO₃] ocorre a potenciais mais baixos no eléctrodo de zinco, tanto com 90% m. H₂O como com 50% m. H₂O. O [EMIM][OTf] apresenta potenciais de início de reacção idênticos nos dois eléctrodos. Por fim, verifica-se ainda que as correntes de corrosão no eléctrodo de zinco são inferiores nos eletrólitos com uma composição mássica aquosa de 50%, em comparação com os eletrólitos com 90% m. de água.

4.2.1.2. Estudo da influência da composição em água de eletrólitos com o catião picolínio

A Figura 4.20 ilustra as voltametrias realizadas com eléctrodo de trabalho de cobre e de zinco com um eletrólito composto pelo [C₂(3)Pic][EtSO₄] seco, com 50% m. e 90% m. de água.

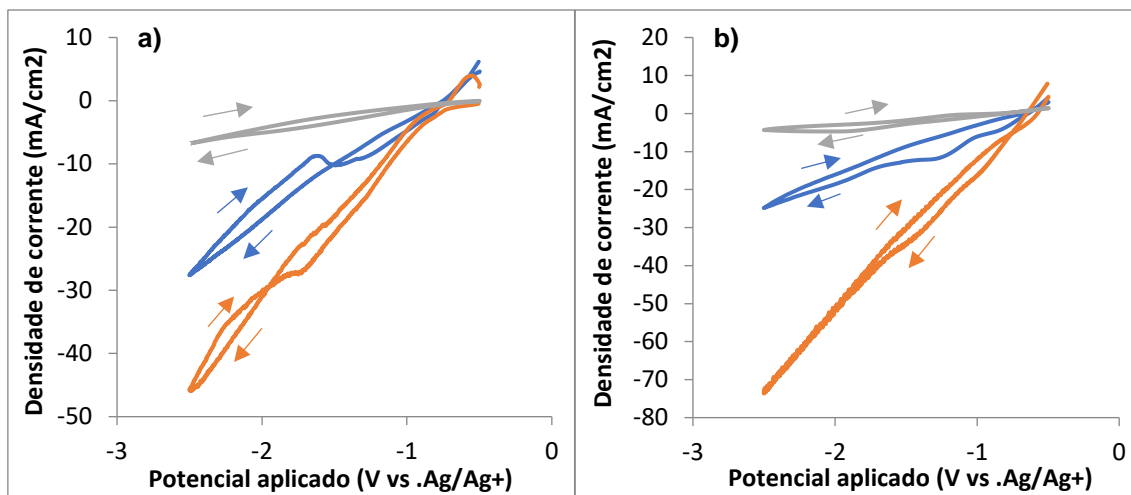


Figura 4.20 - Voltametrias realizadas com elétrodo de: a) cobre e b) zinco, utilizando como eletrólito $[C_2(3)Pic][MeSO_4]$ com 90% m. de H_2O (azul), 50% m. de H_2O (laranja) e seco (cinzento).

Da observação da Figura 4.20 afere-se que as dc obtidas com a composição de 50% m. H_2O são superiores às dc obtidas com 90% m. H_2O para potenciais $< -1V$ vs. Ag/Ag^+ . As menores dc são apresentadas pelo $[C_2(3)Pic][EtSO_4]$ seco. A potenciais aplicados de $-1V$ vs. Ag/Ag^+ a dc do $[C_2(3)Pic][EtSO_4]$ com 50% H_2O é de $-6,5$ mA/cm^2 no cobre e -16 mA/cm^2 no elétrodo de zinco. No caso do elétrodo de cobre, a diferença entre a dc alcançada pelos eletrólitos com 90% e 50% para potenciais de $-1V$ vs. Ag/Ag^+ são reduzidas, pois o eletrólito 90% $m. H_2O$ atinge os -5 mA/cm^2 a este potencial. No zinco, a dc obtida ao potencial mencionado é de $-6,1$ mA/cm^2 no eletrólito com 90% $m. H_2O$ e $-16,5$ mA/cm^2 no eletrólito com 50% $m. H_2O$.

A Figura 4.21 mostra as voltametrias realizadas com elétrodos de cobre e zinco, com um eletrólito composto pelo $[C_2(3)Pic][OTf]$ seco, com 50% $m.$ e 90% $m.$ de água.

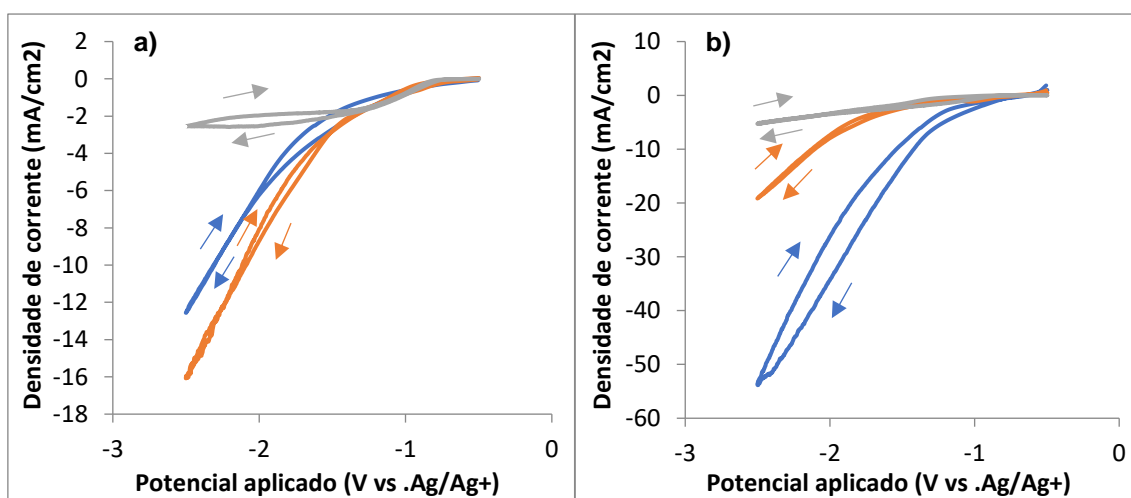


Figura 4.21 - Voltametrias realizadas com elétrodo de: a) cobre e b) zinco, utilizando como eletrólito $[C_2(3)Pic][OTf]$ com 90% m. de H_2O (azul), 50% m. de H_2O (laranja) e seco (cinzento).

Através da Figura 4.21, constata-se que no eletrodo de cobre os eletrólitos com as diversas composições aquosas não apresentam diferenças de dc significativas para potenciais superiores (ou inferiores em valor absoluto) $-1,3V$ vs. Ag/Ag^+ . No entanto, para potenciais mais negativos que o mencionado, o eletrólito com 50% m. de água apresenta as maiores dc no eletrodo de cobre, em contraste com o eletrodo de zinco, onde as dc do eletrólito com 90% m. de H_2O são consideravelmente superiores às dc das restantes composições para potenciais inferiores a $-1V$ vs. Ag/Ag^+ . Em relação ao potencial aplicado na ordem dos $-0,8 V$ vs. Ag/Ag^+ , nenhum dos eletrólitos utilizados apresenta diferenças entre as dc significativas.

No caso do potencial aplicado de $-1 V$ vs. Ag/Ag^+ , as dc do eletrólito com 90% m. de H_2O mantêm-se nulas e o eletrólito com 50% m. de H_2O atinge apenas $-1,3 mA/cm^2$ no zinco e $-0,83 mA/cm^2$ no cobre. Neste eletrodo, os $-5 mA/cm^2$ são atingidos a $-1,9V$ vs. Ag/Ag^+ pelo eletrólito com 90% m. de H_2O e $-1,7V$ vs. Ag/Ag^+ pelo eletrólito com uma composição de 50% de H_2O (m.), sendo estes mais negativos que os $-1,3 V$ vs. Ag/Ag^+ onde o eletrólito com 90% m. de H_2O atinge os $-5 mA/cm^2$ no eletrodo de cobre.

A Figura 4.22 mostra as voltametrias realizadas em eletrodos de cobre e zinco, com um eletrólito composto por $[C_2(3)Pic][DCA]$ seco e com 90% de água em % mássica.

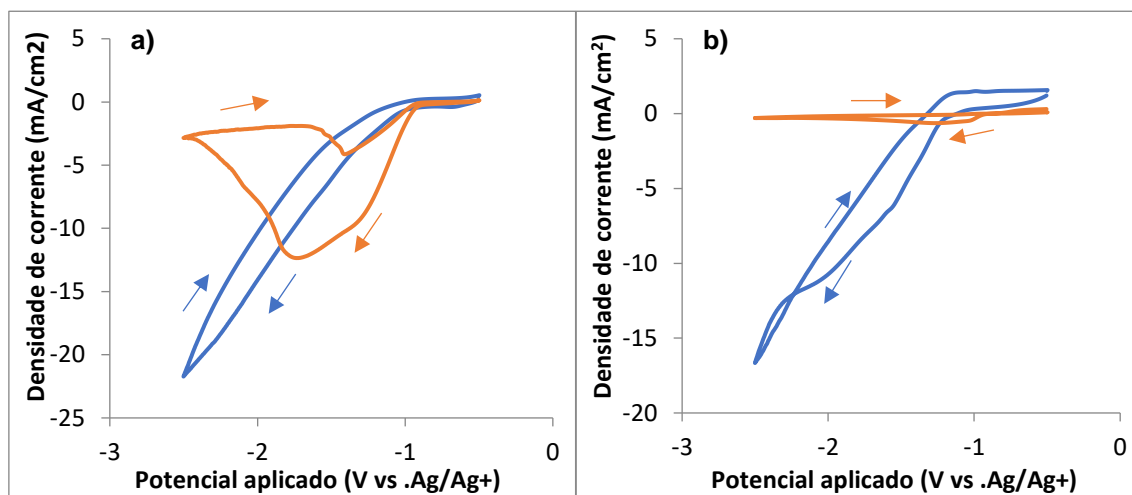


Figura 4.22 - Voltametrias realizadas em eletrodo de: a) cobre e b) zinco, utilizando como eletrólito $[C_2(3)Pic][DCA]$ com 90% m. de H_2O (azul) e seco (laranja).

A partir da Figura 4.22 verifica-se que o $[C_2(3)Pic][DCA]$ seco tem um comportamento distinto nos dois eletrodos, não apresentando dc significativas com o eletrodo de zinco. Com o eletrodo de cobre obtém-se a dc máxima a potenciais de $-1,7V$ vs. Ag/Ag^+ , onde atinge os $-12,3 mA/cm^2$. No entanto, a potenciais mais negativos que o mencionado, a dc decresce significativamente. Em relação ao $[C_2(3)Pic][DCA]$ com 90% de água em massa, este atinge os $-5 mA/cm^2$ a $-1,35V$ vs. Ag/Ag^+ no cobre e $-1,5V$ vs. Ag/Ag^+ no zinco, apresentando um potencial de início de reação de $-1,1V$ e $-1,3V$, respetivamente.

A Figura 4.23 mostra as voltametrias realizadas em eletrodos de cobre e zinco, utilizando um eletrólito composto pelo $[C(2)3Pic][MeSO_3]$ com 90% m. de H_2O e 50% m. de H_2O .

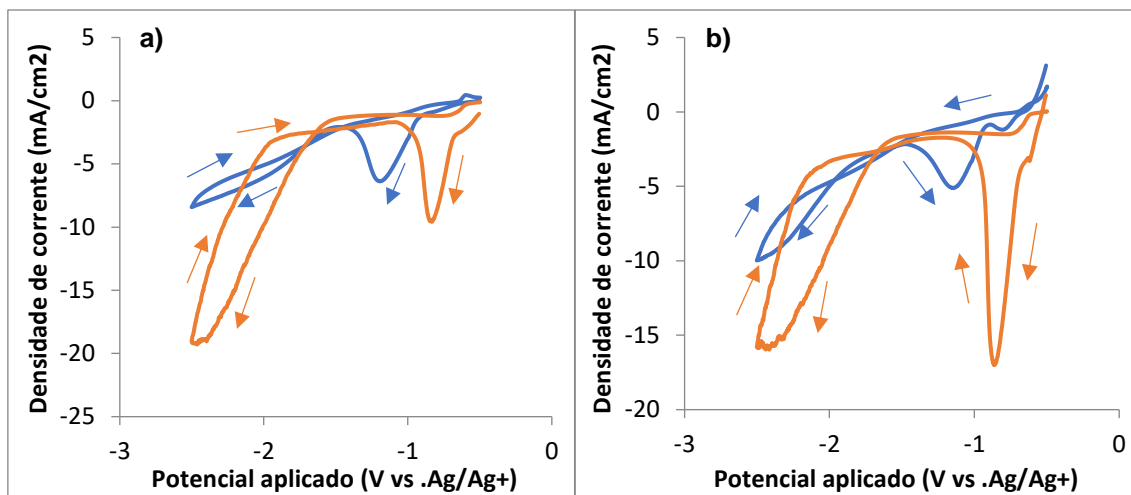


Figura 4.23 - Voltametrias realizadas em elétrodos de: a) cobre e b) zinco, utilizando como eletrólito $[C_2(3)Pic][MeSO_3]$ com uma composição de H_2O em massa de 90% (azul) e 50% (laranja).

A partir da observação da Figura 4.23 verifica-se que o eletrólito composto pelo $[C_2(3)Pic][MeSO_3]$ apresenta um perfil voltamétrico não uniforme, apresentando um pico de redução muito nítido a $-0,9V$ vs. Ag/Ag^+ no caso do eletrólito com 50% m. de água e um pico de redução a $-1,1V$ vs. Ag/Ag^+ no caso do eletrólito com 90% m. de H_2O . Em relação ao eletrólito com 50% m. de água, o pico é mais acentuado no elétrodo de zinco, atingindo $-17mA/cm^2$ ao potencial mencionado em comparação com os $-9,5mA/cm^2$ obtidos no elétrodo de cobre. A dc neste eletrólito sofre posterior aumento a potenciais de $-1,7V$ vs. Ag/Ag^+ . No caso do eletrólito com 90% m. de H_2O , o pico a potenciais de $-1,1V$ vs. Ag/Ag^+ atinge $-5mA/cm^2$ no zinco e $-6,3 mA/cm^2$ no cobre.

4.2.2. Comparação dos eletrólitos em função do catião

Neste sub-capítulo será feita uma comparação dos perfis voltamétricos obtidos pela utilização dos eletrólitos com uma composição mássica de H_2O de 50% e 90%, em função dos cátions que constituem os líquidos iônicos utilizados.

4.2.2.1. Comparação dos eletrólitos em elétrodo de Cu

A Figura 4.24 ilustra os perfis voltamétricos realizados no elétrodo de cobre com eletrólitos com uma composição mássica de água de 90%, utilizando os líquidos iônicos constituídos pelo catião imidazólio e pelo catião picolínio.

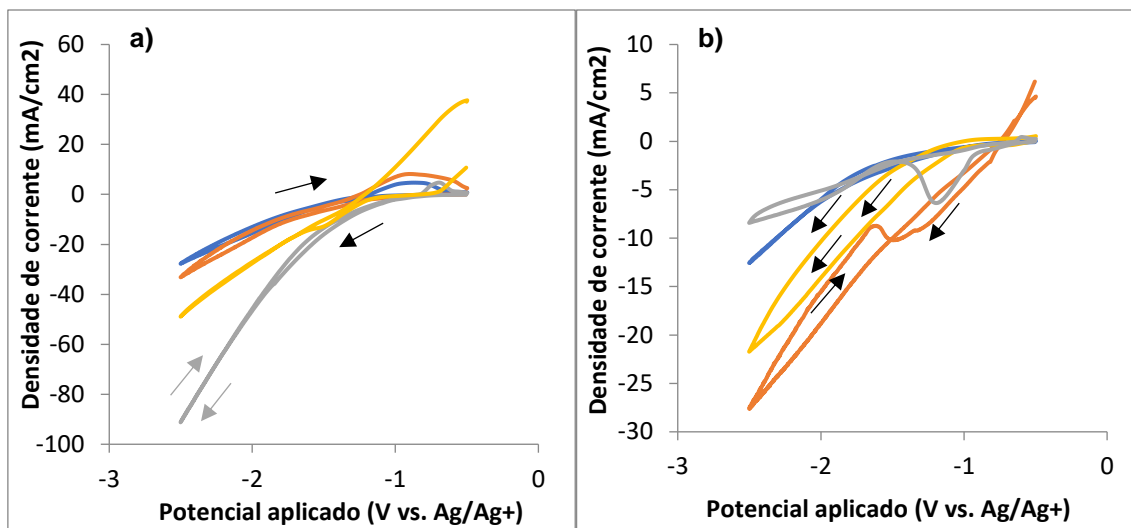


Figura 4.24 - Voltametrias realizadas em cobre utilizando soluções contendo 90% de H₂O em massa e os seguintes líquidos iônicos: Gráfico a) [EMIM][OTf] (azul), [EMIM][EtSO₄] (laranja), [EMIM][MeSO₃] (cinzento) e [MIM][MeSO₄] (amarelo). Gráfico b) [C₂(3)Pic][OTf] (azul), [C₂(3)Pic][EtSO₄] (laranja), [C₂(3)Pic][MeSO₃] (cinzento) e [C₂(3)Pic][DCA] (amarelo).

Da observação da Figura 4.24, afere-se que no eletrodo de cobre, os picos de redução têm início a potenciais menos negativos nos eletrólitos compostos pelo líquido iônico com o catião picolínio, onde são atingidos os -5 mA/cm² a potenciais de -1V vs. Ag/Ag⁺ com o [C₂(3)Pic][EtSO₄] e a -1,1V vs. Ag/Ag⁺ com o [C₂(3)Pic][MeSO₃], sendo que os restantes atingem dc inferiores. No caso dos eletrólitos com o líquido iônico constituído pelo catião imidazolínio, a dc mencionada só é atingida a -1,2V vs. Ag/Ag⁺ no caso da utilização do [EMIM][MeSO₃] e a -1,3V vs. Ag/Ag⁺ no caso [MIM][MeSO₄]. Para os dois tipos de líquidos iônicos, não são atingidas densidades de corrente significativas a potenciais inferiores a -0,8V vs. Ag/Ag⁺.

Para a aplicação de -1V vs. Ag/Ag⁺, as dc obtidas também são diminutas, onde a maior dc de entre os picolínios é atribuída ao [C₂(3)Pic][EtSO₄] que atinge -3,3 mA/cm². Em relação aos imidazolínios, uma vez que apresentam picos de redução mais tardios, a -1V de potencial aplicado a maior dc pertence ao [EMIM][MeSO₃], que atinge -2,1 mA/cm². Para além disso, para potenciais mais negativos que -1,5 V vs. Ag/Ag⁺, os eletrólitos que apresentam maior dc são o [EMIM][MeSO₃] e o [MIM][MeSO₄], no caso dos imidazolínios e o [C₂(3)Pic][EtSO₄] bem como o [C₂(3)Pic][DCA], no caso dos picolínios. Assim, para a composição mássica de água de 90%, o anião [MeSO₃]⁻ induz as dc mais elevadas quando coordenado com o imidazolínio e o anião [EtSO₄]⁻ traduz o mesmo cenário quando coordenado com o catião picolínio.

A Figura 4.25 ilustra as voltametrias realizadas em eletrodos de cobre utilizando eletrólitos constituídos pelo catião imidazolínio e picolínio com uma composição mássica de água de 50%.

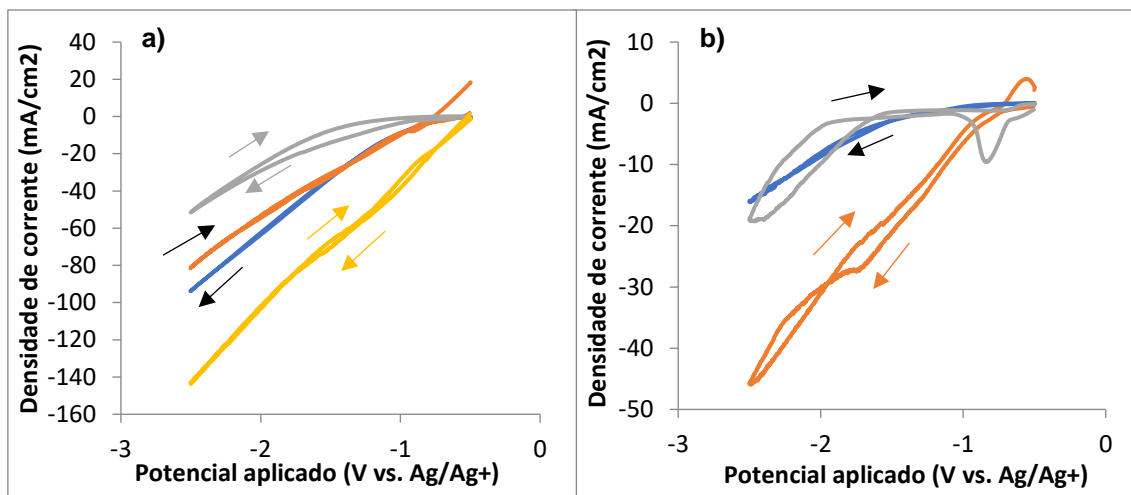


Figura 4.25 - Voltametrias realizadas em cobre utilizando eletrólitos com 50% de H₂O em massa e os seguintes líquidos iônicos: Gráfico a) [EMIM][OTf] (azul), [EMIM][EtSO₄] (laranja), [EMIM][MeSO₃] (cinzento) e [MIM][MeSO₄] (amarelo). Gráfico b) [C₂(3)Pic][OTf] (azul), [C₂(3)Pic][EtSO₄] (laranja) e [C₂(3)Pic][MeSO₃] (cinzento).

Da observação da Figura 4.25, verifica-se que, de entre os picolínicos, o eletrólito composto pelo [C₂(3)Pic][MeSO₃] apresenta o pico de redução a potenciais menos negativos, atingindo os -5 mA/cm² a -0,7V vs. Ag/Ag⁺. No entanto, após os -0,84V as dc apresentadas por este LI sofrem uma diminuição, só voltando a aumentar a potenciais na ordem dos -1,65V vs. Ag/Ag⁺. O eletrólito constituído pelo [C₂(3)Pic][EtSO₄] apresenta um perfil voltamétrico mais uniforme, atingindo os -5 mA/cm² a potenciais de -0,94V vs. Ag/Ag⁺. No caso dos eletrólitos com os líquidos iônicos composto pelo catião imidazólio, estes apresentam dc superiores aos picolínicos e um pico de redução sensivelmente comum entre todos, onde são atingidos os -5mA/cm² a -0,6V vs. Ag/Ag⁺.

A potenciais de -1V vs. Ag/Ag⁺, o eletrólito que apresenta maior dc é constituído pelo [MIM][MeSO₄], atingindo os -38,5 mA/cm². Assim, ao passo que o anião [MeSO₃]⁻ quando coordenado com os dois catiões induz uma maior dc para a composição de 90% m. de água, o anião [EtSO₄]⁻ apresenta maiores dc com os dois catiões mencionados quando se utiliza uma composição de 50% m. de H₂O. Porém, na composição de 90% H₂O, a diferença a dc obtida pelos eletrólitos compostos por este anião é reduzida, ao passo que na composição de 50% m. de H₂O as dc apresentadas pelos LI compostos pelo anião [EtSO₄]⁻ são bastante superiores à da utilização do [MeSO₃]⁻, em particular no caso dos catiões imidazólios.

4.2.2.2. Comparação dos eletrólitos em elétrodo de Zn

A Figura 4.26 apresenta as voltametrias realizadas em elétrodos de zinco com eletrólitos de composição mássica aquosa de 90%, utilizando os líquidos iônicos constituídos pelo catião imidazólio e pelo catião picolíneo.

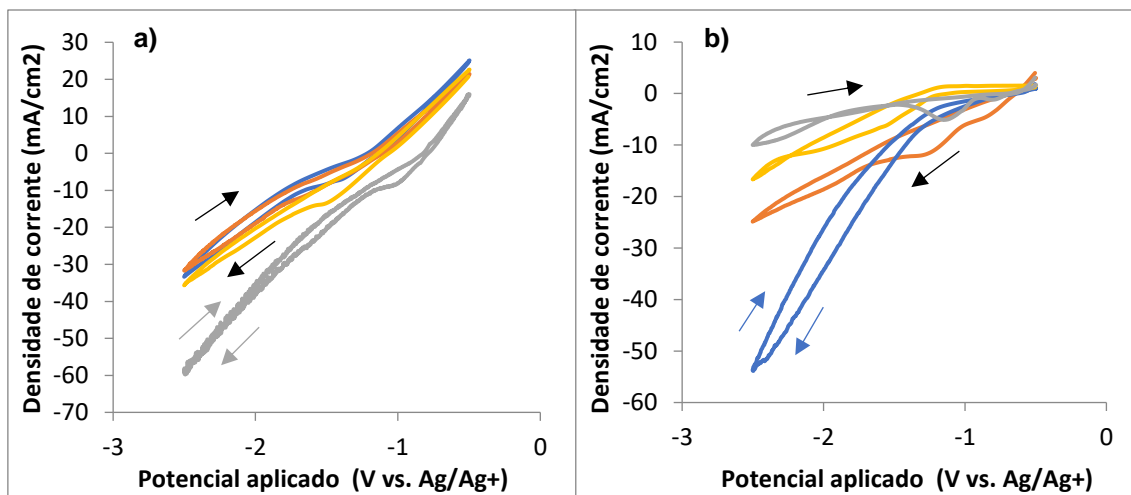


Figura 4.26 - Voltametrias realizadas em cobre utilizando eletrólitos com 90% m. de H₂O e os seguintes líquidos iônicos: Gráfico a) [EMIM][OTf] (azul), [EMIM][EtSO₄] (laranja), [EMIM][MeSO₃] (cinzento) e [MIM][MeSO₄] (amarelo). Gráfico b) [C₂(3)Pic][OTf] (azul), [C₂(3)Pic][EtSO₄] (laranja), [C₂(3)Pic][MeSO₃] (cinzento) e [C₂(3)Pic][DCA] (amarelo).

Pela Figura 4.26, afere-se que, para potenciais menos negativos que -0,7V vs. Ag/Ag⁺, nenhum dos eletrólitos compostos pelo líquido iônico com o catião picolínio apresenta dc significativas, sendo que os -5 mA/cm² são primeiramente atingidos [C₂(3)Pic][EtSO₄] a -1V vs. Ag/Ag⁺. No entanto, para potenciais mais elevados que os -1,5V, o [C₂(3)Pic][OTf] atinge dc superiores ao [C₂(3)Pic][EtSO₄]. No caso dos imidazolínicos, com exceção do [EMIM][MeSO₃], todos apresentam perfis voltamétricos semelhantes, atingindo os -5mA/cm² a sensivelmente -1,3V vs. Ag/Ag⁺. No caso do [EMIM][MeSO₃], ao potencial mencionado apresenta uma dc de -11,7 mA/cm².

A potenciais aplicados de -1 V vs. Ag/Ag⁺, os imidazolínicos apresentam dc mais elevadas que os picolínios, em particular no caso do [EMIM][MeSO₃] que atinge -8 mA/cm², que comparando com a maior dc obtida por parte dos picolínios, no caso do [C₂(3)Pic][EtSO₄], é de -6 mA/cm². Assim, verifica-se que no elétrodo de cobre no caso dos picolínios, o anião [OTf]⁻ induz dc superiores para potenciais superiores a -1,5V e o anião [EtSO₄]⁻ induz dc superiores para potenciais inferiores ao mencionado. Para os imidazolínicos, o [EMIM][MeSO₃] apresenta dc superiores para toda a gama de potenciais testados.

A Figura 4.27 ilustra as voltametrias realizadas em elétrodos de zinco com eletrólitos que apresentam uma composição mássica em água de 50%, comparando com os voltamogramas dos líquidos iônicos constituídos pelo catião imidazólio e picolina.

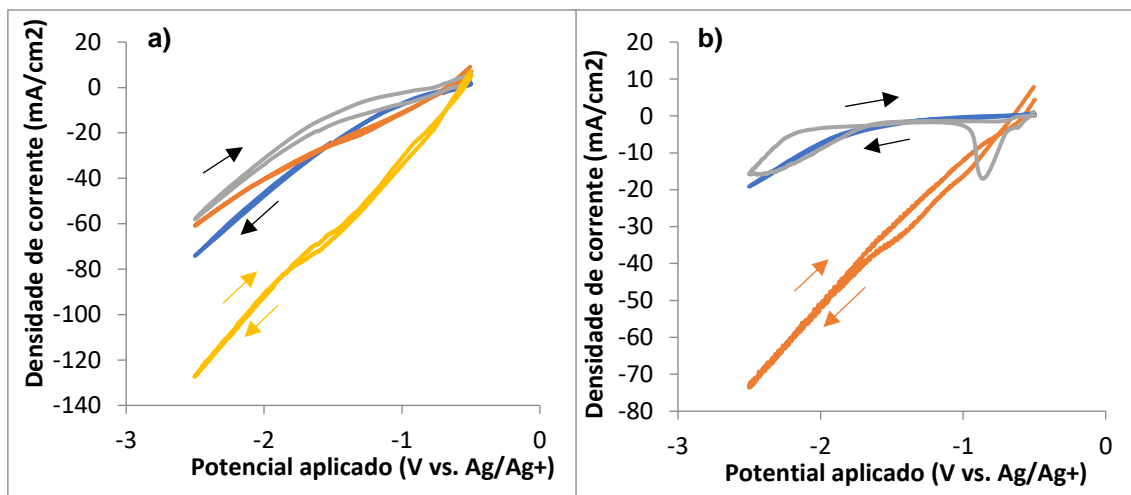


Figura 4.27 - Voltametrias realizadas em elétrodos de cobre utilizando eletrólitos com 50% de H₂O em massa e os seguintes líquidos iónicos: Gráfico a) [EMIM][OTf] (azul), [EMIM][EtSO₄] (laranja), [EMIM][MeSO₃] (cinzento) e [MIM][MeSO₄] (amarelo). Gráfico b) [C₂(3)Pic][OTf] (azul), [C₂(3)Pic][EtSO₄] (laranja) e [C₂(3)Pic][MeSO₃] (cinzento).

Através da Figura 4.27 constata-se que para uma composição mássica de 50%H₂O, o eletrólito composto pelo [MIM][MeSO₄] apresenta as maiores dc (-34mA/cm²), bem como o [C₂(3)Pic][MeSO₄] que, de entre os picolínios também apresenta as maiores dc, atingindo os -16,5 mA/cm². Assim, afere-se que para a composição aquosa de 50%, o anião [MeSO₄] coordenado com os dos tipos de catiões mencionados induz as maiores dc.

No caso dos restantes imidazolínios, estes atingem dc de -5mA/cm² a sensivelmente potenciais de -1,2V vs. Ag/Ag⁺, sendo que a partir dos -1,9V vs. Ag/Ag⁺, o [EMIM][OTf] atinge maiores dc que os restantes, excluindo o [MIM][MeSO₄]. Para os picolínios, o [C₂(3)Pic][MeSO₃] apresenta as maiores dc, como já discutido na secção 4.2.1.2.

4.2.3. Eletrólises com eletrólitos à base de líquidos iônicos no reator de compartimento único

Após a caracterização por voltametria cíclica dos eletrólitos à base dos LI descritos no subcapítulo 4.2.2, foi dado início à avaliação da seletividade de eletrólises com um eletrodo de trabalho de zinco utilizando eletrólitos à base de [MIM][MeSO₄] e [EMIM][EtSO₄] no reator de um único compartimento descrito no capítulo 3.2. Os resultados de eletrólises de 50 C realizadas a 45°C e a 10 bar de CO₂ são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Resultados de eletrólises de 50 C utilizando como eletrólito [MIM][MeSO₄] com 90% m. de H₂O e [EMIM][EtSO₄] com 90% m. de H₂O efetuadas a 45°C e a 10 bar de CO₂.

Reação	Líquido Iônico	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Produção (mmol/cm ²)	EF (%)	EF _{CO+H₂} (%)	pH
17	[MIM][MeSO ₄]	-4,6	H ₂ : 0,130 CO: 0,010 C ₂ H ₆ : 0,001	H ₂ : 78,1 CO: 6,61 C ₂ H ₆ : 3,86	84,7	pH: 1,51 pHr: 3,83
18	[MIM][MeSO ₄]	-4,24	H ₂ : 0,320 CO: 0,014 C ₂ H ₆ : 0,005	H ₂ : >100 CO: 8,45 C ₂ H ₆ : 20,9	>100	pH: 1,70 pHr: 3,98
19	[EMIM][EtSO ₄]	-4,65	H ₂ : 0,360 CO: 0,013 C ₂ H ₆ : 0,004	H ₂ : >100 CO: 8,01 C ₂ H ₆ : 18,7	>100	pH: 1,70 pHr: 2,78
20	[EMIM][EtSO ₄]	-4,3	H ₂ : 0,340 CO: 0,011 C ₂ H ₆ : 0,004	H ₂ : >100 CO: 6,83 C ₂ H ₆ : 18,3	>100	pH: 1,74 pHr: 2,71

Pela Tabela 4.8 afere-se que são obtidos os mesmo produtos nas eletrólises 17-20, sendo estes semelhantes aos compostos obtidos pelas eletrólises 1-2, onde foi utilizado o [EMIM][OTf] na mesma composição aquosa que os LI expressos na Tabela 4.8. Assim, constata-se que para os LI utilizados, os produtos gasosos obtidos são os mesmos, indicando que a escolha do LI, não influencia os tipos de produtos obtidos. No entanto, ao passo que nas reações 1-2 as EF de H₂ tomaram valores inferiores a 100% pelo uso do [EMIM][OTf], nas reações expressas na Tabela 4.8 apenas a reação 17 ilustra o mesmo cenário. Assim, a comparação de EF para a obtenção de H₂ não será ilustrada, expressando apenas a comparação das EF médias do CO para as reações 17-20 bem como das reações 1-2, que se encontra expressa na seguinte Figura 4.28.

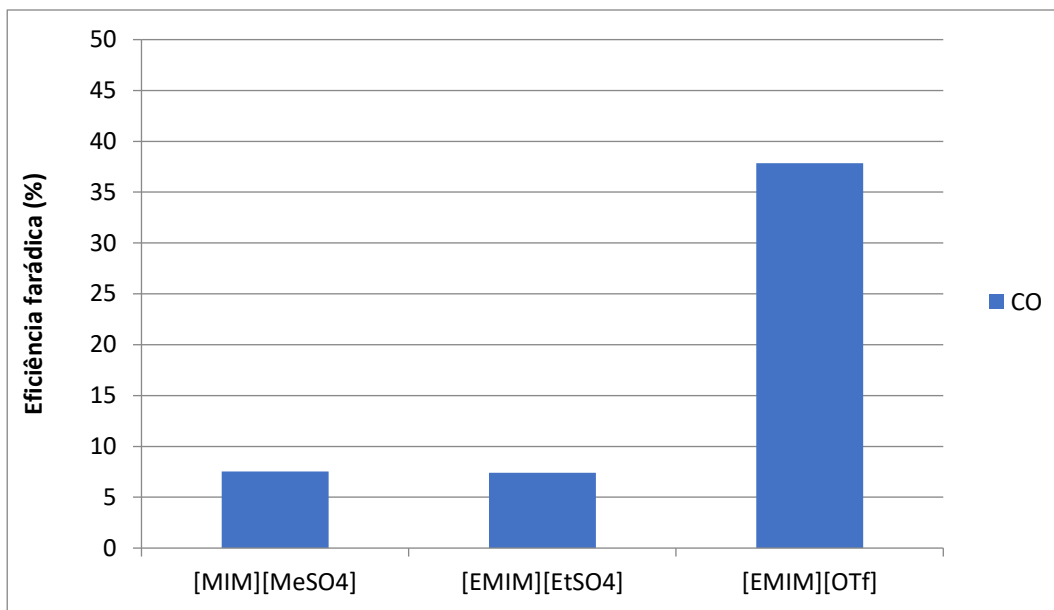


Figura 4.28 – Eficiência farádica do CO obtidas pelas eletrólises que utilizam o [MIM][MeSO₄], [EMIM][MeSO₃] e [EMIM][OTf] como constituintes do eletrólito contendo 90% m. de H₂O no reator com um compartimento.

Pela Figura 4.28 verifica-se que as eletrólises realizadas pelo uso do [MIM][MeSO₄] e [EMIM][EtSO₄] apresentam seletividades para a formação de CO semelhantes, rondando os 7%. No entanto, estas EF demonstram-se muito inferiores à seletividade do CO obtida pelo [EMIM][OTf], indicando que o LI utilizado no eletrólito tem um impacto relevante na determinação da seletividade deste composto.

A seguinte Figura 4.29 ilustra as produções de H₂, CO e C₂H₆ obtidas pelas eletrólises 17-20 e 1-2 realizadas pelo uso dos três líquidos iônicos mencionados.

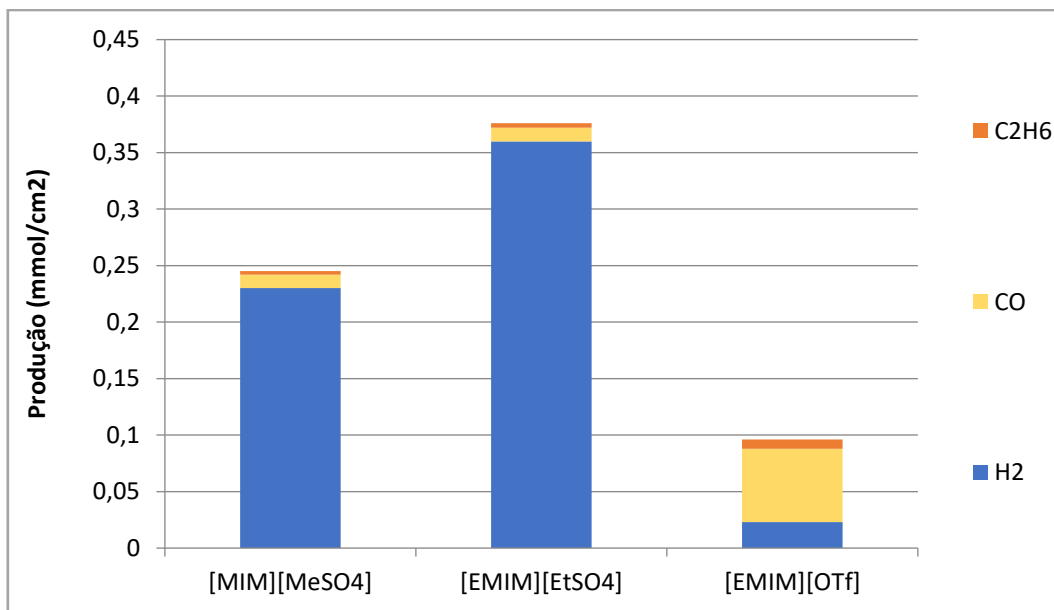


Figura 4.29 - Produções de H₂, CO e C₂H₆ obtidas pelas eletrólises que utilizam utilizando o [MIM][MeSO₃], [EMIM][MeSO₄] e [EMIM][OTf] como constituinte do eletrólito contendo 90% m. de H₂O no reator com um compartimento.

Pela Figura 4.29 afere-se que as produções de etano são semelhantes pelo uso dos três líquidos iônicos mencionados. No entanto, as produções de CO obtidas pelo [EMIM][OTf] são bastante superiores às mesmas obtidas pelo [MIM][MeSO₃] e o [EMIM][EtSO₄]. Porém, a maior diferença de produtividade é atribuída ao H₂, com produções deste composto pelo [EMIM][OTf] muito inferiores às mesmas obtidas pelo uso do [MIM][MeSO₃] e do [EMIM][EtSO₄]. Uma explicação para este fenômeno prende-se com o pH inicial do eletrólito, que no caso do [MIM][MeSO₃] e do [EMIM][EtSO₄] ronda os [1,5;1,75], em comparação com o pH inicial do eletrólito com [EMIM][OTf], que apresenta um pH médio de 3,1. Assim, a presença de pH mais ácidos pode induzir uma maior corrosão do eletrodo de zinco, produzindo maiores quantidades de H₂ por via química.

As variações dos potenciais de célula em função do tempo encontram-se expressos na seguinte Figura 4.30.

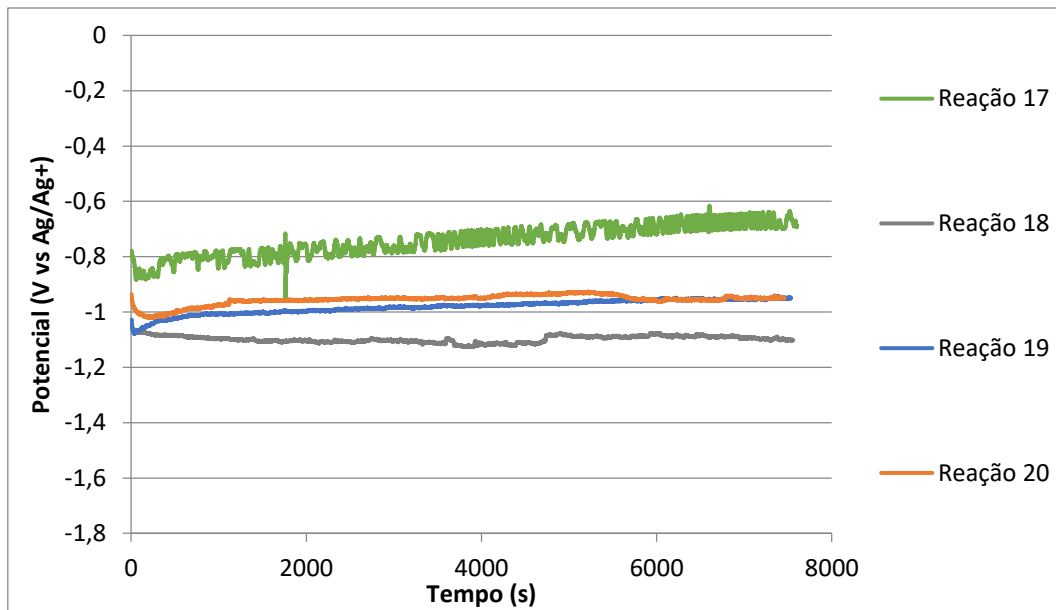


Figura 4.30- Variação do potencial ao longo do tempo para as reações 17-20.

Pela Figura 4.30, constata-se que os potenciais de célula se enquadram no intervalo de potenciais entre -1,2V e -0,6V. As maiores densidades de corrente aplicadas foram nas reações 17 e 20, com valores de -4,6 mA/cm² e -4,65 mA/cm². No entanto, estas reações não apresentam o potencial mais elevado. As irregularidades entre a densidade de corrente e os potenciais de célula devem-se à realização das eletrólises a potenciais muito próximos do potencial de início de reação, onde a relação entre estes dois parâmetros apresenta uma variação muito elevada.

4.3.Redução foto-eletróquímica do CO₂

Neste trabalho foi também efetuada a adaptação da instalação de alta pressão para a redução eletroquímica do CO₂ para se poder estudar também a redução foto-eletróquímica do CO₂. Este objetivo foi atingido.

Na Figura 4.31 apresenta-se uma curva da eletrólise em que se utilizou um foto-ânodo de WO₃ fornecido pela Universidade do Porto no âmbito do projeto SunStorage. Como eletrólito utilizou-se água acidificada com H₂SO₄ a pH inicial de ~3 realizada a 10 bar de CO₂ e à temperatura ambiente, aplicação de um potencial de célula de -3V e com períodos alternados escuro, luz.

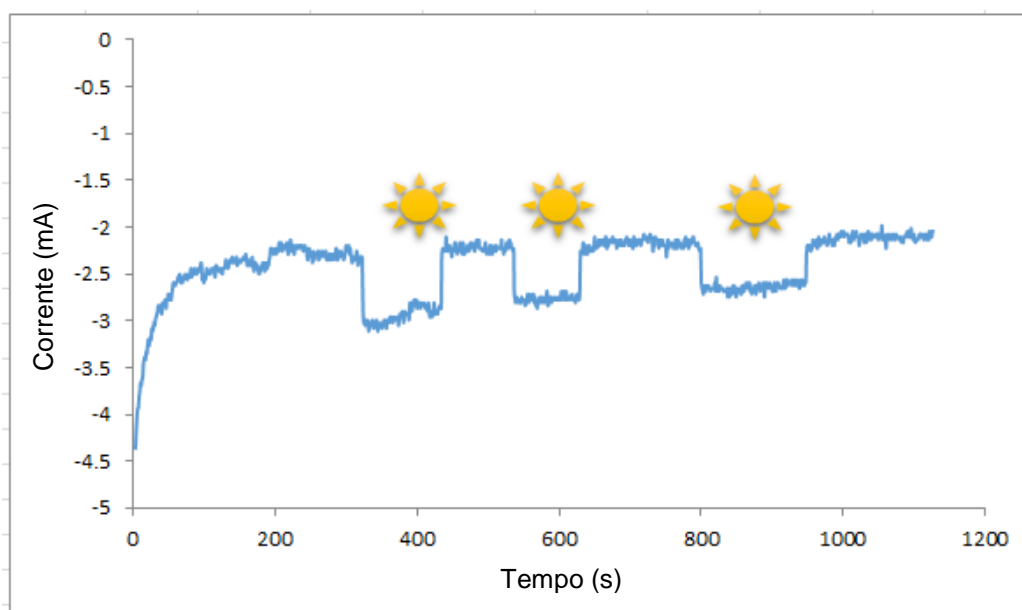


Figura 4.31 - Variação da intensidade de corrente ao longo do tempo devido à iluminação de um foto-ânodo de WO₃.

Verifica-se que o acréscimo de corrente devido à iluminação tende a diminuir ao longo do tempo (0,7 mA; 0,64 mA; 0,53 mA), o que indicia instabilidade química do foto-ânodo no eletrólito estudado.

5. Conclusões

Este trabalho foi direcionado no sentido de estudar o processo de redução eletroquímica do CO₂ em eletrólitos compostos por líquidos iônicos a pressões de CO₂ moderadas. A caracterização do processo foi feita primeiramente numa célula eletroquímica com um compartimento utilizando o [EMIM][OTf] com 90% de água em massa em elétrodos de zinco, onde se conclui que o CO e o H₂ são os principais produtos formados. Foi detetada também a produção de um hidrocarboneto com um tempo de retenção semelhante ao etano. No entanto, testes adicionais serão necessários para verificar a origem deste composto, que aparenta ser obtido pela degradação residual do [EMIM][OTf].

O processo de redução na célula eletroquímica de dois compartimentos foi efetuado utilizando quatro tipos de membranas, sendo três destas catiónicas e uma bipolar, testada com anólito ácido e básico. Retiram-se as seguintes conclusões da caracterização efetuada: as membranas testadas não apresentam diferenças significativas de passagem de CO e H₂, o cariz tamponante do CO₂ não permite obter um pH no início da eletrólise semelhante ao pH inicial do anólito e do católito, a membrana catiónica com maior espessura é a que permite obter um perfil de pH no anólito mais favorável à reação nas condições estudadas. As produções de CO e C₂H₆ não são significativamente afetadas pela membrana utilizada nem a eficiência farádica destes compostos.

Foi também caracterizado o processo na célula com dois compartimentos com a presença de recirculação do católito a caudais entre 1 ml/min e 5 ml/min, concluindo que: a presença de recirculação aumenta a produtividade e a EF do CO, a conversão de CO₂ em CO atinge um valor máximo de 9% em eletrólises de 200 C para caudal de 1 ml/min e que as seletividades para o CO encontram-se na gama entre 50% e 70% para um intervalo de caudais entre 1 ml/min e 5 ml/min. O potencial de célula nas condições estudadas encontra-se na gama de -4V a -3.5V.

De salientar que as produtividades de CO obtidas neste trabalho são muito promissoras considerando o cátodo muito simples utilizado, na ordem de 0,04 mmol cm⁻² h⁻¹. Por exemplo o trabalho de Hatsukade et al. (101) refere produtividades da ordem dos 0.09 mmol cm⁻² h⁻¹, utilizando um metal nobre, folha de prata de elevada pureza (99.998%), à pressão atmosférica e a 25°C e como eletrólito KHCO₃ 0.1M. Um outro exemplo é a produtividade em CO de 60 μmol cm⁻² h⁻¹ referida no trabalho de Sastre et al (102) que utiliza um elétrodo de elevada área superficial constituído por nanopartículas de Ag suportadas em nitreto de carbono suportado, a 20°C à pressão atmosférica utilizando como eletrólito 0.1 M de tampão aquoso de H₂PO₄/K₂HPO₄.

Foram também caracterizados por voltametria cíclica diversos eletrólitos com elétrodo de trabalho de cobre e de zinco. Na tabela apresentam-se os potenciais aplicados ao elétrodo de zinco que dão origem a densidades de corrente de 5 mA/cm² (zona das baixas tensões

aplicadas) e densidades de correntes quando se aplicam potenciais mais negativos, em que se escolheu o potencial de -1.5 V vs. Ag/Ag⁺.

Tabela 5.1 - Sumário dos resultados obtidos para os vários eletrólitos caracterizados por voltametria cíclica efetuadas com o eletrodo de trabalho de zinco.

Eletrólito	Composição em H ₂ O (% mássica)	Potencial vs. Ag/Ag ⁺ para uma dc de -5mA/cm ²	Densidade de Corrente (mA/cm ²) para um potencial aplicado de -1.5V vs. Ag/Ag ⁺
[EMIM][OTf]	50	-0.90	-24.6
[EMIM][OTf]	90	-1.11	-10.7
[EMIM][EtSO ₄]	50	-0.81	-25.3
[EMIM][EtSO ₄]	90	-1.31	-8.5
[EMIM][MeSO ₃]	50	-0.84	-16.3
[EMIM][MeSO ₃]	90	-0.9	-20.2
[MIM][MeSO ₄]	50	-0.63	-66.3
[MIM][MeSO ₄]	90	-1.20	-13.4
[C ₂ (3)Pic][OTf]	50	-1.79	-2.4
[C ₂ (3)Pic][OTf]	90	-1.32	-9
[C ₂ (3)Pic][DCA]	90	-1.5	-5
[C ₂ (3)Pic][MeSO ₃]	50	-0.7	-2.1
[C ₂ (3)Pic][MeSO ₃]	90	-1.1	-2.2
[C ₂ (3)Pic][EtSO ₄]	50	-0.75	-33.9
[C ₂ (3)Pic][EtSO ₄]	90	-0.89	-12.6

Desta tabela são retiradas as seguintes conclusões. O aumento do teor de LI no eletrólito para uma densidade de corrente de 5 mA/cm² tende a tornar menos negativos os potenciais aplicados, o que ilustra a atividade catalítica do LI. Esta tendência observa-se para todos os LI com exceção do [C₂(3)Pic][OTf] em que se observa a tendência oposta. É necessário realizar mais trabalho para elucidar este efeito. No caso do [C₂(3)Pic][DCA] foi apenas testada a composição água com 90% m. de H₂O, pelo que não foi possível avaliar este efeito. As eletrólises com os líquidos [MIM][MeSO₄] e [EMIM][EtSO₄] permitiram demonstrar que estes são menos seletivos para o CO do que o [EMIM][OTf].

6. Perspetivas Futuras

O presente trabalho foi focado no desenvolvimento do processo eletroquímico de redução de CO₂ em termos de modo de operação e teste de vários tipos de membranas. Verificou-se que as membranas comerciais testadas catiónicas e bipolares não respondem adequadamente aos desafios impostos pela eletroredução do CO₂. Assim, é importante acompanhar o desenvolvimento deste tipo de materiais e investir nesta área de investigação para se conseguir utilizar uma membrana que permite obter um perfil de pH estável ao longo da reação, quer no católito como no anólito.

Utilizou-se para o desenvolvimento do processo um cátodo muito simples, uma folha de zinco comercial. O desenvolvimento de um cátodo catalítico mais sofisticado de elevada área superficial irá seguramente permitir obter densidades de correntes muito superiores e adequadas a uma utilização industrial.

Os resultados obtidos permitem demonstrar o grande potencial deste tipo de configuração de reator eletroquímico para a redução em fase líquida. É necessário melhorar a configuração do reator utilizado para minimizar as resistências ohmicas, em particular do eletrólito, através do estabelecimento de filmes finos de eletrólito contendo CO₂ dissolvido. Esta será uma via para reduzir os potenciais de célula do processo.

O trabalho realizado no que diz respeito ao desenvolvimento de novos líquidos iónicos otimizados para a redução eletroquímica do CO₂ ainda está no seu início. Os estudos realizados não são conclusivos. É necessário completar o trabalho efetuado com eletrólises, em particular com LIs à base do catião picolínio para se poder avaliar a seletividade destes eletrólitos para a redução eletroquímica do CO₂ e estabelecer correlações entre a atividade das famílias de catiões imidazólio e picolínio. Será igualmente conveniente completar estes estudos com medidas de solubilidade do CO₂ e condutividades dos eletrólitos mais promissores.

Finalmente, o trabalho realizado permitiu preparar uma instalação para o estudo de uma área de grande interesse sob o ponto de vista de benefícios ambientais que é o estudo do processo de foto-eletroredução do CO₂.

7. Bibliografia

1. *How industrialization and urbanization process impacts on CO2 emissions in China: evidence from nonparametric additive regression models.* **XU, Bin e LIN, Boqiang.** 2015, *Energy Economics*, Vol. 48, pp. 188-202.
2. *The energy–climate challenge: Recent trends in CO2 emissions from fuel combustion.* **QUADRELLI, Roberta e PETERSON, Sierra.** 11, 2007, *Energy policy*, Vol. 35, pp. 5938-5952.
3. *Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario.* **Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., Lacis, A., Oinas, V.** 18, 2000, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 97, pp. 9875-9880.
4. *Forecasting of CO2 emissions from fuel combustion using trend analysis.* **KÖNE, Aylin Çiğdem e BÜKE, Tayfun.** 9, 2010, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14, pp. 2906-2915.
5. **OLIVIER, Jos GI, PETERS, Jeroen AHW e JANSSENS-MAENHOUT.** *Trends in global CO2 emissions.* Netherlands : s.n., 2013 Report.
6. **KEELING, C. David.** Earth System Research Laboratory- Global Monitoring Division. [Online] Scripps Institution of Oceanography . [Citação: 15 de 2 de 2019.] <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html>.
7. *Post-combustion CO2 capture using solid sorbents: a review.* **Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K., Sarkar, P., Gupta, R.** 4, s.l. : *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, pp. 1438-1463. 1438-1463.
8. *Can we control the carbon dioxide in the atmosphere.* **DYSON, Freeman J.** 1977, *Energy(UK)*, Vol. 2, pp. 287-291.
9. *CO2 capture and storage: closing the knowing–doing gap.* **STEENEVELDT, R., BERGER, B. e TORP, T. A.** 9, 2006, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 84, pp. 739-763.
10. *Carbon dioxide capture and storage.* **BENSON, Sally M. e ORR, Franklin M.** 4, s.l. : *MRS bulletin*, 2008, *MRS bulletin*, Vol. 33, pp. 303-305.
11. *A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO2 capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies.* **Damen, K., van Troost, M., Faaij, A., Turkenburg, W.** 2, 2006, *Progress in energy and combustion science*, Vol. 32, pp. 215-246.
12. *Advances in CO2 capture technology—the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program.* **Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., Mcllvried, H., Srivastava, R. D.** 1, 2008, *International journal of greenhouse gas control*, Vol. 2, pp. 9-20.
13. *Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO2 capture.* **Kanniche, M., Gros-Bonnivard, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J. M., Bouallou, C.** 1, 2010, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 30, pp. 53-62.
14. *An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies.* **LEUNG, Dennis YC, CARAMANNA, Giorgio e MAROTO-VALER, M. Mercedes.** 2014, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 39. 426-443.
15. *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review.* **YANG, Hongqun.** 1, 2008, *Journal of environmental sciences*, Vol. 20, pp. 14-27.
16. *CO2 Capture for Fossil Fuel-Fired Power Plants.* **NOTZ, R. J.** 2, 2011, *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 34, pp. 163-172.

17. *Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage*. **RUBIN, Edward S., CHEN, Chao e RAO, Anand B.** 9, 2007, *Energy policy*, Vol. 35, pp. 4444-4454.
18. *Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals—The role of nanomaterials and the commercialization*. **GANESH, Ibram.** 2016, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 59, pp. 1269-1297.
19. *CO₂ capture in ionic liquids: a review of solubilities and experimental methods*. **TORRALBA-CALLEJA, Elena, SKINNER, James e GUTIÉRREZ-TAUSTE, David.** 2013, *Journal of Chemistry*, Vol. 2013, pp. 1-16.
20. *Recovery of CO₂ from flue gases: commercial trends*. **CHAPEL, Dan G., MARIZ, Carl L. e ERNEST, John.** Saskatchewan Canada : s.n., 1999. Canadian society of chemical engineers annual meeting.
21. *CO₂ utilization: Developments in conversion processes*. **ALPER, Erdogan e ORHAN, Ozge Yuksel.** 1, 2017, *Petroleum*, Vol. 3, pp. 109-126.
22. *K₂CO₃-catalyzed direct synthesis of salicylic acid from phenol and supercritical CO₂*. **IJIMA, Takayuki e YAMAGUCHI, Tatsuaki.** 1, 2008, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 345, pp. 12-17.
23. *Imidazolium zinc tetrahalide-catalyzed coupling reaction of CO₂ and ethylene oxide or propylene oxide*. **KIM, Hoon Sik.** 1, 2003, *Journal of Catalysis*, Vol. 220, pp. 44-46.
24. *Cobalt-Based Complexes for the Copolymerization of Propylene Oxide and CO₂: Active and Selective Catalysts for Polycarbonate Synthesis*. **QIN, Zengquan.** 44, 2003, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 42, pp. 5484-5487.
25. *Life-cycle assessment of carbon dioxide capture and utilization: avoiding the pitfalls*. **VON DER ASSEN, Niklas, JUNG, Johannes e BARDOW, André.** 9, 2013, *Energy & Environmental Science*, Vol. 6, pp. 2721-2734.
26. *Beyond oil and gas: the methanol economy*. **OLAH, George A.** 18, 2005, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, pp. 2636-2639.
27. *The Circular Economy—A new sustainability paradigm?* **GEISSDOERFER, Martin.** 2017, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 143, pp. 757-768.
28. *Natural gas based hydrogen production with zero carbon dioxide emissions*. **LOPEZ, Jorge A. Pena e MANOUSIOUTHAKIS, Vasilios I.** 20, 2011, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 12853-12868.
29. *Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol*. **Studt, F., Sharafutdinov, I., Abild-Pedersen, F., Elkjær, C. F., Hummelshøj, J. S., Dahl, S., Nørskov, J. K.** 4, 2014, *Nature chemistry*, Vol. 6, p. 320.
30. *Electrochemical and surface studies of carbon dioxide reduction to methane and ethylene at copper electrodes in aqueous solutions*. **DEWULF, David W., JIN, Tuo e BARD, Allen J.** 6, 1989, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 136, pp. 1686-1691.
31. *The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: engineering and economic feasibility*. **Agarwal, A. S., Zhai, Y., Hill, D., & Sridhar, N.** 9, 2011, *ChemSusChem*, Vol. 4, pp. 1301-1310.
32. *Selective formation of formic acid, oxalic acid, and carbon monoxide by electrochemical reduction of carbon dioxide*. **IKEDA, Shoichiro, TAKAGI, Takehiko e ITO, Kaname.** 7, 1987, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 60, pp. 2517-2522.
33. *Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products*. **HU, Boxun, GUILD, Curtis e SUIB, Steven L.** 2013, *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 1, pp. 18-27.

34. *Photochemical reduction of CO₂ by graphitic carbon nitride polymers.* **LIN, Jinliang, PAN, Zhiming e WANG, Xinchen.** 3, 2013, CS Sustainable Chemistry & Engineering, Vol. 2, pp. 353-358.
35. *Electrochemical reduction of CO₂ to CH₃OH at copper oxide surfaces.* **LE, Minh, Ren, M., Zhang, Z., Sprunger, P. T., Kurtz.** 5, 2011, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 158, pp. 45-49.
36. *Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu/Cu₂O films: Product distribution and pH effects.* **DE BRITO, Juliana Ferreira, Araujo, A. R., Rajeshwar, K., Zaroni, M.** 2015, Chemical engineering journal, Vol. 264, pp. 302-309.
37. *Important roles of Fischer–Tropsch synfuels in the global energy future.* **TAKESHITA, Takayuki e YAMAJI, Kenji.** 8, 2008, Energy Policy, Vol. 36, pp. 2773-2784.
38. *Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook.* **Wilhelm, D. J., Simbeck, D. R., Karp, A. D., Dickenson, R. L.** 1-3, 2001, Fuel processing technology, Vol. 71, pp. 139-148.
39. *Efficient electrochemical CO₂ conversion powered by renewable energy.* **KAUFFMAN, Douglas, Thakkar, J., Siva, R., Matranga, C., Ohodnicki, R., Zeng, C., Jin, R.** 28, 2015, ACS applied materials & interfaces, Vol. 7, pp. 15626-15632.
40. **NEWMAN, John e THOMAS-ALYEA, Karen E.** *Electrochemical systems.* s.l. : John Wiley & Sons, 2012.
41. *Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities.* **Ma, Sichao, Paul JA Kenis.** 2, 2013, Current Opinion in Chemical Engineering, Vol. 2, pp. 191-199.
42. *Heterogeneous molecular systems for photocatalytic CO₂ reduction with water oxidation.* **LIU, Xiao, INAGAKI, Shinji e GONG, Jinlong.** 48, 2016, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 55, pp. 14924-14950.
43. *A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction.* **Lu, Qi, Rosen, J., Zhou, Y., Hutchings, G., Kimmel, Y., Chen, J., Jiao, F.** 2014, Nature communications, Vol. 5, pp. 32-42.
44. *Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂.* **KUMAR, Bhupendra, Llorente, M., Froehlich, J., Dang, T., Sathrum, A., Kubiak, C.** 2012, Annual review of physical chemistry, Vol. 63, pp. 541-569.
45. *Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction.* **WINDLE, Christopher D. e PERUTZ, Robin N.** 21-22, 2012, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 256, pp. 2562-2570.
46. **BOCKRIS, John O.'M. e REDDY, Amulya KN.** *Modern electrochemistry 2B: electrodics in chemistry, engineering, biology and environmental science.* s.l. : Springer Science & Business Media, 2000. Vol. 2.
47. *Electrochemical CO₂ reduction to formic acid at low overpotential and with high faradaic efficiency on carbon-supported bimetallic Pd–Pt nanoparticles.* **KORTLEVER, Ruud, Peters, I., Koper, S., Koper, M.** 7, 2015, Acs Catalysis, Vol. 5, pp. 3916-3923.
48. *Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis.* **VINCENT, Immanuel e BESSARABOV, Dmitri.** 2018, A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 81, pp. 1690-1704.
49. *Operation of a pressurized system for continuous reduction of CO₂.* **DUFEK, Eric J., Lister, T., Stone, S., McIlwain, M.** 514-517, 2012, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 9, p. 159.

50. *Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid.* **LU, Xu, Wang, H., Leung, M., Xuan, J.** 5, 2014, ChemElectroChem, Vol. 1, pp. 836-849.
51. *Mechanistic insights into the electrochemical reduction of CO₂ to CO on nanostructured Ag surfaces.* **ROSEN, Jonathan, Hutchings, G., Lu, Q., Rivera, S., Zhou, Y., Vlachos, D., Jiao, F.** 7, 2015, Acs Catalysis, Vol. 5, pp. 4293-4299.
52. *Efficient high rate carbon dioxide reduction to methane and ethylene at in situ electrodeposited copper electrode.* **COOK, Ronald L., MACDUFF, Robert C. e SAMMELLS, Anthony F.** 1987, Journal of Electrochemical Society.
53. *Activity descriptors for CO₂ electroreduction to methane on transition-metal catalysts.* **PETERSON, Andrew A. e NØRSKOV, Jens K.** 2, 2012, The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 3, pp. 251-258.
54. *Design of an electrochemical cell making syngas (CO+ H₂) from CO₂ and H₂O reduction at room temperature.* **DELACOURT, Charles, Ridgway, P., Kerr, J., Newman, J.** 1, 2008, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 155, pp. 42-49.
55. *Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide.* **KORTLEVER, Ruud, hen, J., Schouten, K., Calle-Vallejo, F., Koper, M.** 20, 2015, he journal of physical chemistry letters, Vol. 6, pp. 4073-4082.
56. *Electrochemical CO₂ reduction: recent advances and current trends.* **JONES, John-Paul, PRAKASH, GK Surya e OLAH, George A.** 10, 2014, Israel Journal of Chemistry, Vol. 54, pp. 1451-1466.
57. *Selectivity of CO₂ reduction on copper electrodes: the role of the kinetics of elementary steps.* **NIE, Xiaowa, Esopi, M., Janik, M. , Asthagiri, A.** 9, 2013, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 52, pp. 2459-2462.
58. *Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media.* **HORI, Yoshio, Wakebe, H., Tsukamoto, T., & Koga, O.** 11-12, 1994, Electrochimica Acta, Vol. 39, pp. 1833-1839.
59. *Product selectivity affected by cationic species in electrochemical reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode.* **MURATA, Akira e HORI, Yoshio.** 1, 1991, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 64, pp. 123-127.
60. *Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution.* **HORI, Yoshio, MURATA, Akira e TAKAHASHI, Ryutaro.** 8, 1989, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, Vol. 85, pp. 2309-2326.
61. *Electrochemical reduction of carbon dioxide I. Effects of the electrolyte on the selectivity and activity with Sn electrode.* **WU, Jingjie, Risalvato, F., Ke, F., Pellechia, P., Zhou, X.** 7, 2012, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 159, pp. 353-359.
62. *Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities.* **Ma, Sichao, and Paul JA Kenis.** 2, 2013, Current Opinion in Chemical Engineering, Vol. 2, pp. 191-199.
63. *Effects of electrolyte, catalyst, and membrane composition and operating conditions on the performance of solar-driven electrochemical reduction of carbon dioxide.* **SINGH, Meenesh R., CLARK, Ezra L. e BELL, Alexis T.** 18924-18936, 2015, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 29, p. 17.
64. *Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K.* **WEISENBERGER, S. e SCHUMPE, dan A.** 1, 1996, AIChE Journal, Vol. 42, pp. 298-300.

65. *Switching the reaction course of electrochemical CO₂ reduction with ionic liquids.* **SUN, Liyuan, G., Kamat, P., Brennecke, J.** 21, 2014, *Langmuir*, Vol. 30, pp. 6302-6308.
66. **WASSERSCHIED, Peter e WELTON, Thomas (ed.).** *Ionic liquids in synthesis.* s.l. : John Wiley & Sons, 2008.
67. *Ionic liquids--solvents of the future?* **ROGERS, Robin D. e SEDDON, Kenneth R.** 5646, 2003, *Science*, Vol. 302, pp. 792-793.
68. *Chemistry: Volatile times for ionic liquids.* **ASSERSCHIED, Peter.** 7078, 2006, *Nature*, Vol. 439, p. 797.
69. *Catalytic electrochemical reduction of CO₂ in ionic liquid EMIMBF₃Cl.* **SNUFFIN, Laura L., WHALEY, Louis W. e YU, Lei.** 9, 2011, *Journal of the electrochemical Society*, Vol. 158, pp. 155-158.
70. *Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: viscosity and density relationships in ionic liquids.* **HARRIS, Kenneth R., KANAKUBO, Mitsuhiro e WOOLF, Lawrence A.** 6, 2007, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 52, pp. 2425-2430.
71. *Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids.* **MULDOON, Mark, Aki, S., Anderson, J., Dixon, J., Brennecke, J.** 30, 2007, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 111, pp. 9001-9009.
72. *Ionic liquids for CO₂ capture—development and progress.* **HASIB-UR-RAHMAN, M., SIAJ, M. e LARACHI, F.** 4, 2010, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 49, pp. 313-322.
73. *Unusual voltammetry of the reduction of O₂ in [C₄dmim][N (Tf) ₂] reveals a strong interaction of O₂^{•-} with the [C₄dmim]⁺ cation.* **BARNES, Alexander S., Rogers, E., Streeter, I., Wildgoose, G., Compton, R.** 35, 2008, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 13709-13715.
74. *Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials.* **ROSEN, Brian A., Salehi-Khojin, A., Thorson, M., Zhu, W., Whipple, D., Kenis, P., Masel, R.** 6056, 2011, *Science*, Vol. 334, pp. 643-644.
75. *Solubility of CO₂ in imidazolium-based tetrafluoroborate ionic liquids.* **CHEN, Yuhuan, Zhang, S., Yuan, X., Zhang, Y., Zhang, X., Dai, W., Mori, R.** 1, 2006, *Thermochimica Acta*, Vol. 441, pp. 42-44.
76. *Anion effects on gas solubility in ionic liquids.* **ANTHONY, Jennifer L., Anderson, J., Maginn, E., Brennecke, J.** 13, 2005, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, pp. 6366-6374.
77. *Electrochemical reduction of supercritical carbon dioxide in ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.* **ZHAO, Guoying, Jiang, T., Han, B., Li, Z., Zhang, J., Wu, W.** 1-3, 2004, *The Journal of supercritical fluids*, Vol. 32, pp. 287-291.
78. *Syngas production by electrochemical CO₂ reduction in an ionic liquid based-electrolyte.* **Pardal, Tiago, et al.** s.l. : *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, Elsevier, Vol. 18, pp. 62-72. pp.62-72.
79. *Electrochemical membrane reactors for the utilisation of carbon dioxide.* **MERINO-GARCIA, Ivan.** 2016, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 305, pp. 104-120.
80. *Electrochemical membrane reactor for the reduction of carbondioxide to formate.* **Subramanian, K., Asokan, K.** 2, 2007, *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 37, pp. 255-260.

81. *A novel photo-electrochemical approach for the chemical recycling of carbon dioxide to fuels.* **AMPELLI, Claudio, Passalacqua, R., Genovese, C., Perathoner, S. Centi, G.** 2011, CHEMICAL ENGINEERING, Vol. 25.
82. *An approach to ideal semiconductor electrodes for efficient photoelectrochemical reduction of carbon dioxide by modification with small metal particles.* **HINOGAMI, R., Nakamura, Y., Yae, S., Nakato, Y.** 6, 1998, The Journal of Physical Chemistry B,, Vol. 102, pp. 974-980.
83. *A versatile photoanode-driven photoelectrochemical system for conversion of CO₂ to fuels with high faradaic efficiencies at low bias potentials.* **MAGESH, Ganesan, Kim, E. S., Kang, H., Banu, M., Kim, J., Kim, J., Lee, J.** 7, 2014, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 2, pp. 2044-2049.
84. *Recent progress on advanced design for photoelectrochemical reduction of CO₂ to fuels.* **ZHANG, Ning, Long, R., Gao, C., Xiong, Y.** 2018, Science China Materials, pp. 1-35.
85. *Synthesis of chemicals using solar energy with stable photoelectrochemically active heterostructures.* **MUBEEN, Syed.** 5, 2013, Nano letters, Vol. 13, pp. 2110-2115.
86. *Photoelectrochemical reactors for CO₂ utilization.* **CASTRO, Sergio, ALBO, Jonathan e IRABIEN, Angel.** 12, s.l. : Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Vol. 6, pp. 15877-15894. 5877-15894.
87. *Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion.* **SIVULA, Kevin e VAN DE KROL, Roel.** 2, 2016, Nature Reviews Materials, Vol. 1, p. 15010.
88. *Solar CO₂ reduction using H₂O by a semiconductor/metal-complex hybrid photocatalyst: enhanced efficiency and demonstration of a wireless system using SrTiO₃ photoanodes.* **ARAI, Takeo.** 4, 2013, Energy & Environmental Science, Vol. 6, pp. 1274-1282.
89. *Conversion of carbon dioxide to methanol using solar energy-a brief review.* **GANESH, Ibram.** 10, 2011, Materials Sciences and Applications, Vol. 2, p. 1407.
90. *Photoelectrochemical carbon dioxide reduction using a nanoporous Ag cathode.* **ZHANG, Yan, Luc, W., Hutchings, G., Jiao, F.** 37, 2016, ACS applied materials & interfaces, Vol. 8, pp. 24652-24658.
91. *Stable aqueous photoelectrochemical CO₂ reduction by a Cu₂O dark cathode with improved selectivity for carbonaceous products.* **Chang, X., Wang, T., Zhang, P., Wei, Y., Zhao, J., Gong, J.** 31, s.l. : Angewandte Chemie International Edition, 2016, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 55, pp. 8840-8845. 8840-8845.
92. *Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ into chemicals using Pt-modified reduced graphene oxide combined with Pt-modified TiO₂ nanotubes.* **CHENG, Jun, Zhang, M., Zhou, J., Cen, K.** 12, 2014, Environmental science & technology, Vol. 48, pp. 7076-7084.
93. *Solar-driven reduction of 1 atm of CO₂ to formate at 10% energy-conversion efficiency by use of a TiO₂-protected III–V tandem photoanode in conjunction with a bipolar membrane and a Pd/C cathode.* **ZHOU, Xinghao, Liu, R., Sun, K., Chen, Y., Verlage, E., Francis, S., Xiang, C.** 4, 2016, ACS Energy Letters, Vol. 1, pp. 764-770.
94. *A prototype reactor for highly selective solar-driven CO₂ reduction to synthesis gas using nanosized earth-abundant catalysts and silicon photovoltaics.* **Urbain, F., Tang, P., Carretero, N. M., Andreu, T., Gerling, L. G., Voz, C., Morante, J. R.** 10, 2017, Energy & Environmental Science, Vol. 10, pp. 2256-2266.
95. *Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide.* **COSTENTIN, Cyrille, ROBERT, Marc e SAVÉANT, Jean-Michel.** 6, 2013, Chemical Society Reviews, Vol. 42, pp. 2423-2436.

96. *Switching the reaction course of electrochemical CO₂ reduction with ionic liquids.* **SUN, Liyuan, Ramesha, G., Kamat, P., Brennecke, J.** 21, 2014, *Langmuir*, Vol. 30, pp. 6302-6308.
97. *Nanoporous copper incorporated platinum composites for electrocatalytic reduction of CO₂ in ionic liquid BMIMBF₄.* **FENG, Qiuju, Liu, S., Wang, X., Jin, G.** 12, 2012, *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 5005-5009.
98. *Voltammetry in room temperature ionic liquids: comparisons and contrasts with conventional electrochemical solvents.* **BARROSSE-ANTLE, L.** 2, 2010, *Chemistry—An Asian Journal*, Vol. 5, pp. 202-230.
99. *Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2, 6-(S)-dimethylocten-2-yl] imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids.* **SCHRÖDER, Uwe.** 12, 2000, *New Journal of Chemistry*, Vol. 24, pp. 1009-1015.
100. **Abbott, A. P., Dalrymple, I., Endres, F., MacFarlane, D. R.** *Why use Ionic Liquids for Electrodeposition?* 2018.
101. *Insights into the electrocatalytic reduction of CO₂ on metallic silver surfaces.* **Hatsukade, T., Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N., Jaramillo, T. F.** 27, 2014, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 16, pp. 13814-13819.
102. *Efficient Electrochemical Production of Syngas from CO₂ and H₂O by using a Nanostructured Ag/g-C₃N₄ Catalyst.* **Sastre, F., Muñoz-Batista, M. J., Kubacka, A., Fernández-García, M., Smith, W. A., Kapteijn, F., Gascon, J.** 9, 2016, *ChemElectroChem*, Vol. 3, pp. 1497-1502.
103. **L. Kramers and S.J.T. Hangx.** *Subsurface mineralisation.* [Online] CATO, Março de 2019. https://www.co2-cato.org/.../20090917_123325_4.1-11-06_thesis_wp4.1_leslie_kramer.pdf.
104. *Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂.* **Bailera, M., Lisbona, P., Romeo, L. M., Espatolero, S.** s.l. : Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 69, pp. 292-312.

Anexo I – Análises por Cromatografia Gasosa

Neste capítulo apresentam-se a título ilustrativo cromatogramas obtidos a partir das misturas de gases de calibração que foram utilizados para a quantificação das misturas gasosas obtidas nas eletrólises.

Exemplo 1

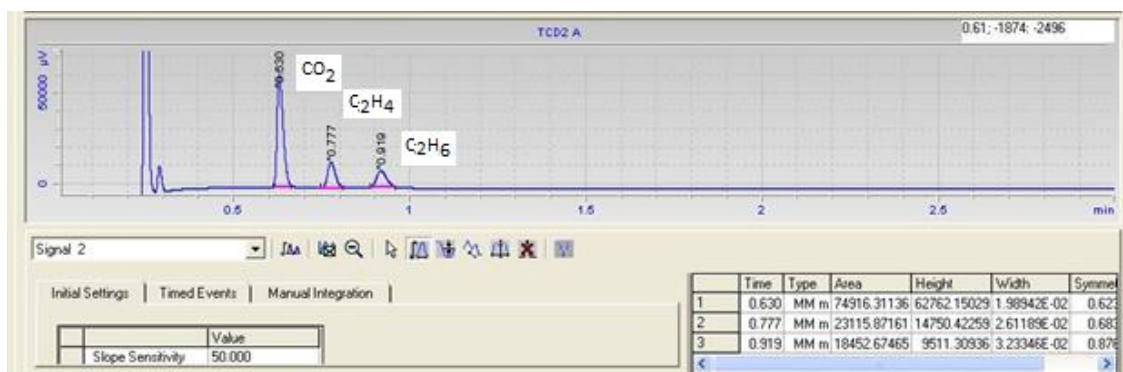


Figura I.1 - Cromatograma da mistura de calibração – analisada na coluna Plot U de 8 m.

Exemplo 2

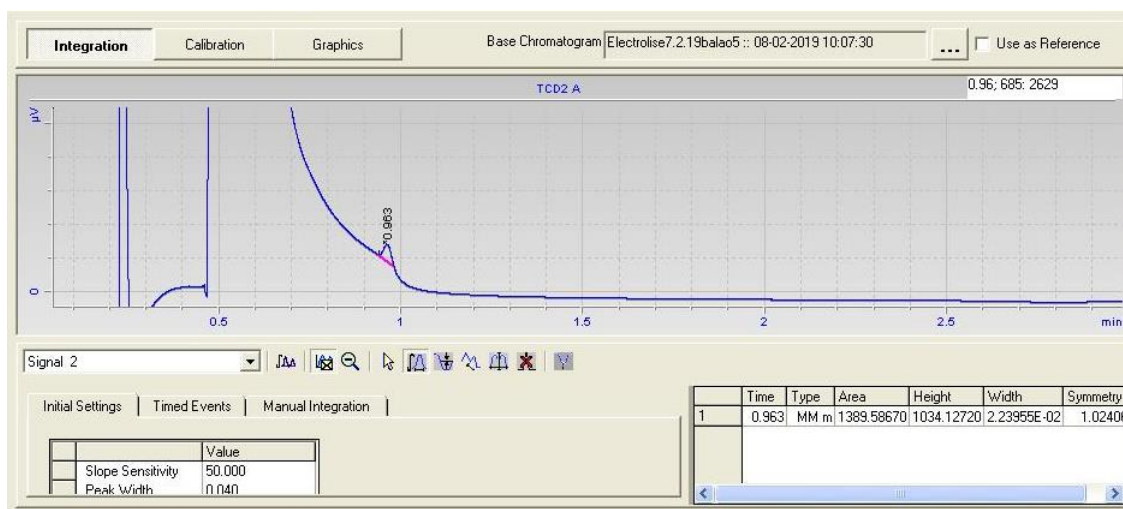


Figura I.2 - Cromatograma típico da mistura gasosa resultante das eletrólises analisada na coluna Plot U de 8 m mostrando o pico designado como etano na cauda do pico saturado de CO₂.

Exemplo 3

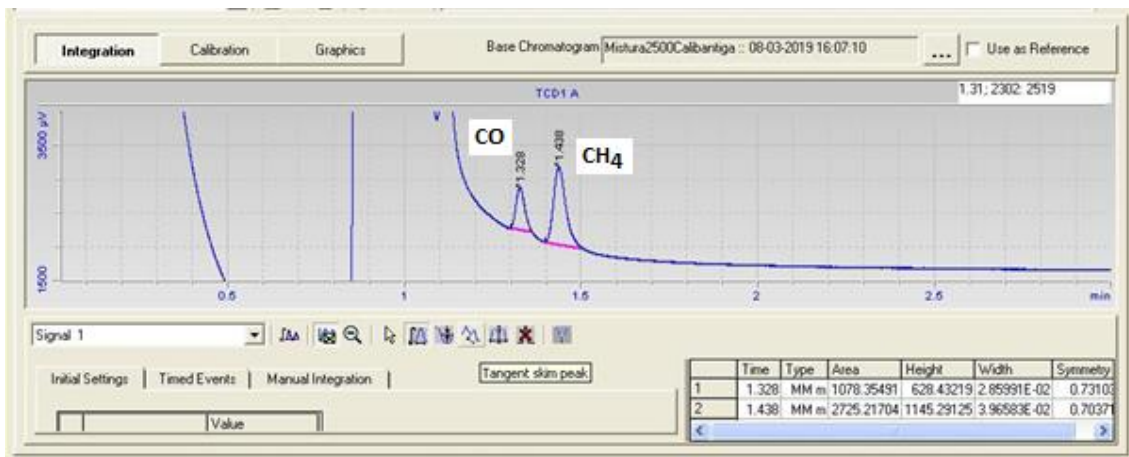


Figura 1.3 - Cromatograma da mistura de calibração-analisada na coluna Sieve 5A de 10mm column com um pré-coluna Plot U de 3m.

Exemplo 4

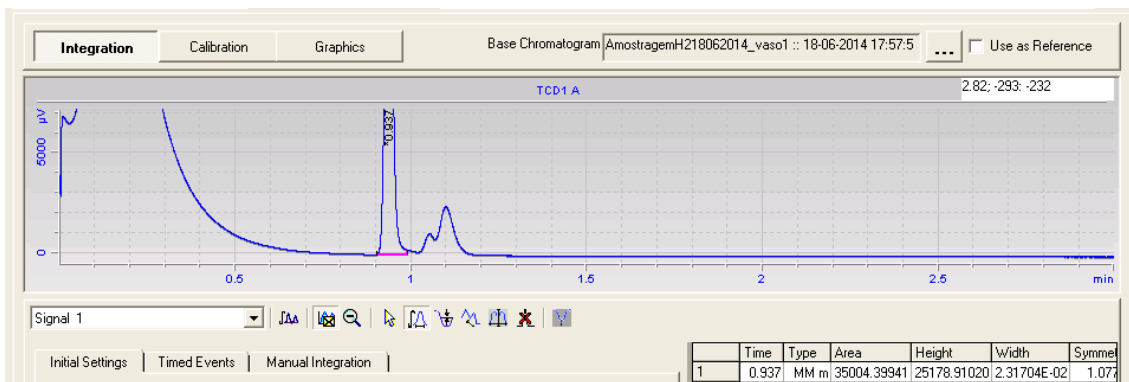



Figura 1.4 - Cromatograma da mistura de calibração do hidrogénio- analisada na coluna Sieve 5A de 10mm column com um pré-coluna Plot U de 3m.


Anexo II - Certificado de Análise da Mistura de Calibração

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN / CALIBRAÇÃO				
Número de Lote : 740990				
Tipo de mezcla / mistura : Crystal				
Pedido CTO Nº : 409594				
Límite de garantía / garantia : 02.01.2021				
Código de Producto / Produto				DR311314
Componentes	Conc. Solicitada (**)	Conc. Realizada (**)	Incert. % Relativa(*)	Metodo Prep.
ppm CH4	2500.00	2223.50 ±66.705	3	Ponderal
ppm CO	2500.00	2239.90 ±67.197	3	Ponderal
ppm CO2	2500.00	2456.30 ±73.689	3	Ponderal
ppm C2H4	2500.00	2304.80 ±69.144	3	Ponderal
ppm C2H6	2500.00	2454.71 ±73.641	3	Ponderal
% HE	Q.S.	Q.S.		Ponderal
Observaciones / Observações				
(**)				
Los valores de concentración se expresan como concentración molar (mol x mol ⁻¹), salvo indicación expresa				
Os valores de concentração são expressos como a concentração molar (mol x mol ⁻¹), salvo indicação em contrário				
(*)				
El cálculo de incertidumbre ha sido realizado para un intervalo de confianza al 95% (K=2)				
O cálculo de incerteza foi realizado para um intervalo de confiança de 95% (K=2)				

Figura II.1 – Certificado de calibração.

Anexo III - Certificado de Calibração do Hidrogénio





CERTIFICADO DE CALIBRACION/ CALIBRAÇÃO 679015


Conforme a Norma UNE-EN ISO 6141
Página 1/1

<i>Tipo de mezcla/Mistura</i>	Crystal			
<i>Código de producto/ Produto</i>	DR306557	<i>Pedido CTO N°</i>	383875	
<i>Número de botella/garrafa</i>	EF83XU6	<i>Número de lote</i>	679015	
<i>Tipo de botella/garrafa</i>	B10	<i>Estado físico a 15° C</i>	GAS	
<i>Presión/Pressão a 15° C</i>	151 Bar	<i>Racord/Grifo</i>	MHM	
<i>Límite de garantía</i>	36 MESES			
<i>Fecha de preparación/ Data de preparação</i>	22/04/2013			
<i>Ficha de Seguridad/Segurança</i>	MSDS067A003A-1			

COMPONENTE	CONCENTRACION CONCENTRAÇÃO SOLICITADA	CONCENTRACION/ CONCENTRAÇÃO REALIZADA	INCERTIDUMBRE /INCERTEZA ABSOLUTA (*)	INCERTIDUMBRE /INCERTEZA % RELATIVA (*)
% H2	6000,0	5975,7	119,50	2,00
% A	Q.S.	Q.S.		

(*) O cálculo de incerteza foi realizado para um intervalo de confiança de 95 % (K=2)
 (*) El calculo de incertidumbre ha sido realizado para un intervalo de confianza al 95% (K=2)

Temperatura de utilización/utilização - conservación/conservação: -10 y 50 °C
Límite de utilización /utilização: 10 % DE LA CARGA/DA CARGA

Visado/Visto:  Rodrigo Sagredo

*Observaciones/
Observações:*

AL AIR LIQUIDE ESPAÑA, S.A. - DOMICILIO SOCIAL: PASEO DE LA CASTELLANA, 35 - 28046 MADRID
 CAPITAL SOCIAL: 18.715.746,56 EUROS. - R.M. MADRID, TOMO 377, FOLIO 177, HOJA Nº 7398 - N.I.F.: A28-016814 N.L.V.A. (ES-A28 - 016814)

Figura II.2 – Certificado de calibração do H₂.

Anexo IV - Cromatogramas das Reações

Reação 1

Canal 1:

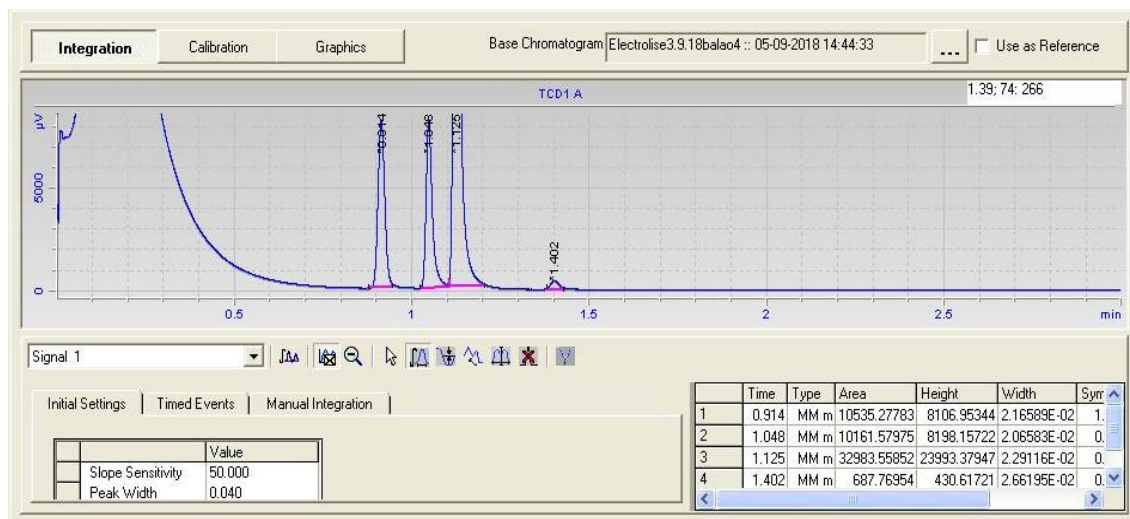


Figura III.1 - Canal 1 da cromatografia gasosa da reação 1.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.914 min) bem como o pico do CO (tr = 1.402 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

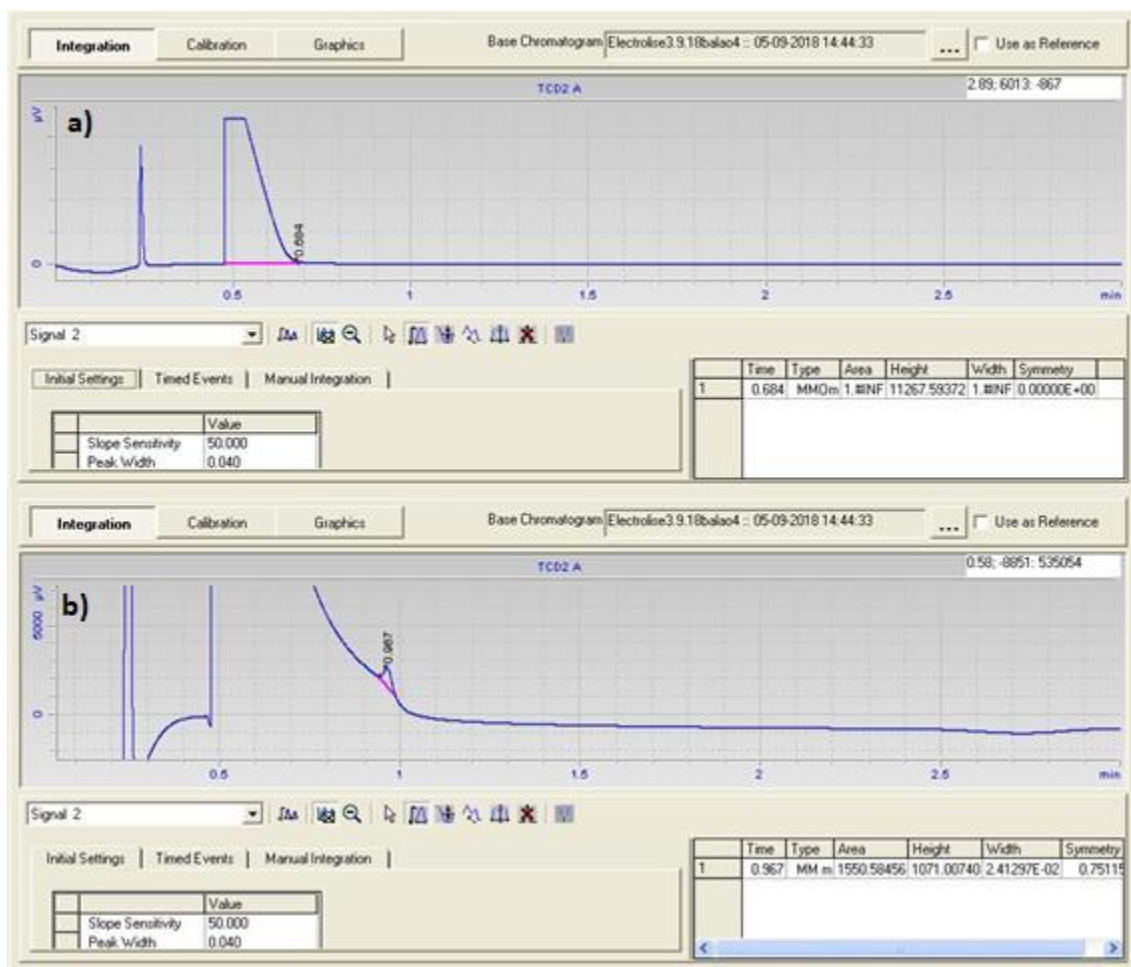


Figura III.2 - Canal 2 da cromatografia gasosa da reação 1 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,684$) e C_2H_6 ($t_r = 0,967$ min). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Reação 2

Canal 1:

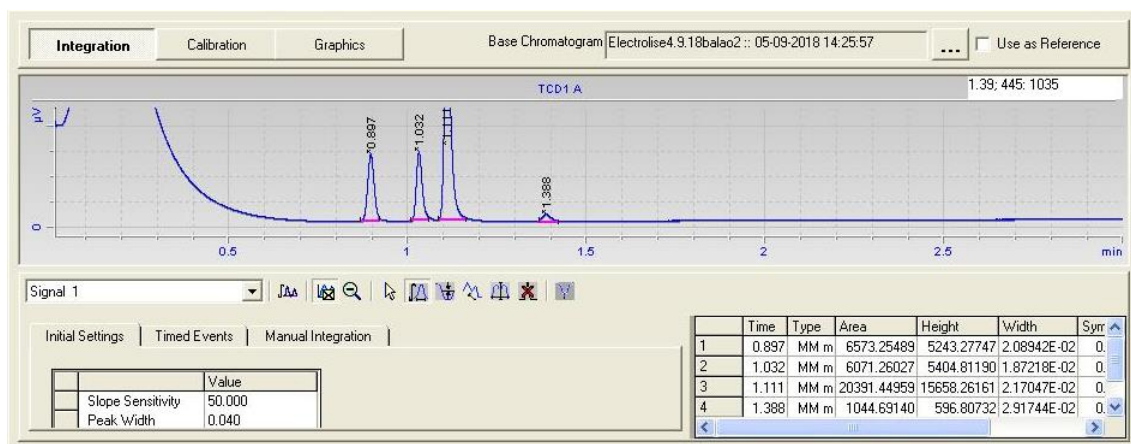


Figura III.3 - Canal 1 da cromatografia gasosa da reação 2.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.897\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.388\text{min}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

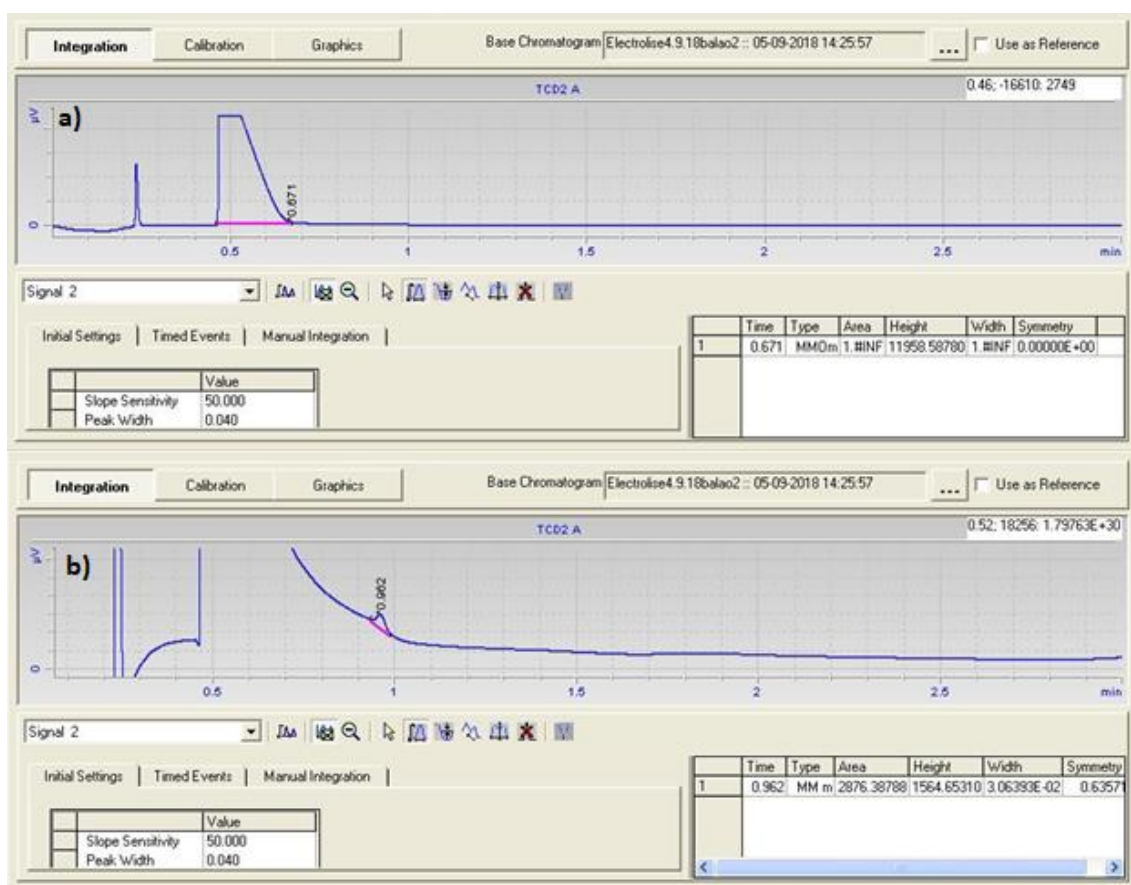


Figura III.4 - Canal 2 da cromatografia gasosa da reação 2 a) sem ampliação b) com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO₂ (tr=0,671) e C₂H₆ (tr = 0.967 min). As concentrações do C₂H₆ foram calculadas com base Área de calibração: C₂H₆=19782.47.

Reação 3 - Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

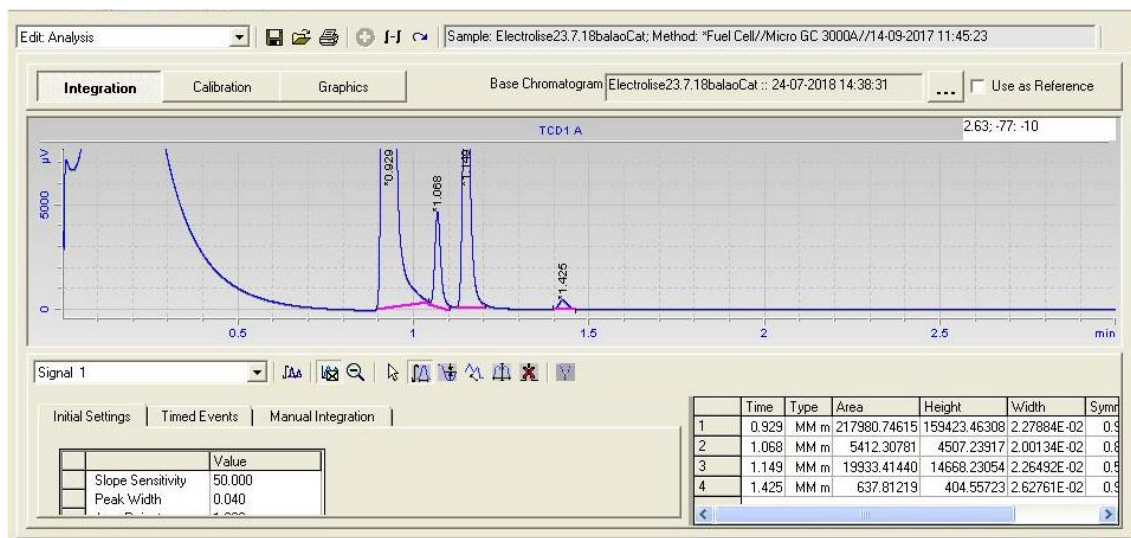


Figura III.5 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 3.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.912min) bem como o pico do CO (tr = 1.401 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

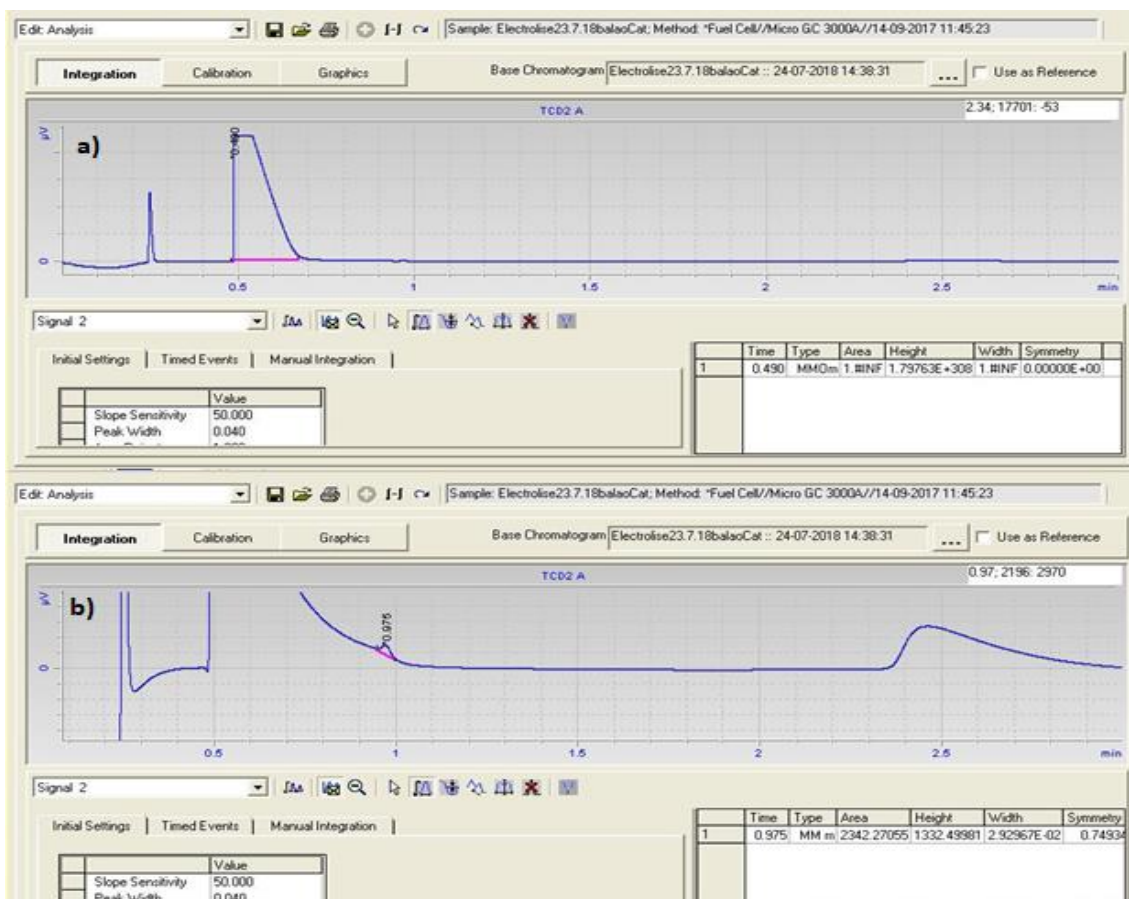


Figura III.6 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 3 a) sem ampliação b) com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,490$) e C_2H_6 ($t_r=0,975$ min). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

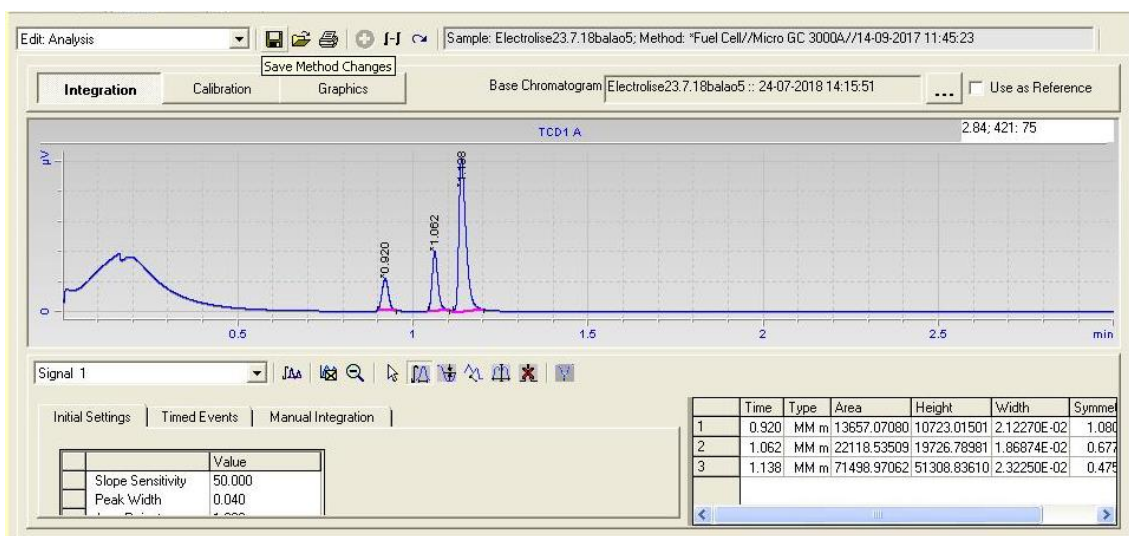


Figura III.7 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 3.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.931min) bem como o pico do CO (tr = 1.418 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

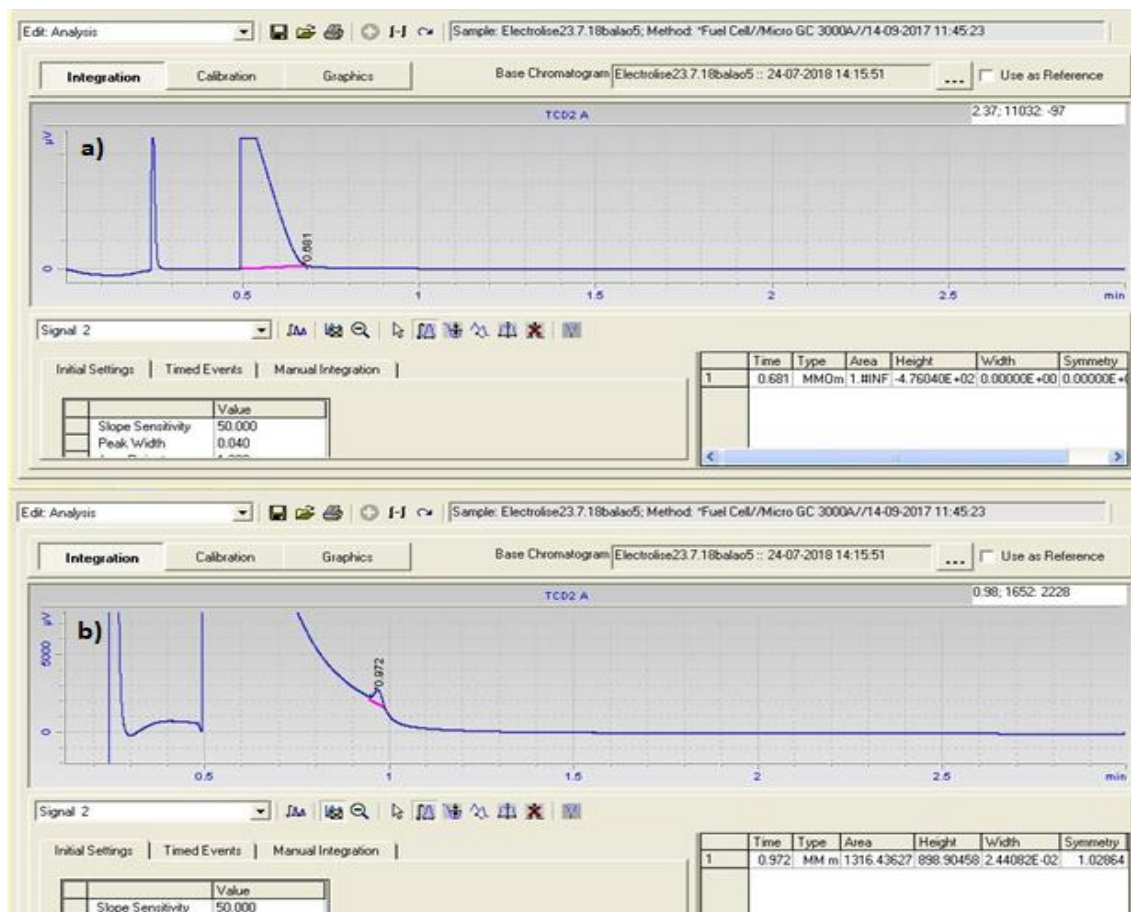


Figura III.8 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 3 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO₂ (tr=0,681) e C₂H₆ (tr=0,972). As concentrações do C₂H₆ foram calculadas com base Área de calibração: C₂H₆=19782.47.

Reação 4

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

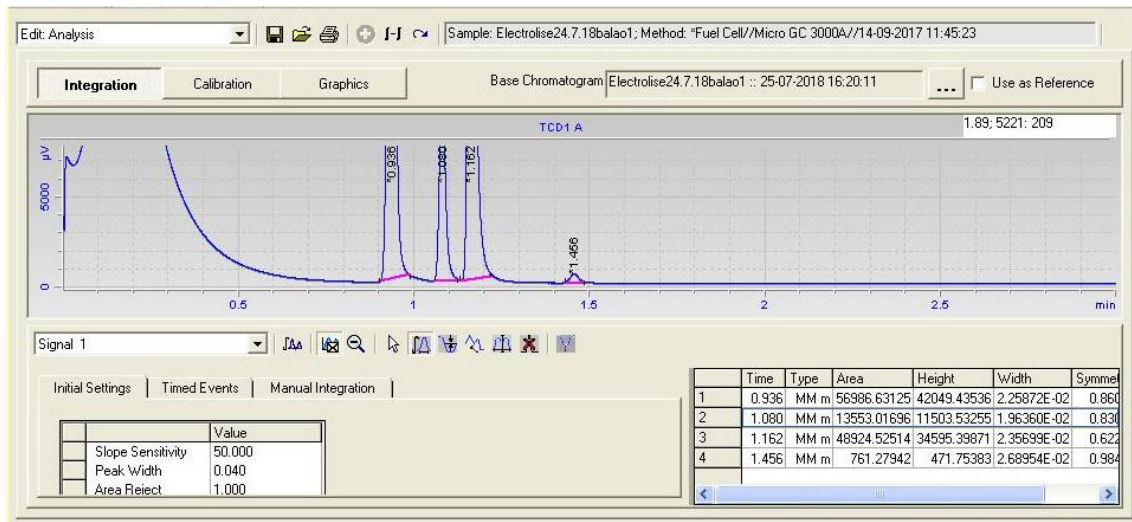


Figura III.9 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 4.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.912\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.401\text{min}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com as seguintes áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

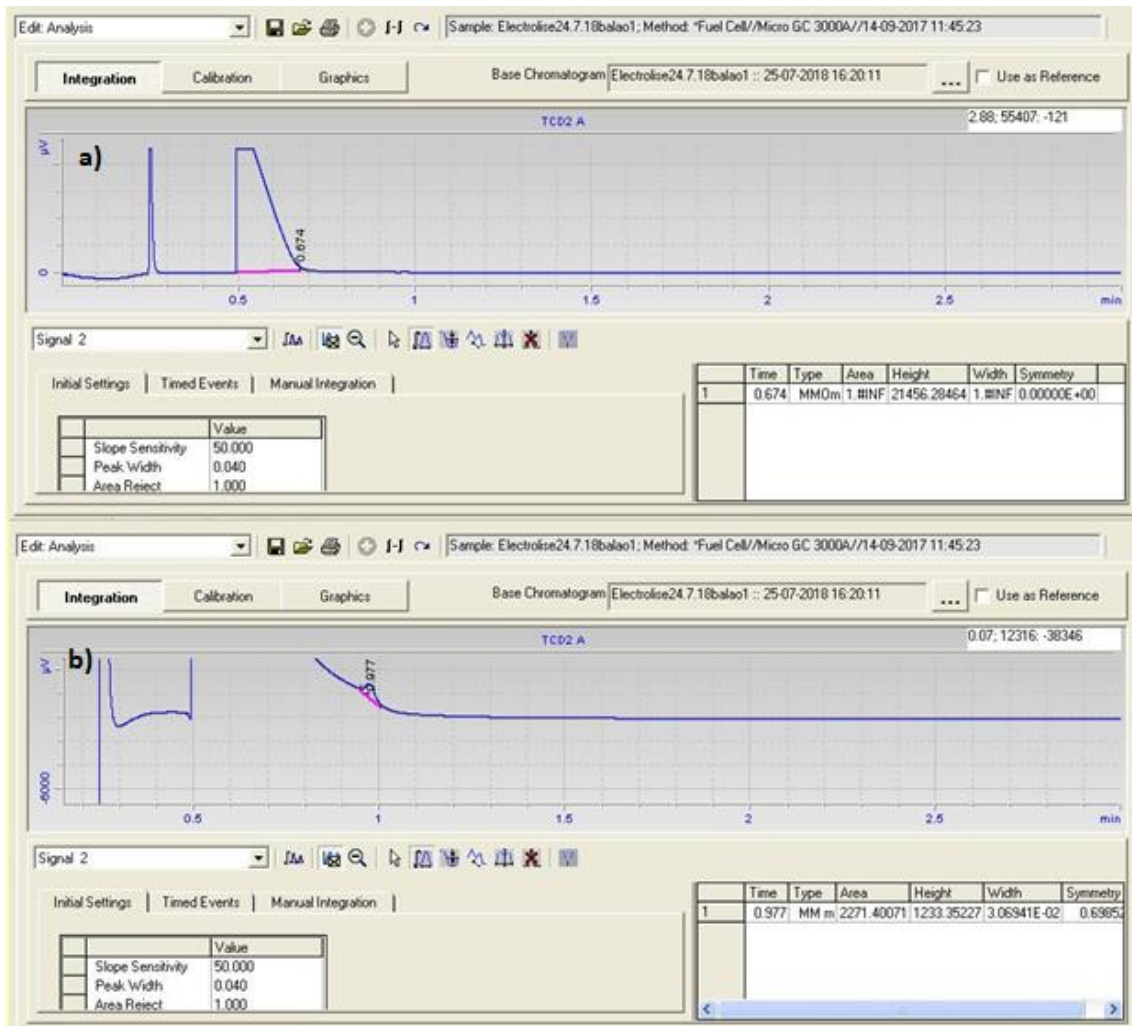


Figura III.10 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 4 a) sem ampliação b) com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,674$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,977$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

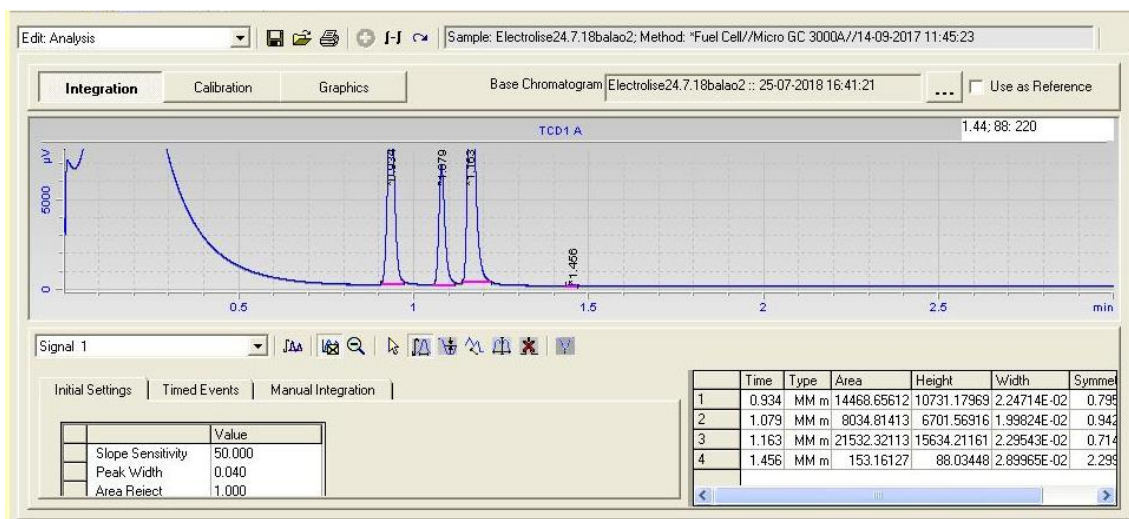


Figura III.11 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 4.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.931min) bem como o pico do CO (tr = 1.418 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

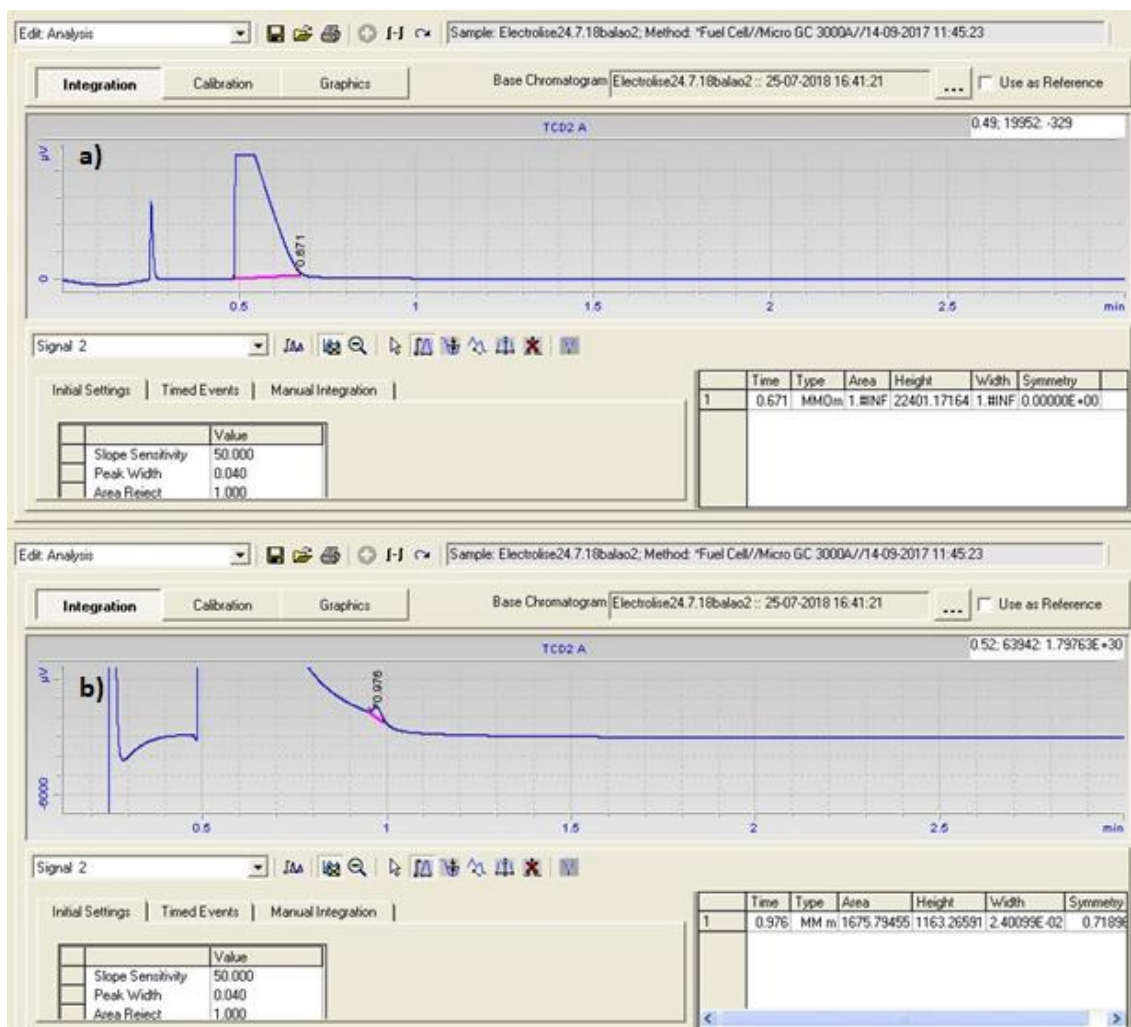


Figura III.12 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 4 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,671$) e C_2H_6 ($t_r=0,976$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Reação 5

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

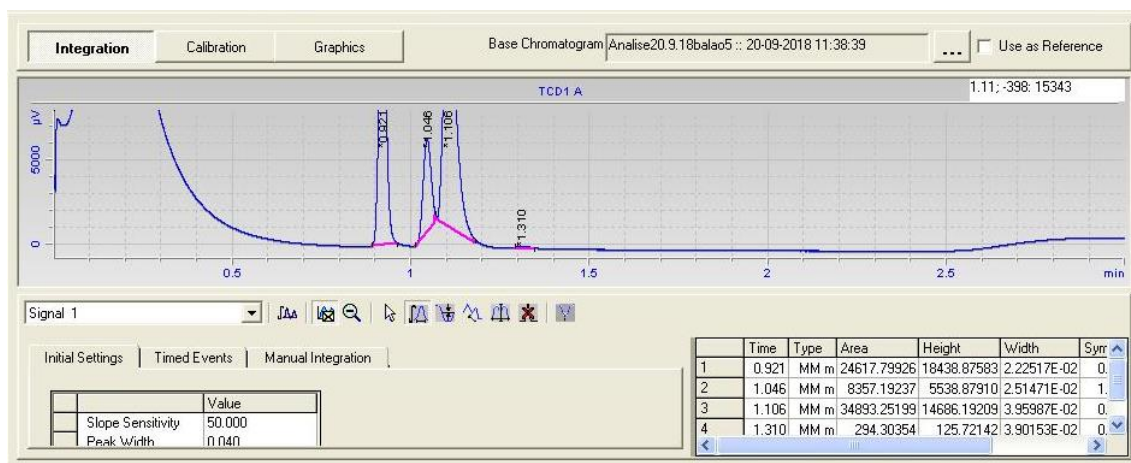


Figura III.13 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 5.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.927\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.469\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

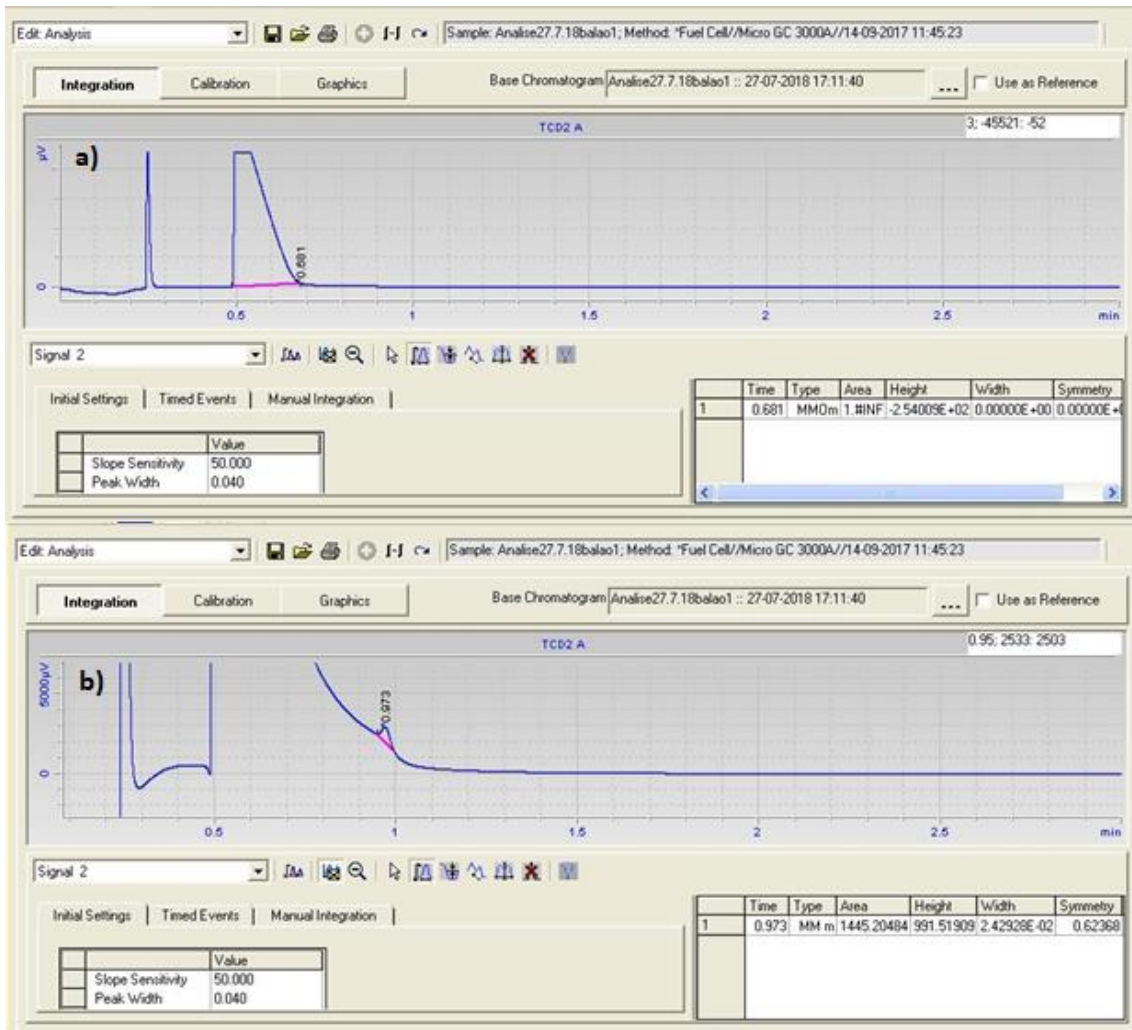


Figura III.14 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 5 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,681$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,973$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

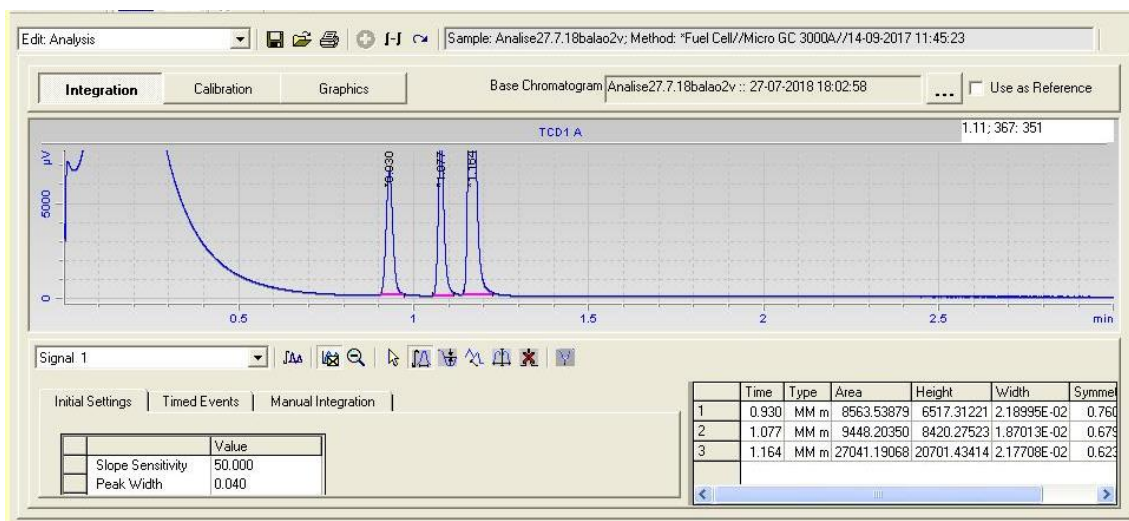


Figura III.15 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 5.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.927\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.469\text{CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

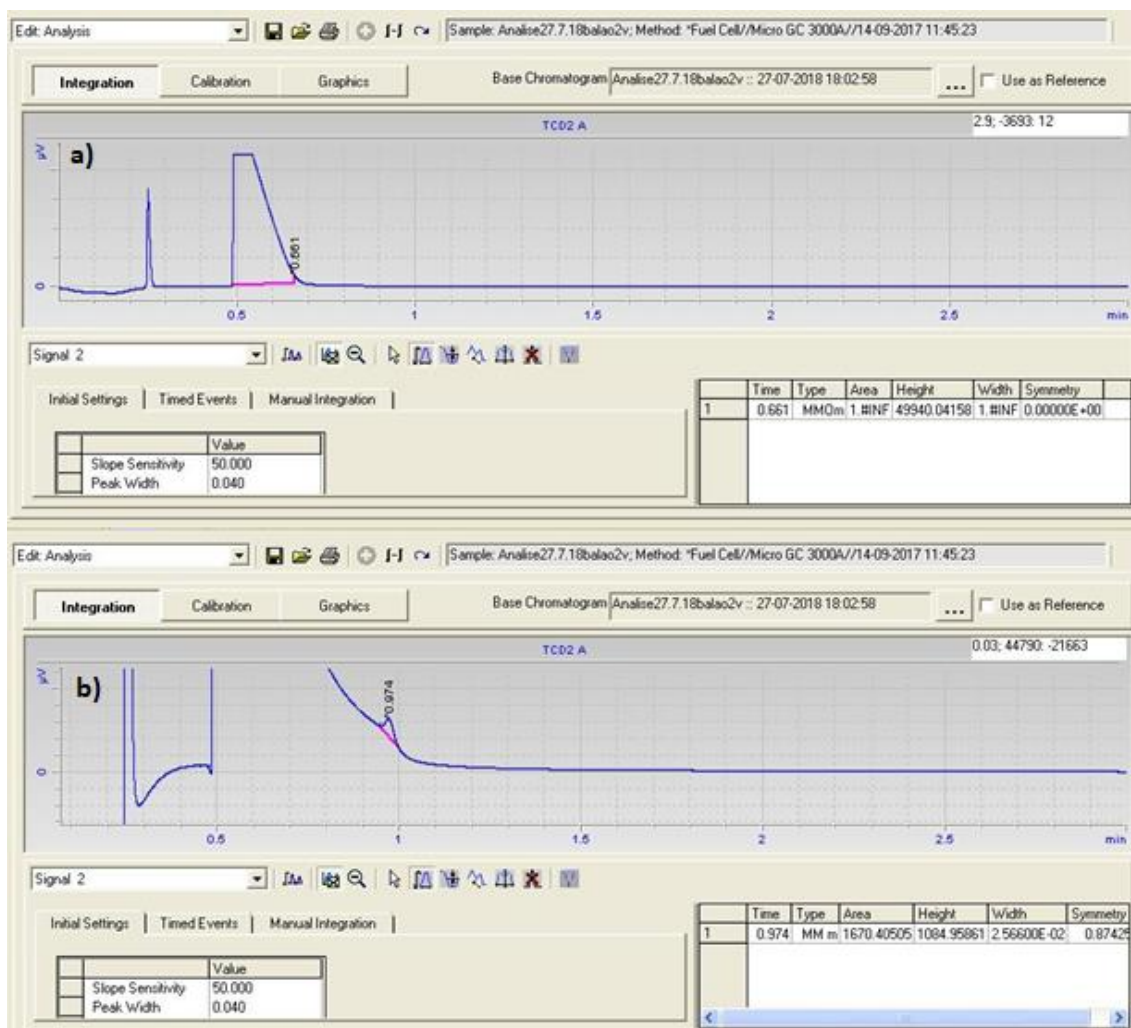


Figura III.16 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 5 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,661$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,974$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Reação 6

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

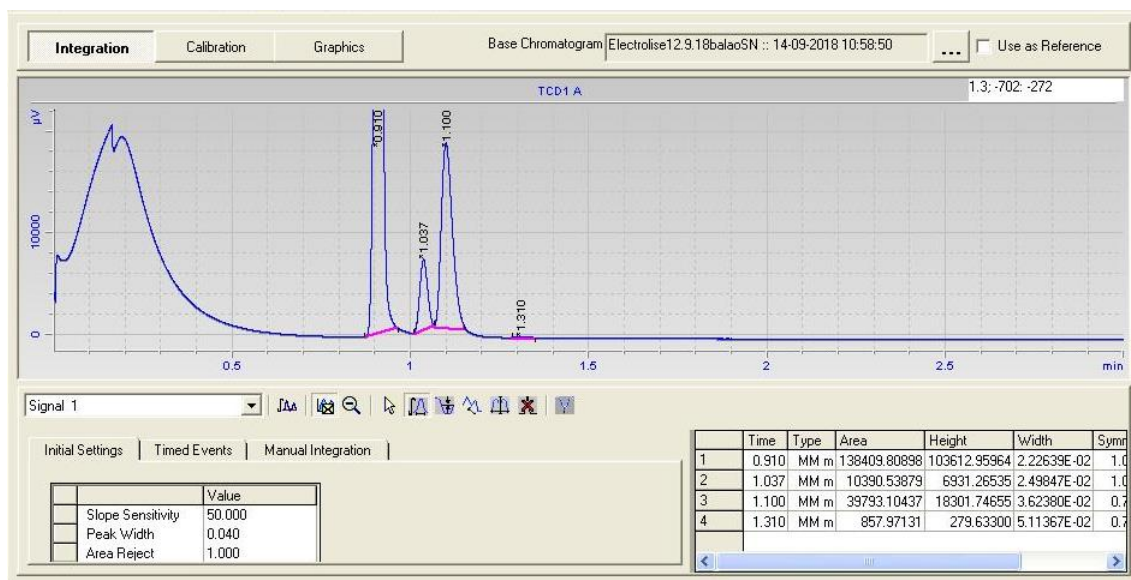


Figura III.17 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 6.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.910\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.313\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

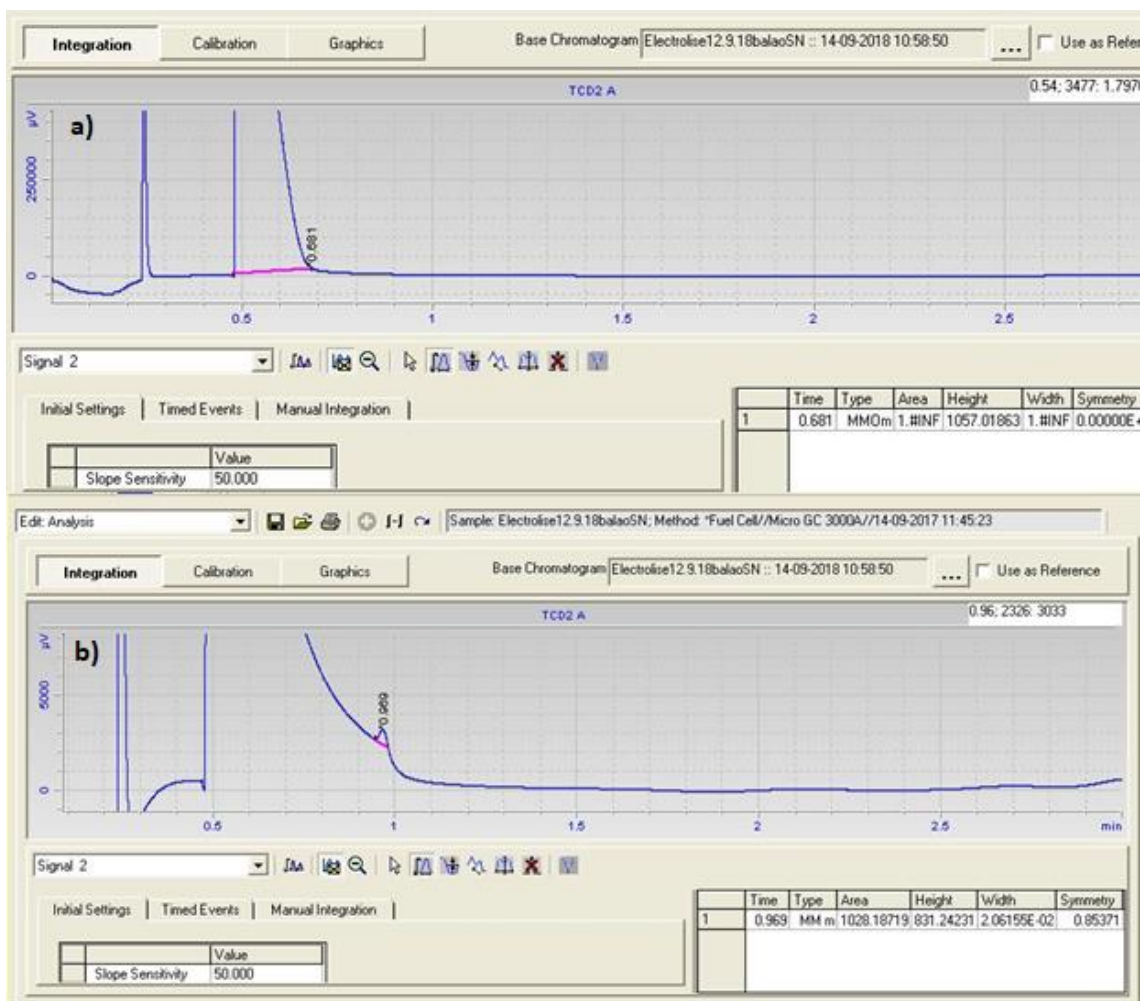


Figura III.18 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 6 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,681$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,969$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

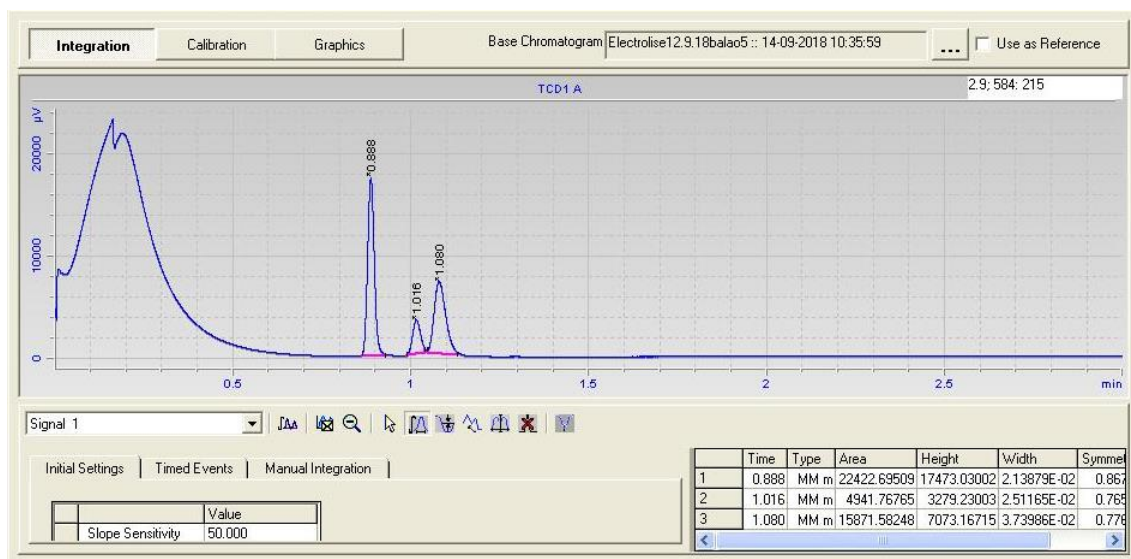


Figura III.19 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 6.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.888\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.297\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

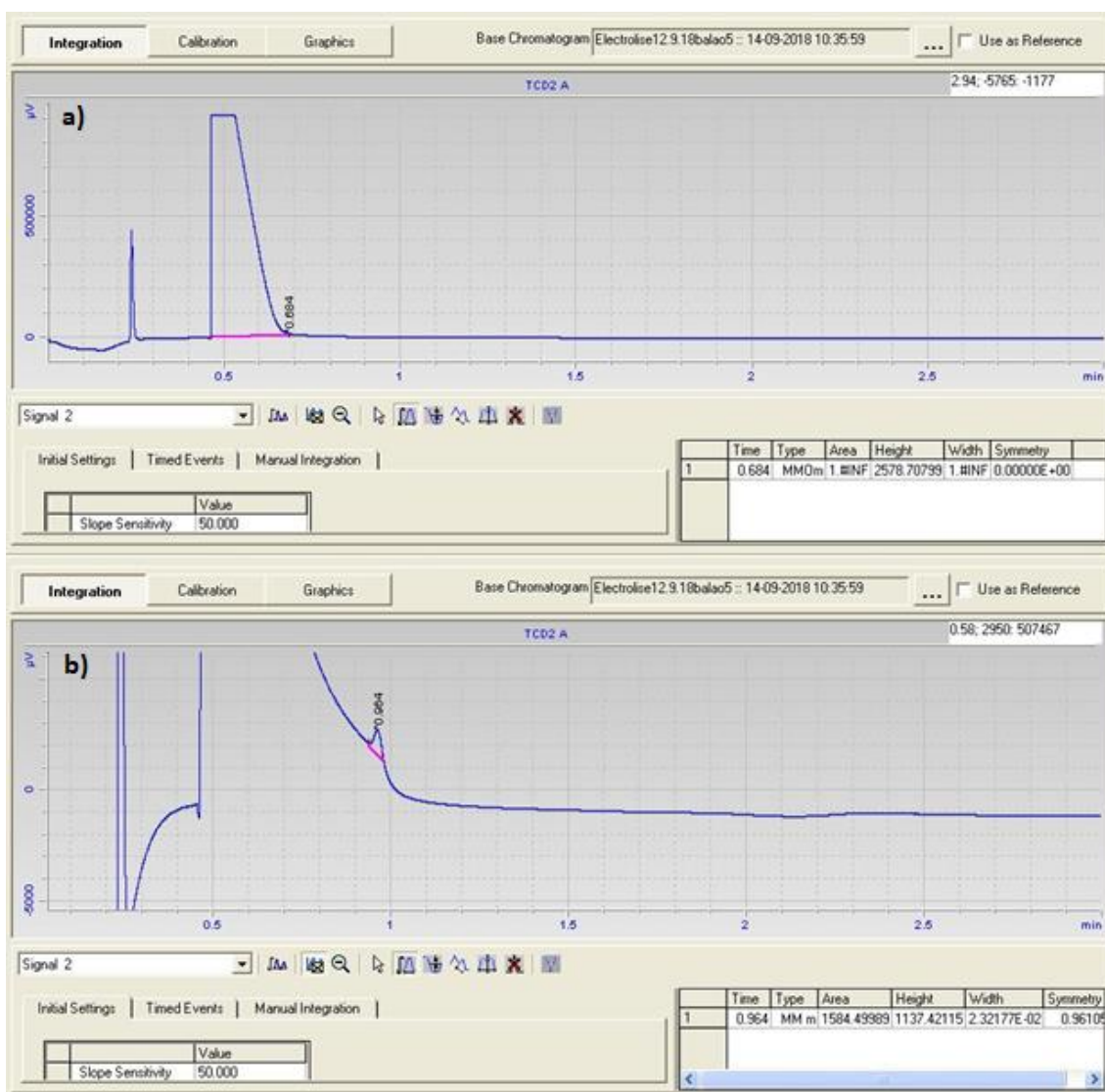


Figura III.20 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 6 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,684$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,964$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Reação 7

Recolha do compartimento cátodo:

Canal 1:

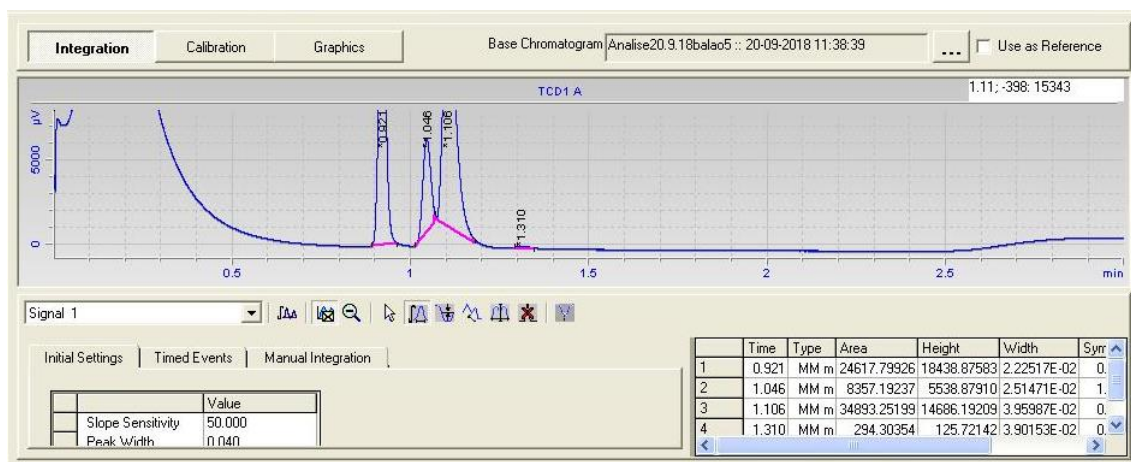


Figura III.21 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 7.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.921min) bem como o pico do CO (tr = 1.311 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

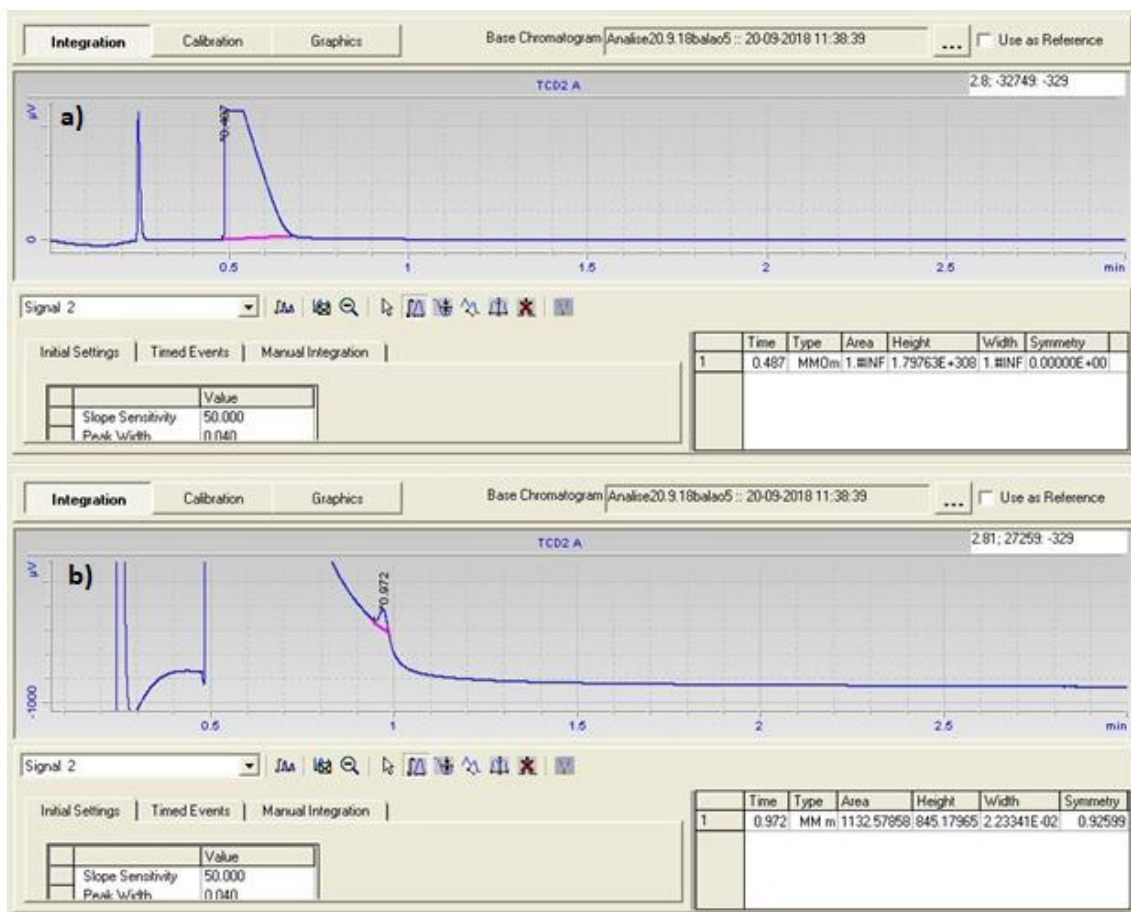


Figura III.22 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 7 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,487$) e C_2H_6 ($t_r=0,972$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

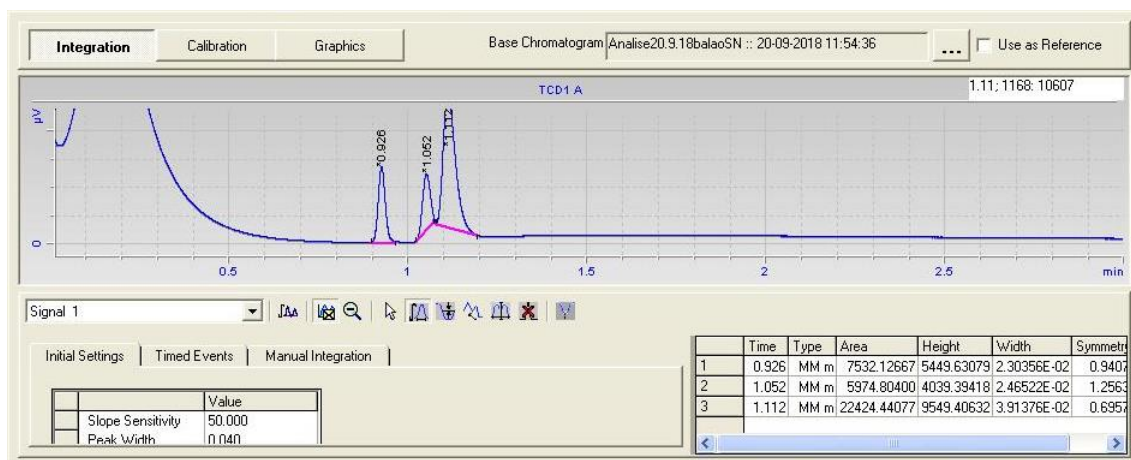


Figura III.23 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 7.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.926min), As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

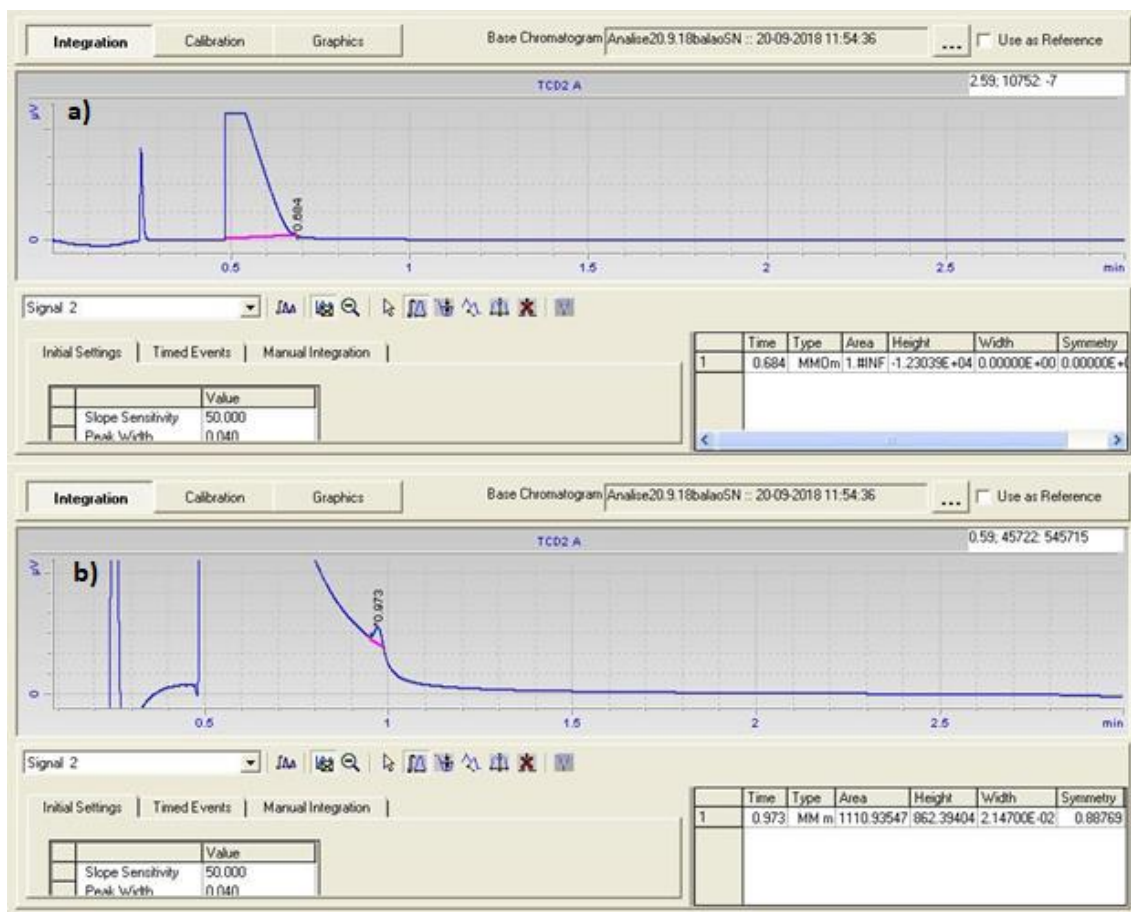


Figura III.24 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 7 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO₂ (tr=0,684) e C₂H₆ (tr=0,973). As concentrações do C₂H₆ foram calculadas com base Área de calibração: C₂H₆=19782.47.

Reação 8

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

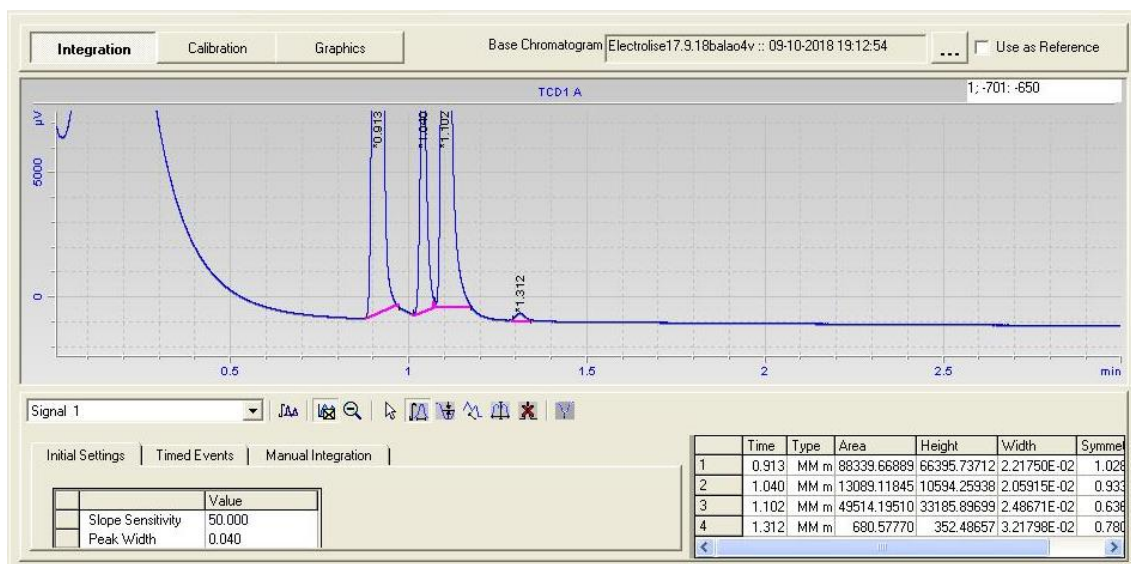


Figura III.25 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 8.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.895\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.295\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

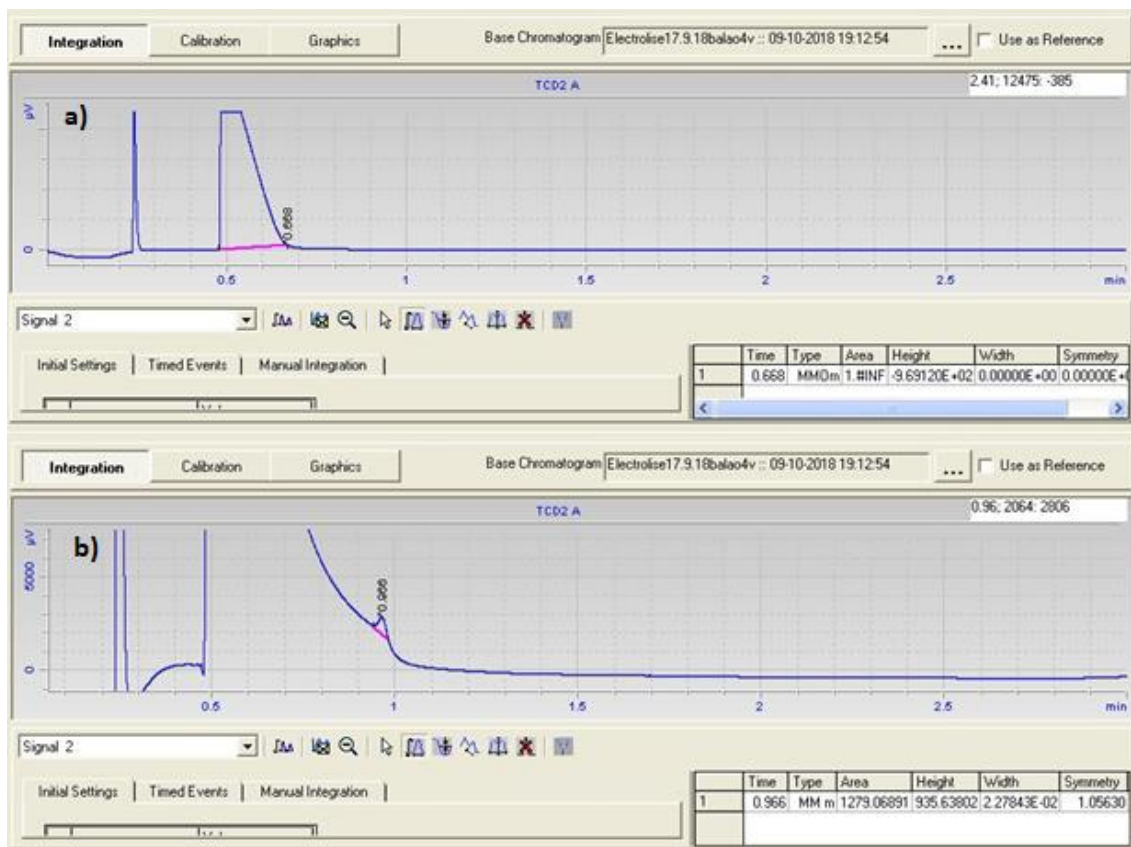


Figura III.26 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 8 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,668$) e C_2H_6 ($t_r=0,964$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

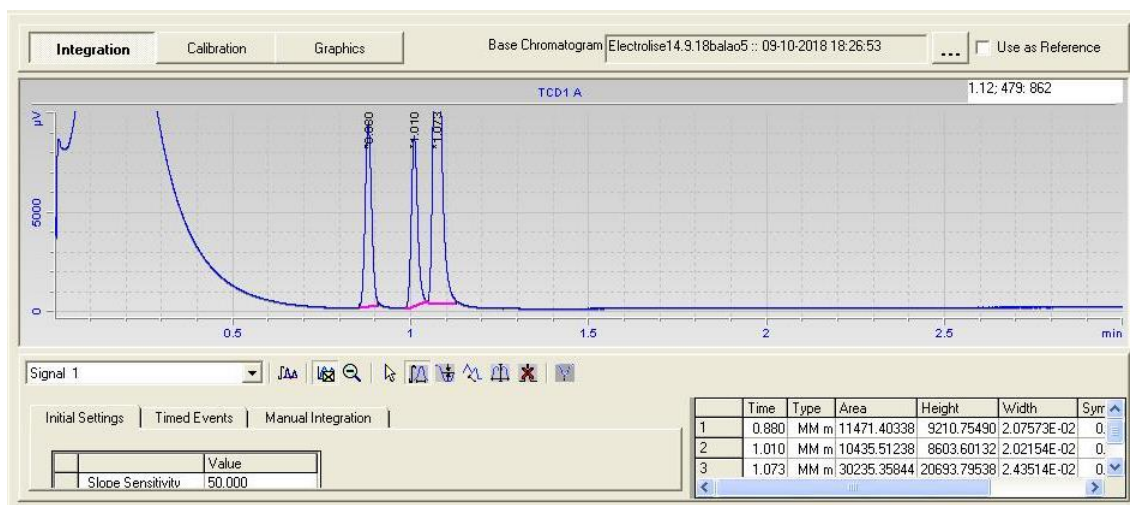


Figura III.27 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 8.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.881\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.280\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

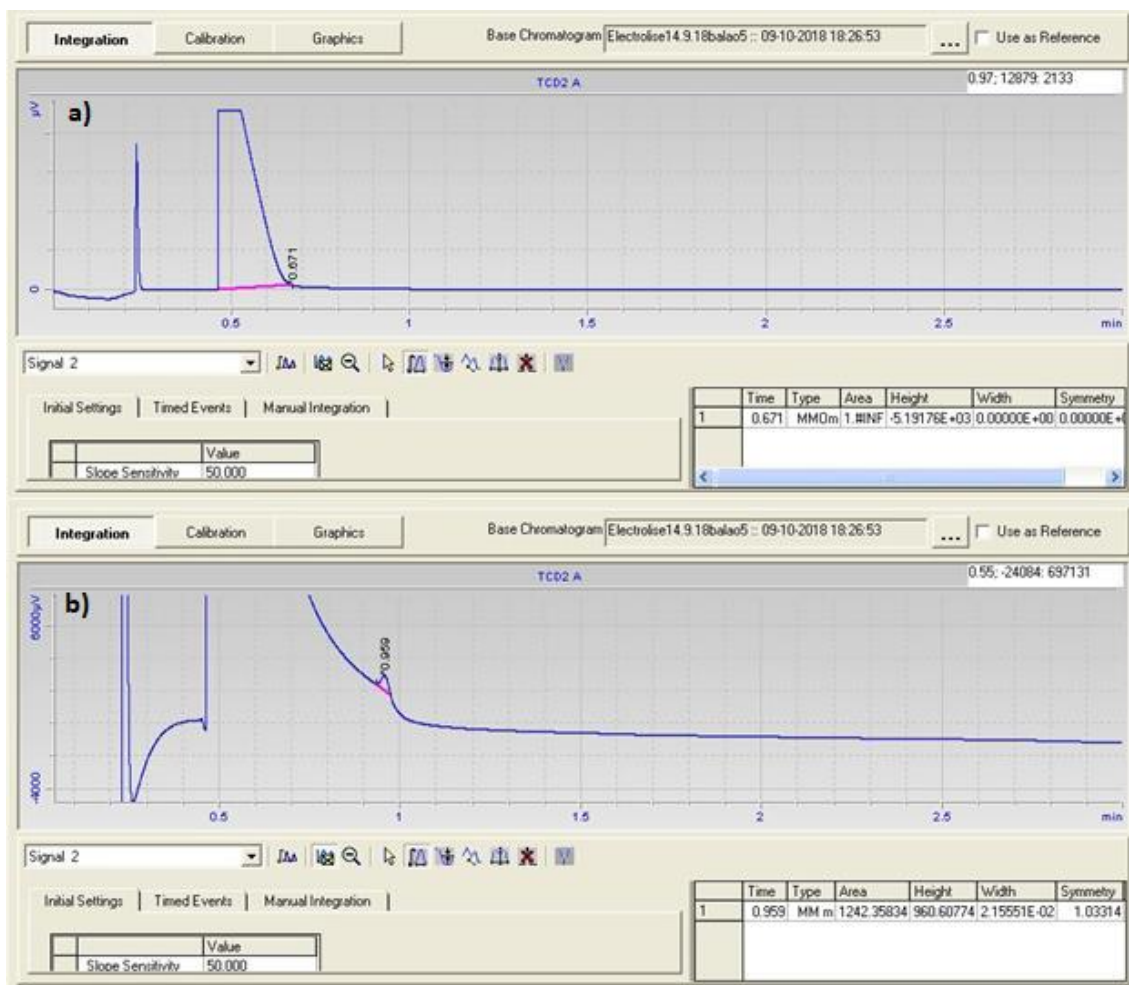


Figura III.28 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 8 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,672$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,959$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Reação 9

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

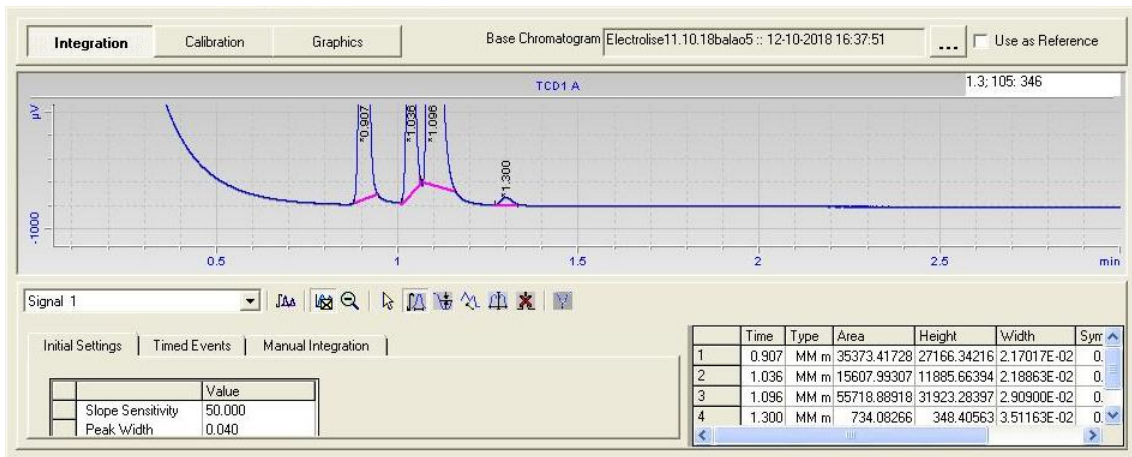


Figura III.29 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 9.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.907min) bem como o pico do CO (tr = 1.300 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

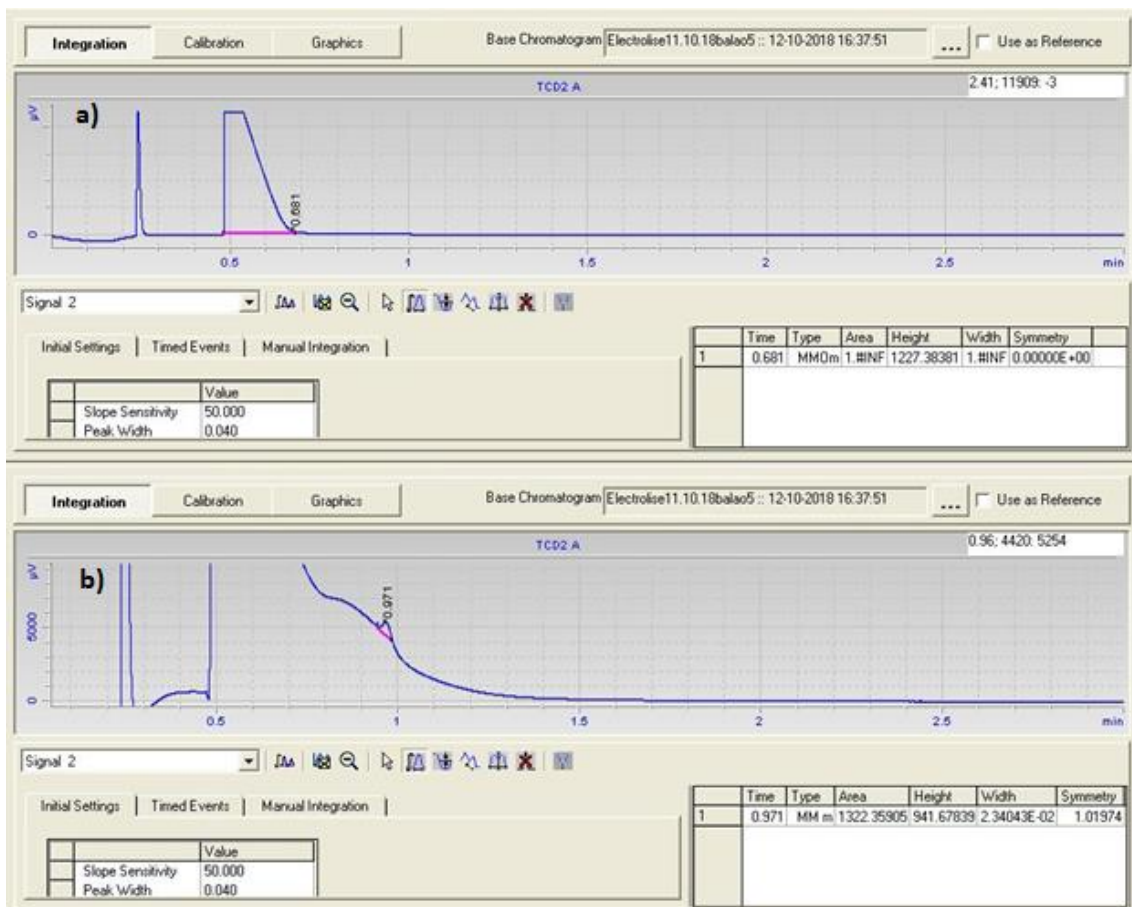


Figura III.30 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 9 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,681$) e C_2H_6 ($t_r=0,971$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

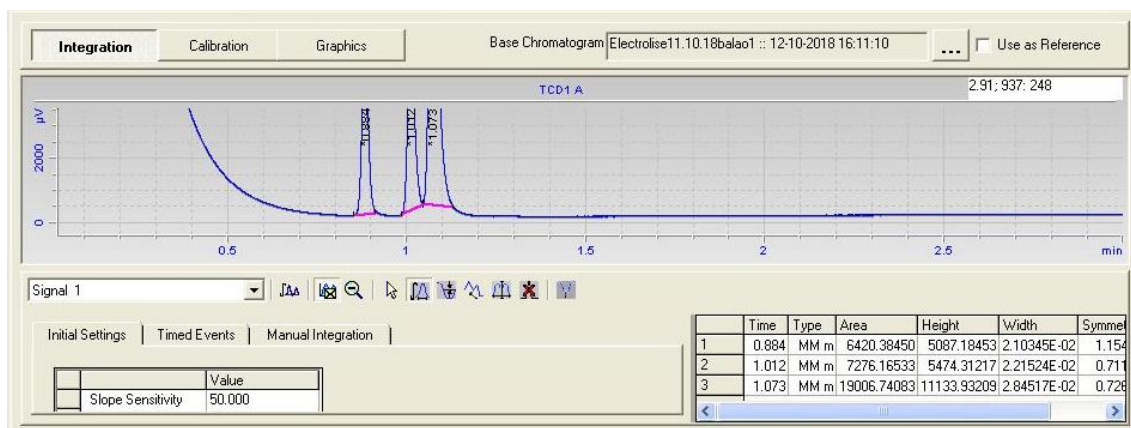


Figura III.31 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 9.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.884\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.269\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:



Figura III.32 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 9 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO₂ (tr=0,471) e C₂H₆ (tr=0,965). As concentrações do C₂H₆ foram calculadas com base Área de calibração: C₂H₆=19782.47.

Reação 10

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

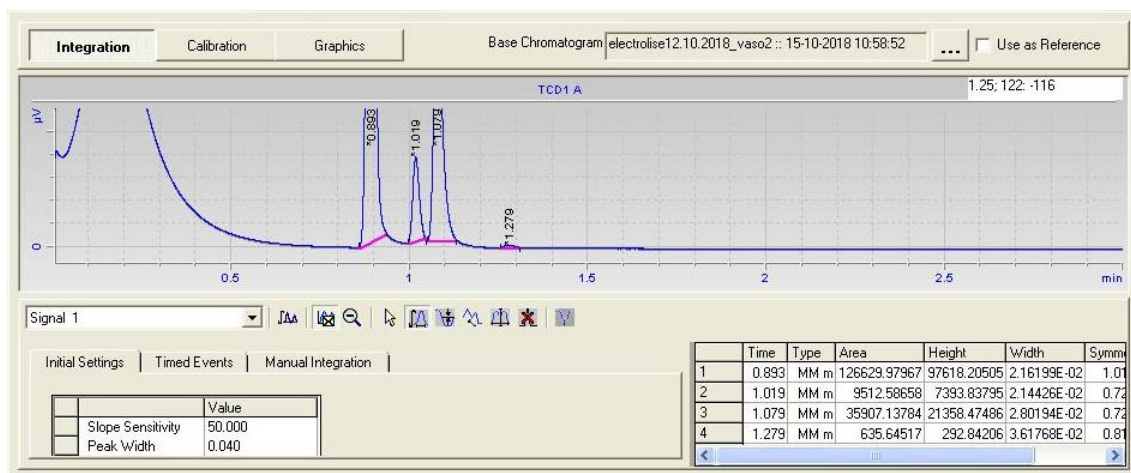


Figura III.33 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 10.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($tr = 0.893\text{min}$) bem como o pico do CO ($tr = 1.280\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

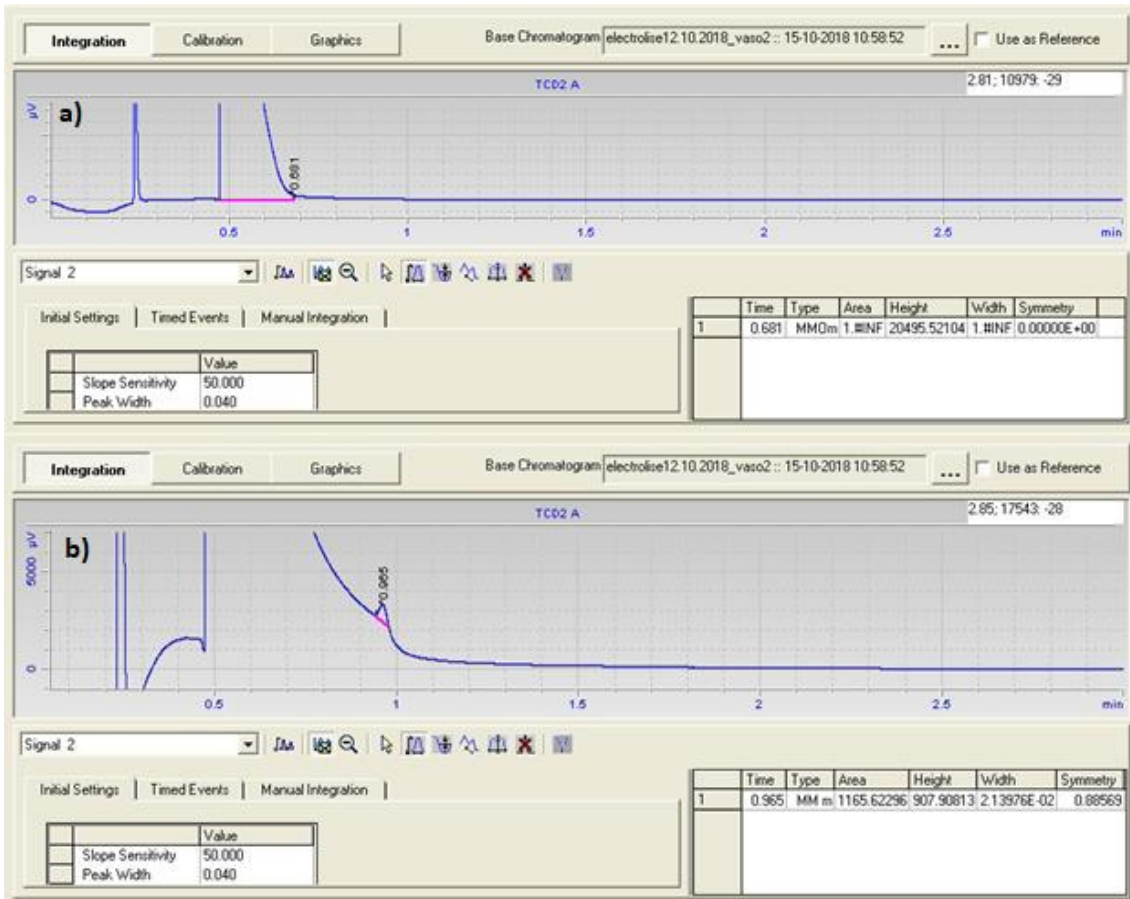


Figura III.34 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 10 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,681$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,935$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

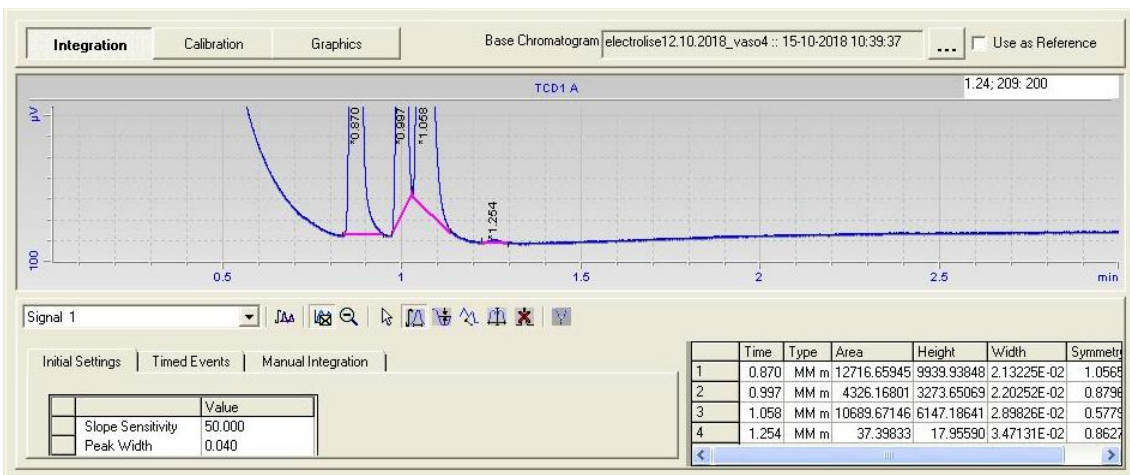


Figura III.35 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 10.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.870min) bem como o pico do CO (tr = 1.261 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

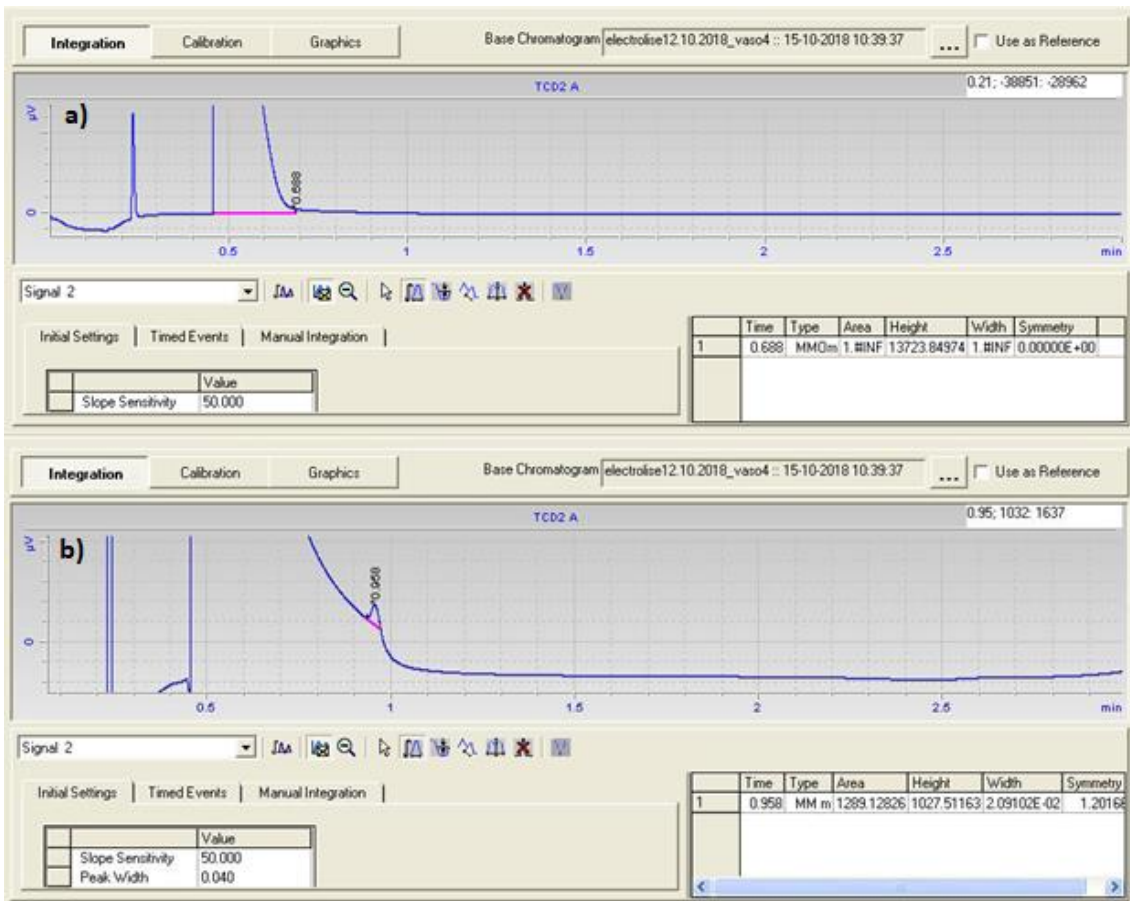


Figura III.35 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 10 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,688$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,958$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Reação 11

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

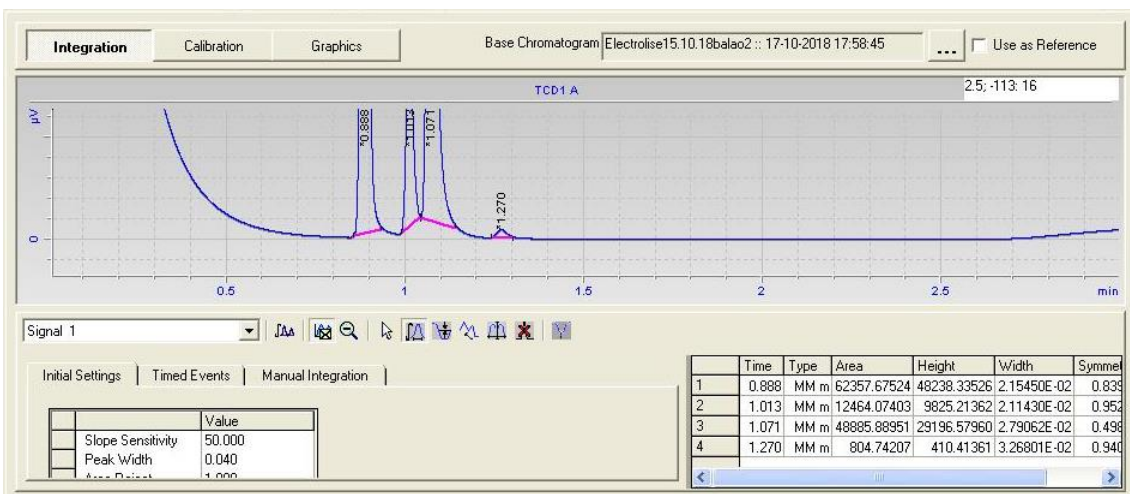


Figura III.36 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 11.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.888min) bem como o pico do CO (tr = 1.270 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

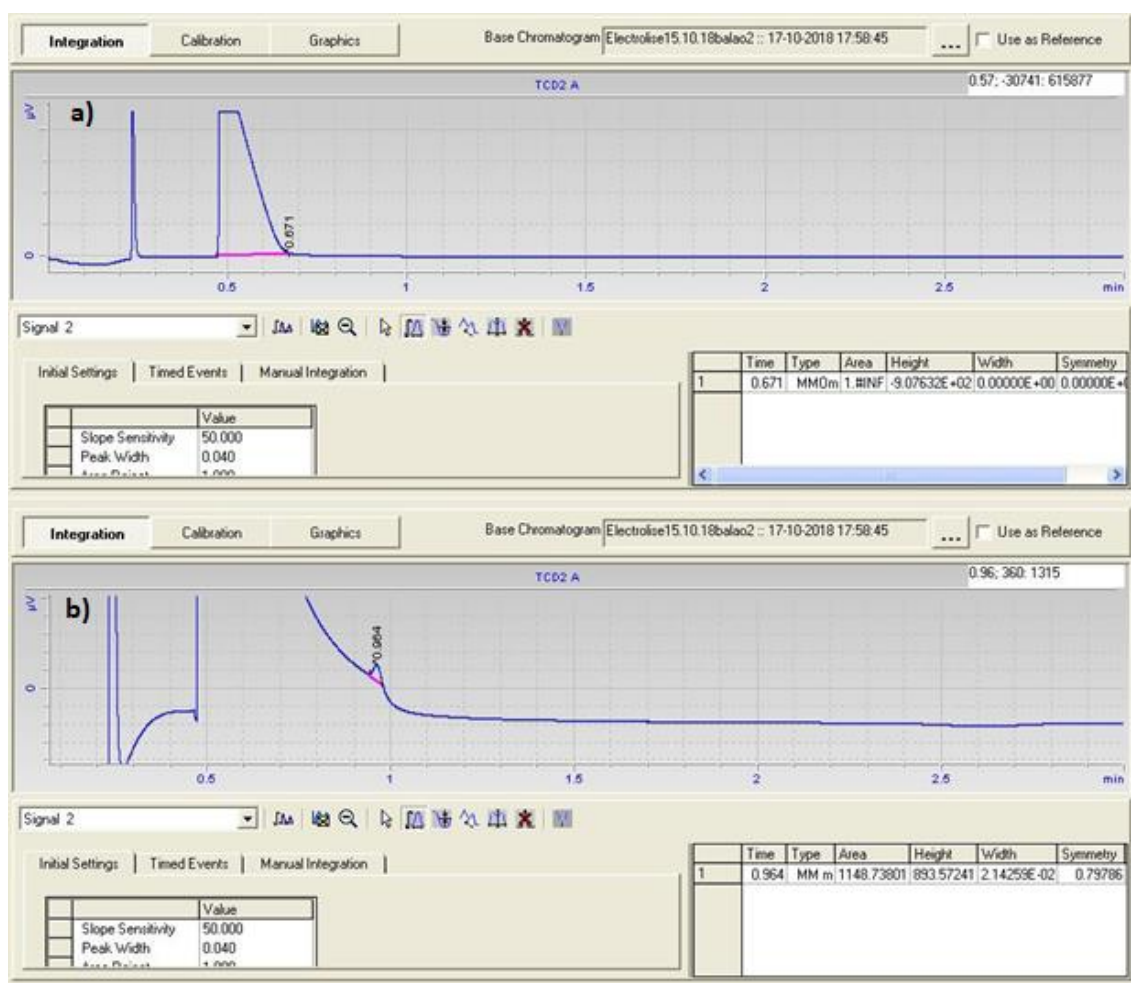


Figura III.37 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 11 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO₂ (tr=0,671) e C₂H₆ (tr=0,964). As concentrações do C₂H₆ foram calculadas com base Área de calibração: C₂H₆=19782.47.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

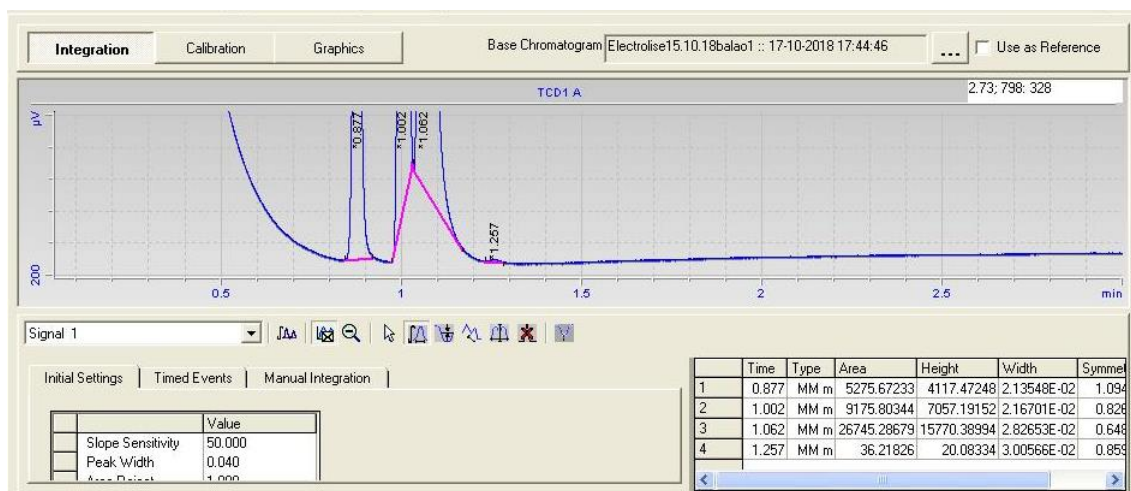


Figura III.38 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 11.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.877\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.257\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

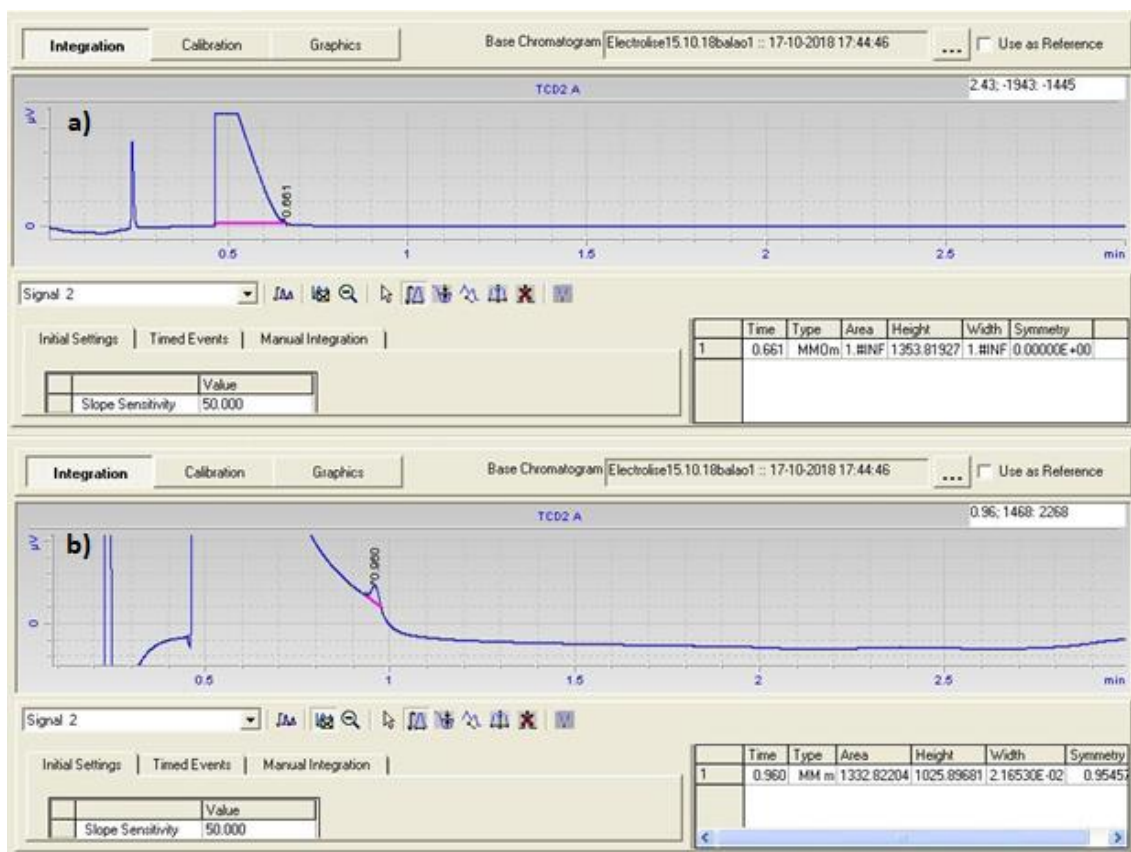


Figura III.39 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 11 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,661$) e C_2H_6 ($t_r=0,960$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Reação 12

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

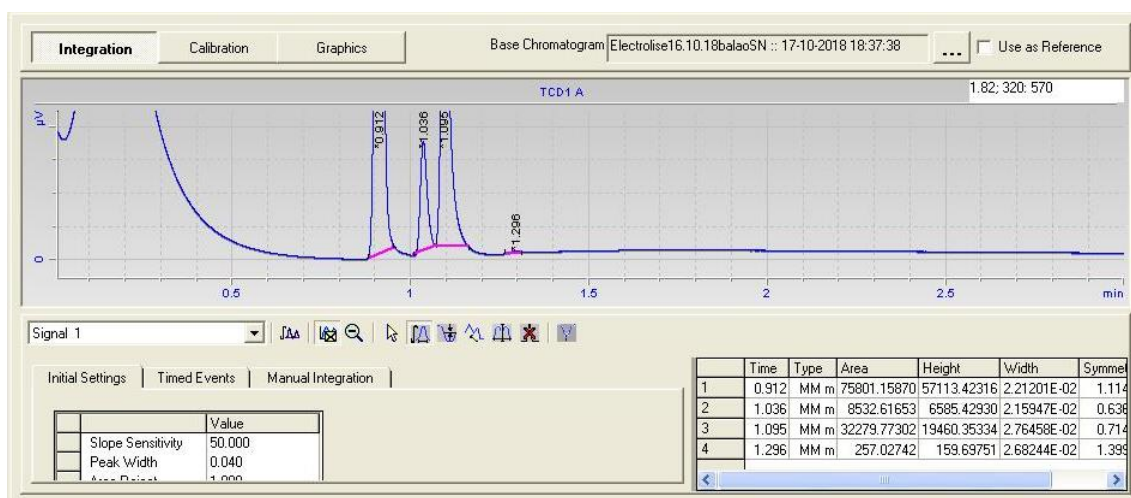


Figura III.40 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 12.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.912min) bem como o pico do CO (tr = 1.295 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:



Figura III.41 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 12 a) sem ampliação b) com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,685$) e C_2H_6 ($t_r=0,970$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

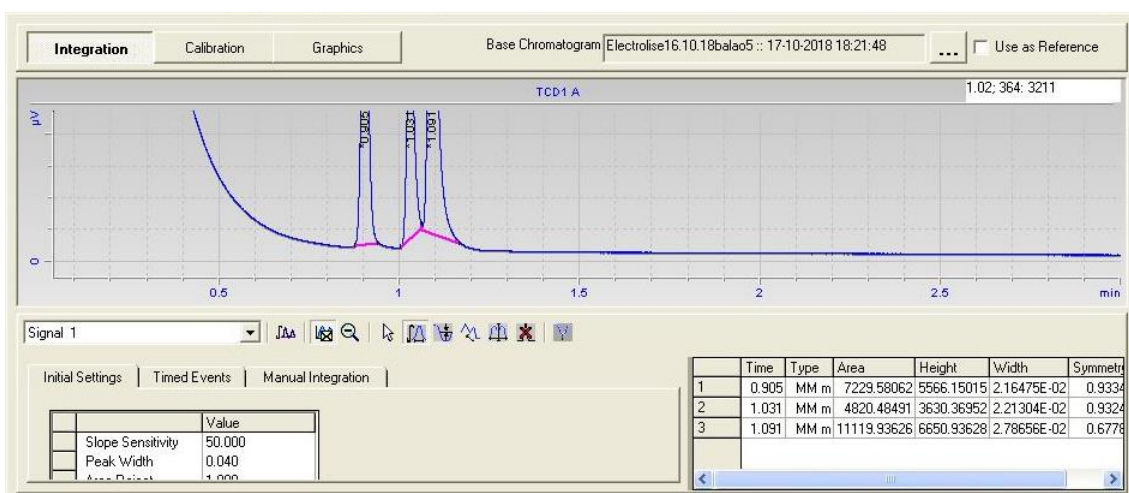


Figura III.42 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 12.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.905min) bem como o pico do CO (tr = 1.291 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

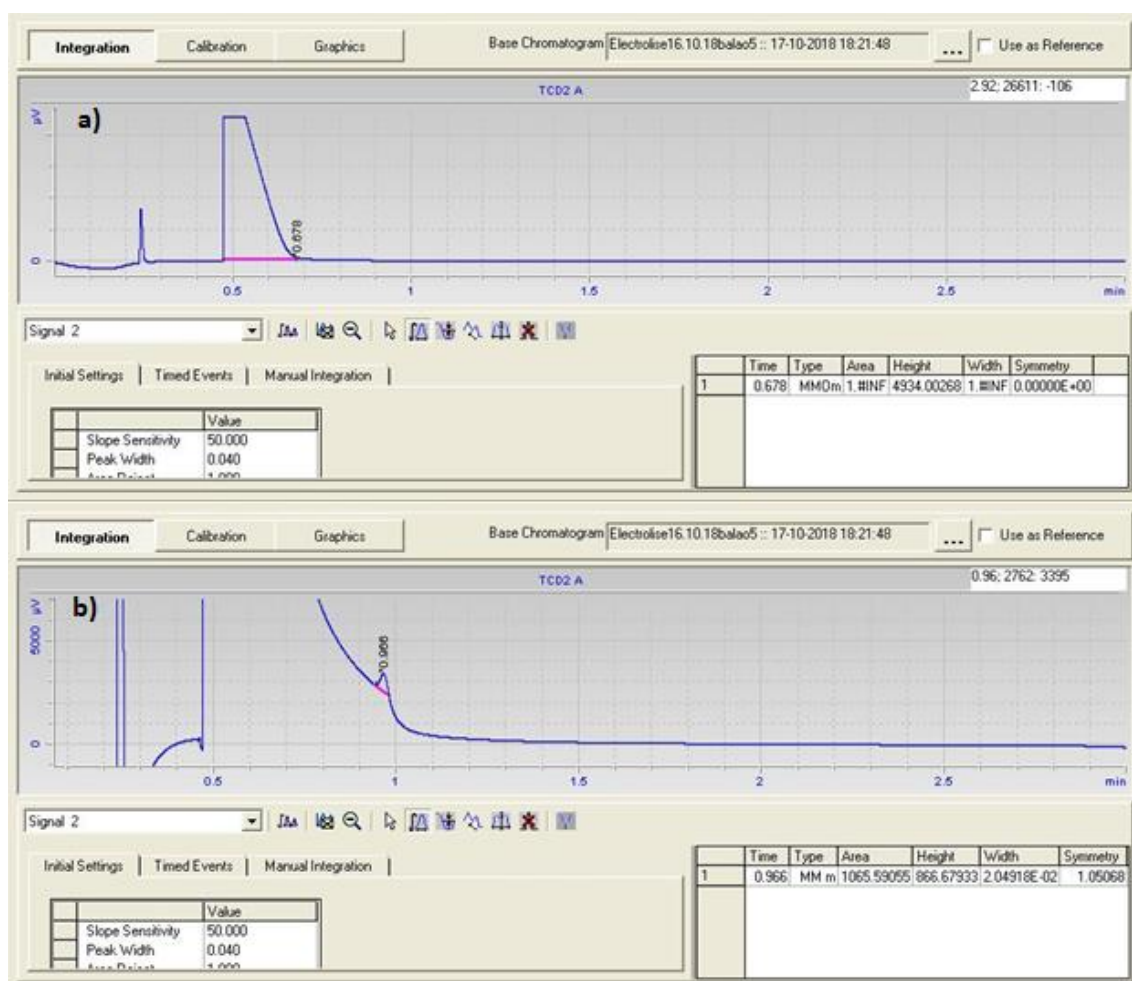


Figura III.43 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 12 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO₂ (tr=0,678) e C₂H₆ (tr=0,966). As concentrações do C₂H₆ foram calculadas com base Área de calibração: C₂H₆=19782.47.

Reação 13

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

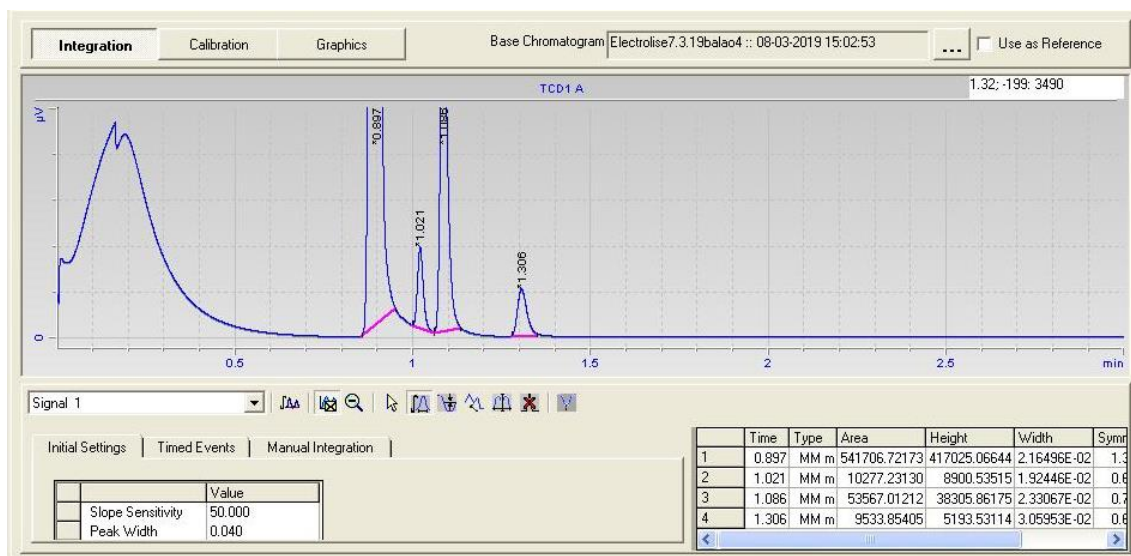


Figura III.44 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 13.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.897\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.306\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=1078.35$.

Canal 2:

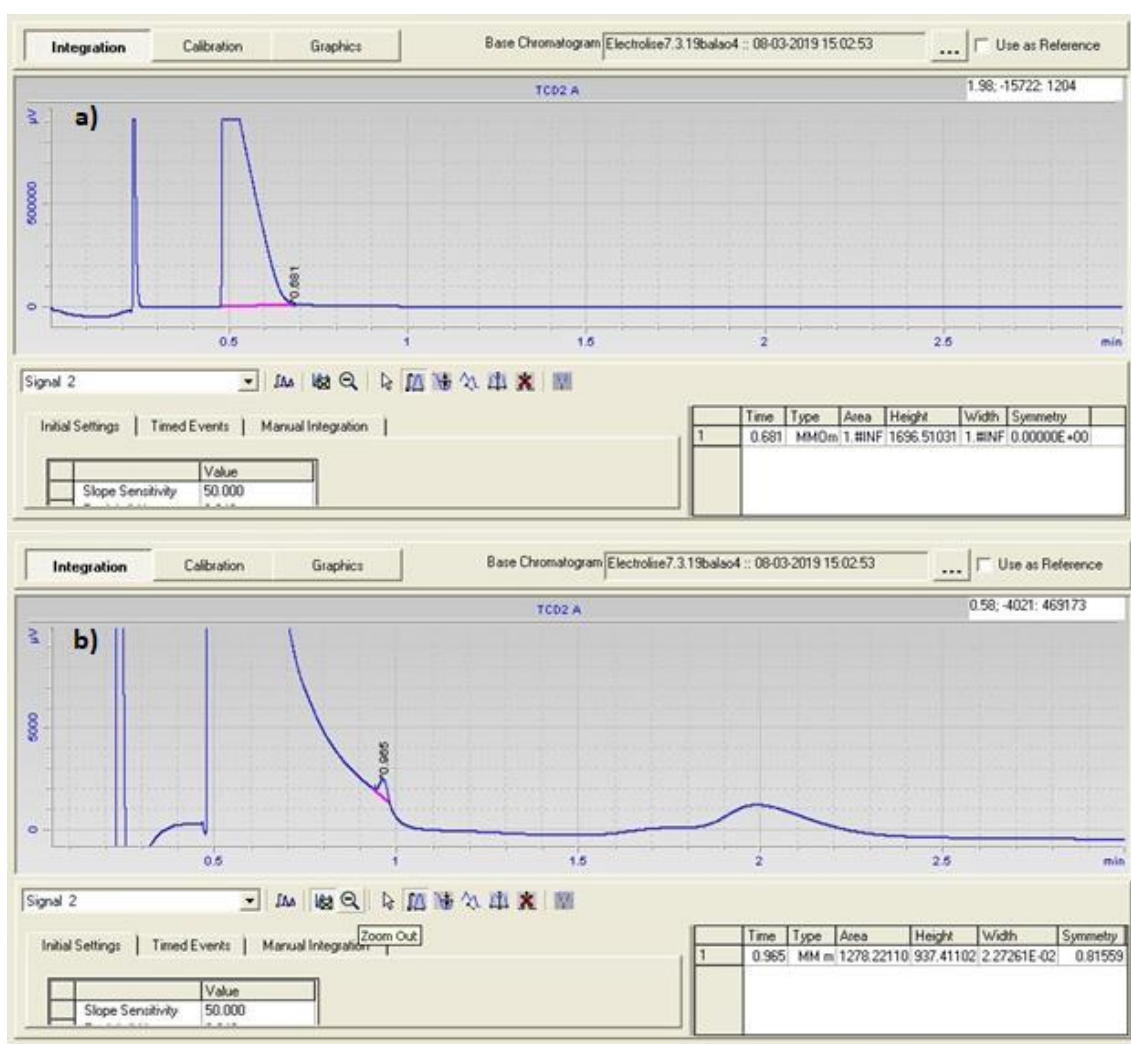


Figura III.45 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 13 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,681$) e C_2H_6 ($t_r=0,965$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19506.51$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

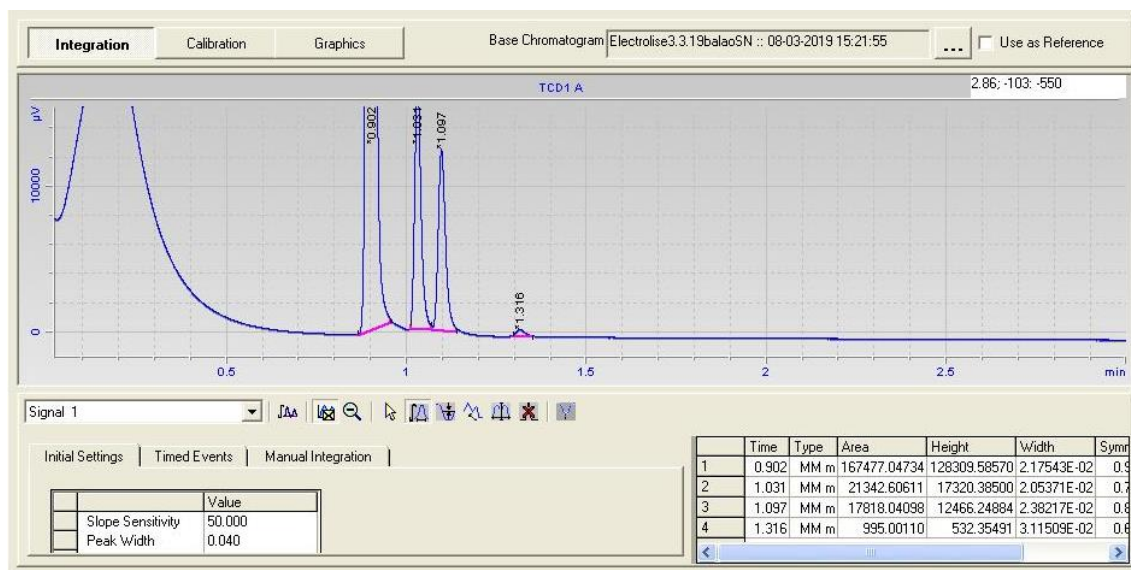


Figura III.46 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 13.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($tr = 0.902\text{min}$) bem como o pico do CO ($tr = 1.316\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=1078.35$.

Canal 2:

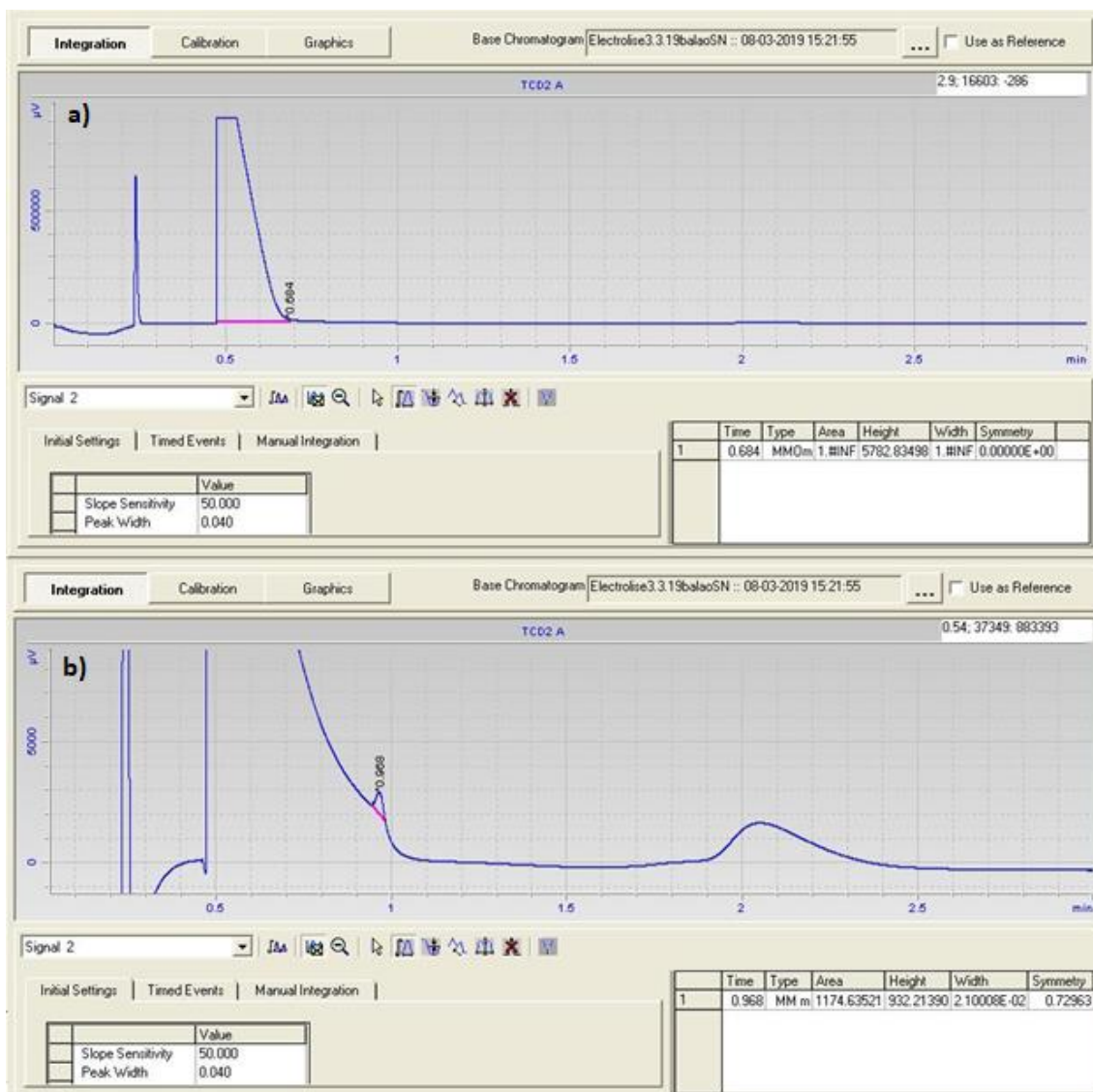


Figura III.47 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 13 a) sem ampliação b) com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,684$) e C_2H_6 ($t_r=0,968$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19506.51$.

Reação 14

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

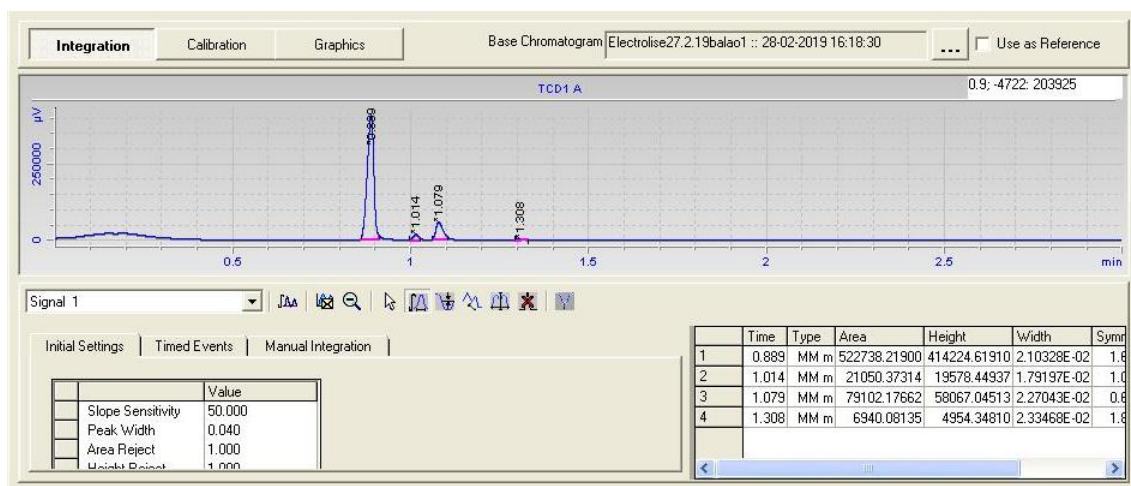


Figura III.48 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 14.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.889\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.308\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

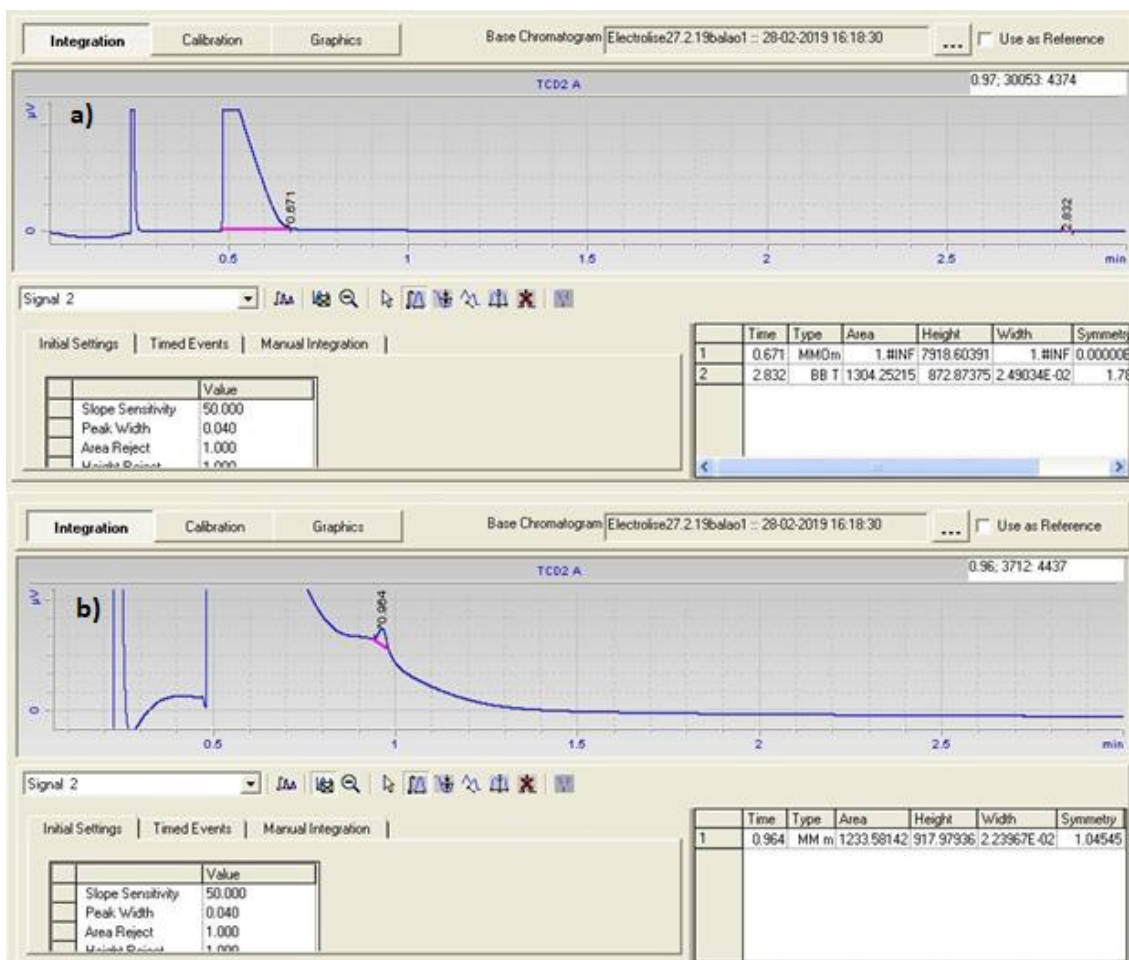


Figura III.49 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 14 a) sem ampliação b) com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,671$) e C_2H_6 ($t_r=0,964$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

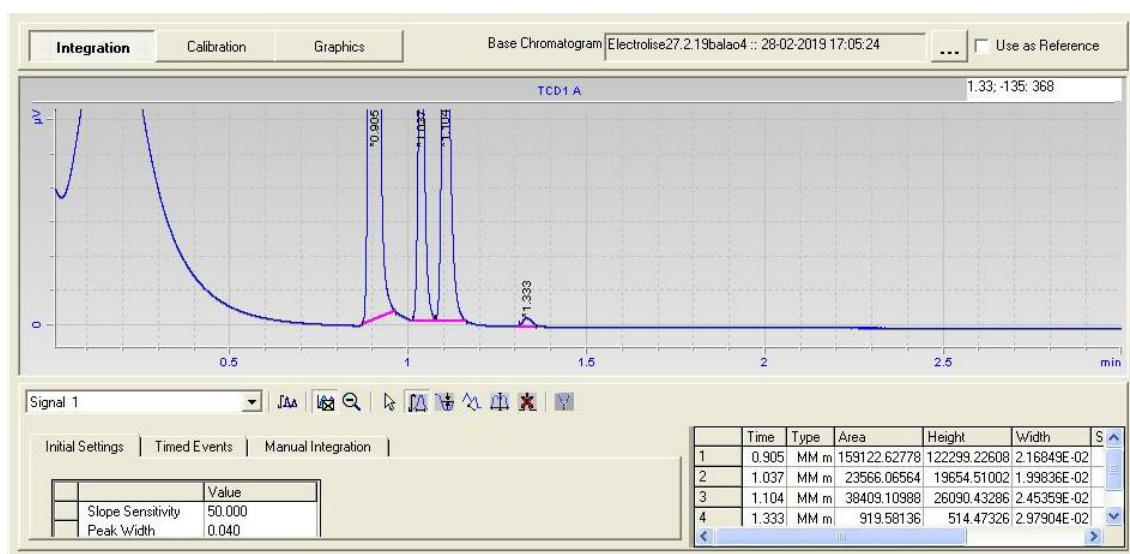


Figura III.50 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 14.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.906\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.333\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

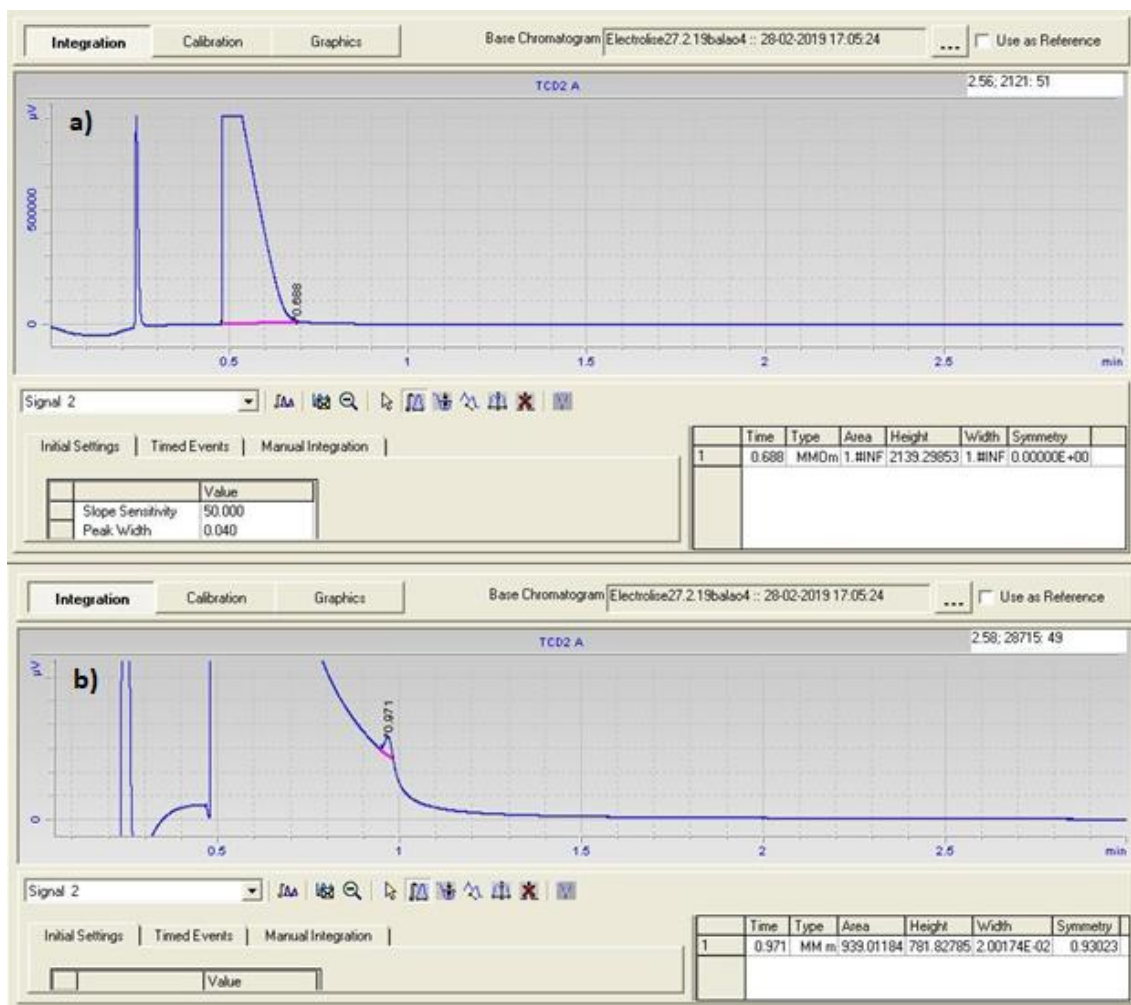


Figura III.51 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 14 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,688$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,971$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Reação 15

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

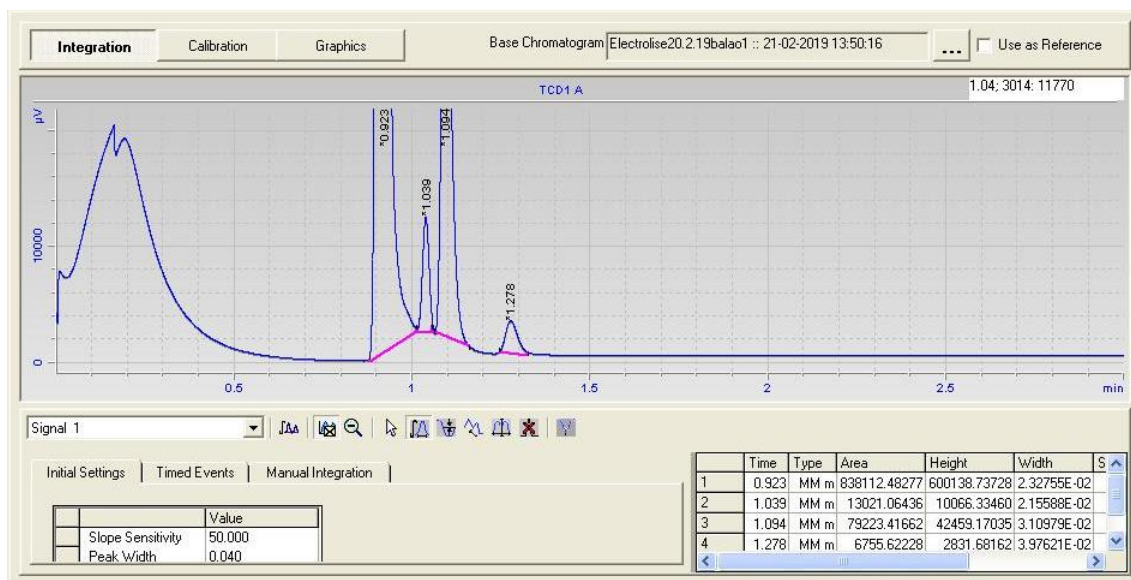


Figura III.52 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 15.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.923min) bem como o pico do CO (tr = 1.278 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

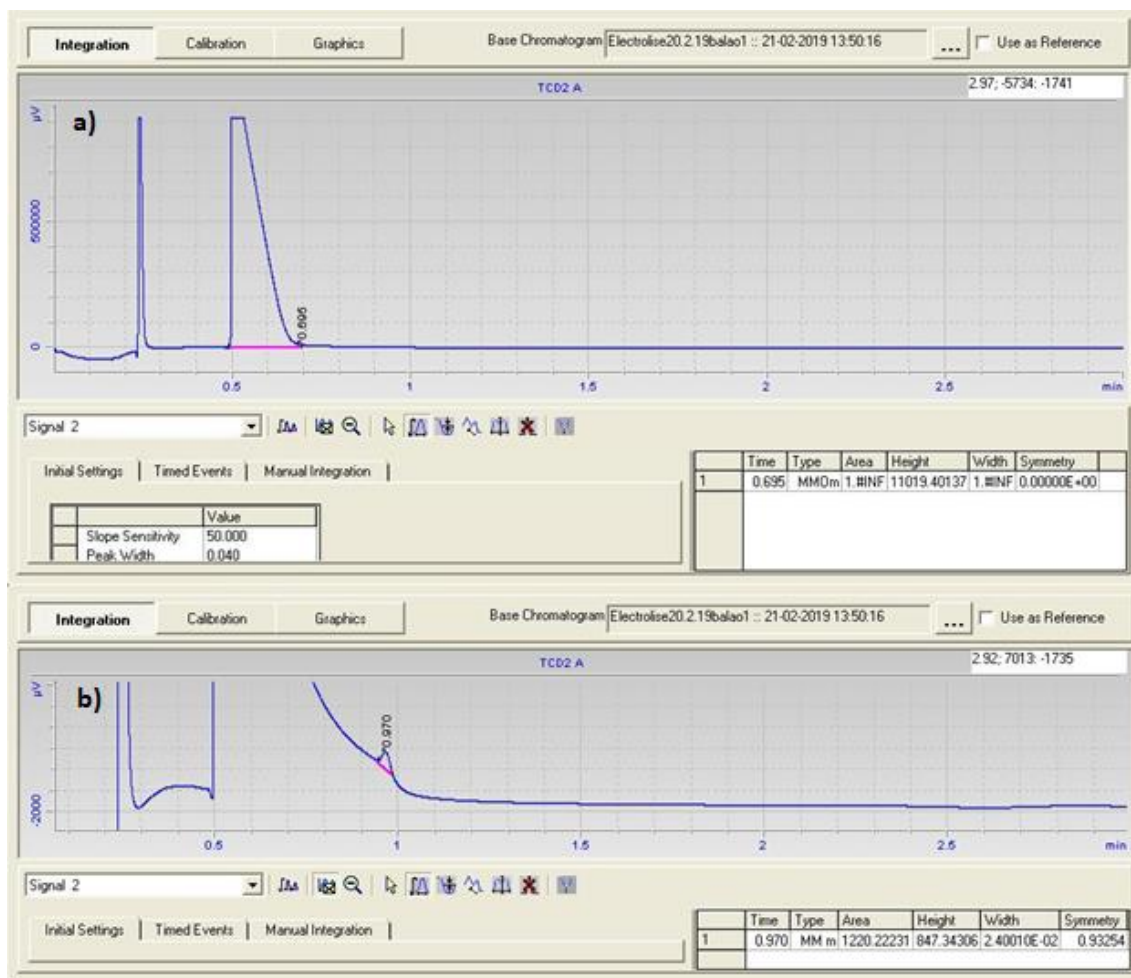


Figura III.53 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 15 a) sem ampliação b) com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,695$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,970$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

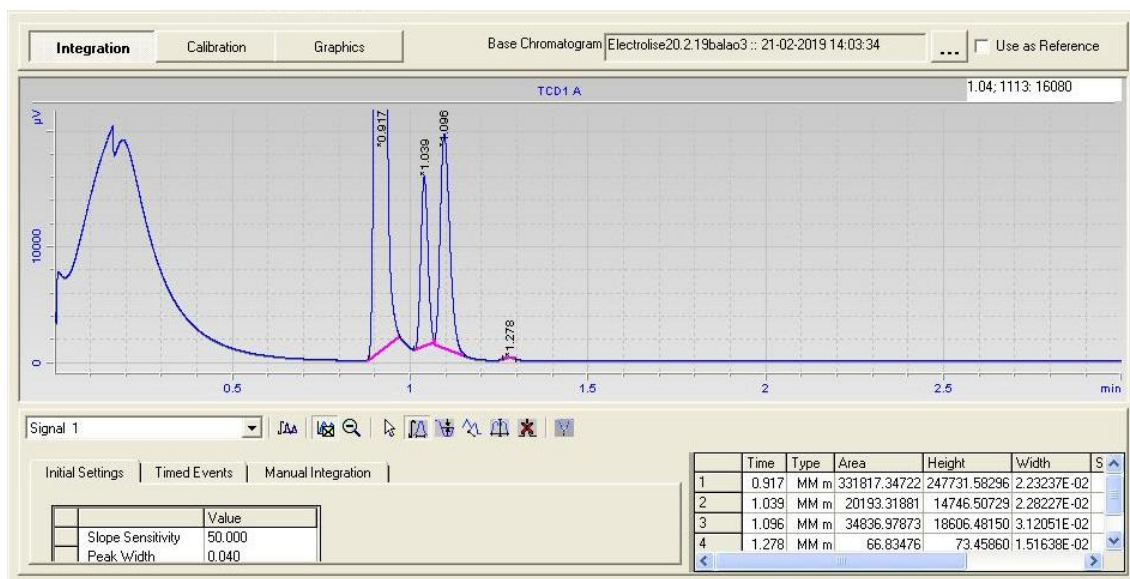


Figura III.54 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 15.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.917\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.278\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

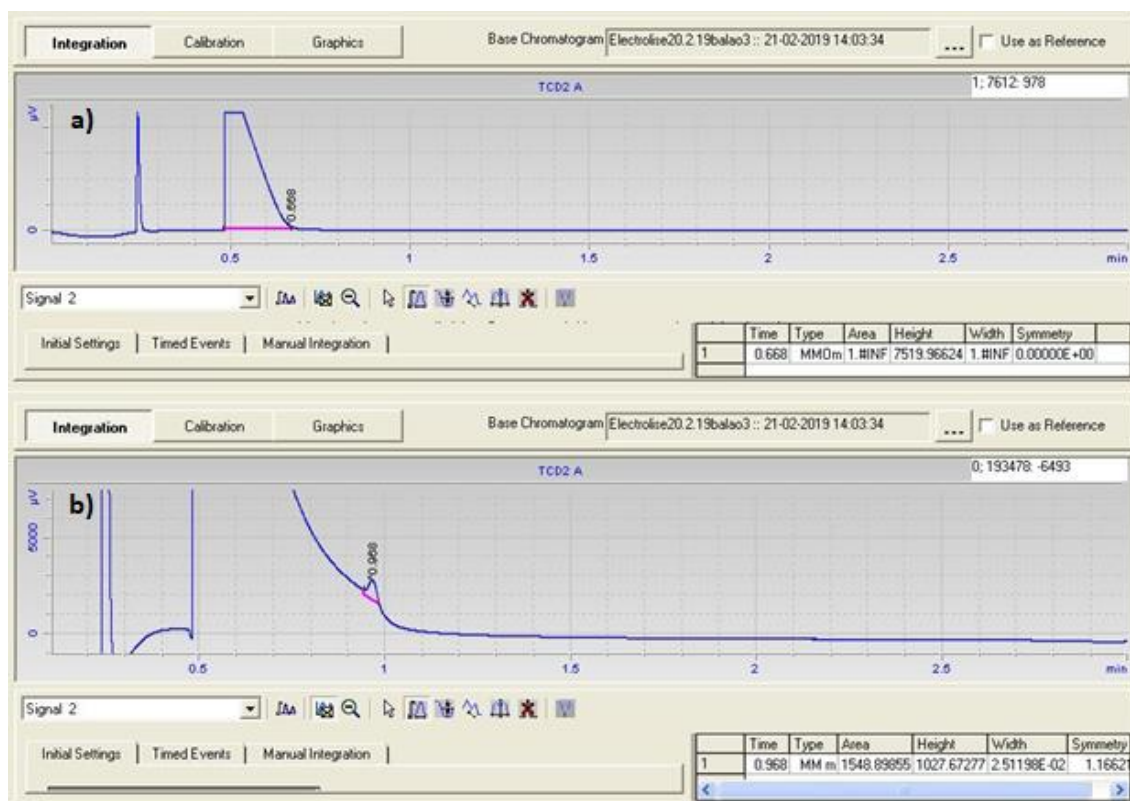


Figura III.55 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 15 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,688$) e C_2H_6 ($t_r=0,968$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Reação 16

Recolha do compartimento catódico:

Canal 1:

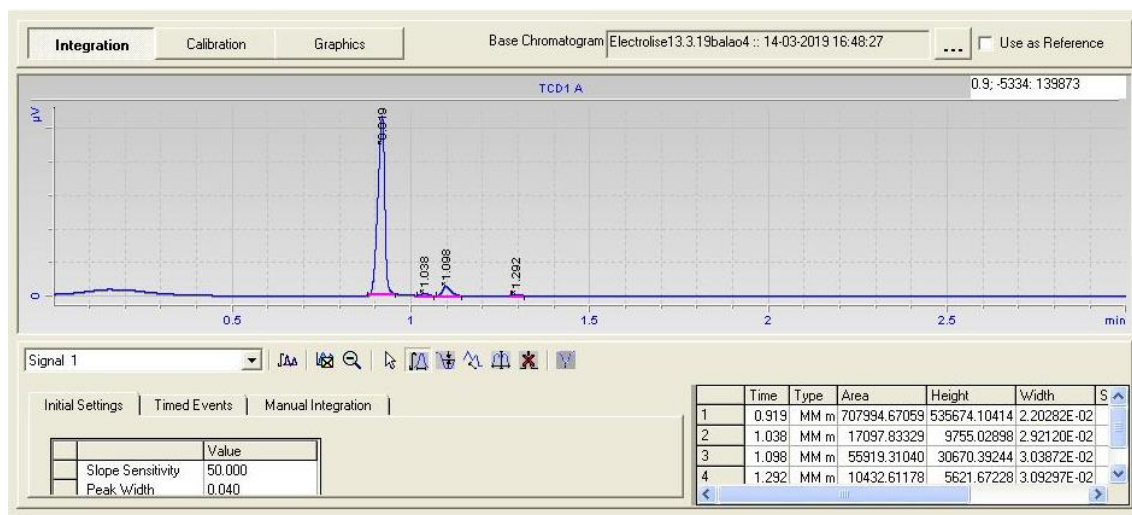


Figura III.56 - Canal 1 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 16.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.919\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.292\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $\text{H}_2=34036.54$ e $\text{CO}=1078.35$.

Canal 2:

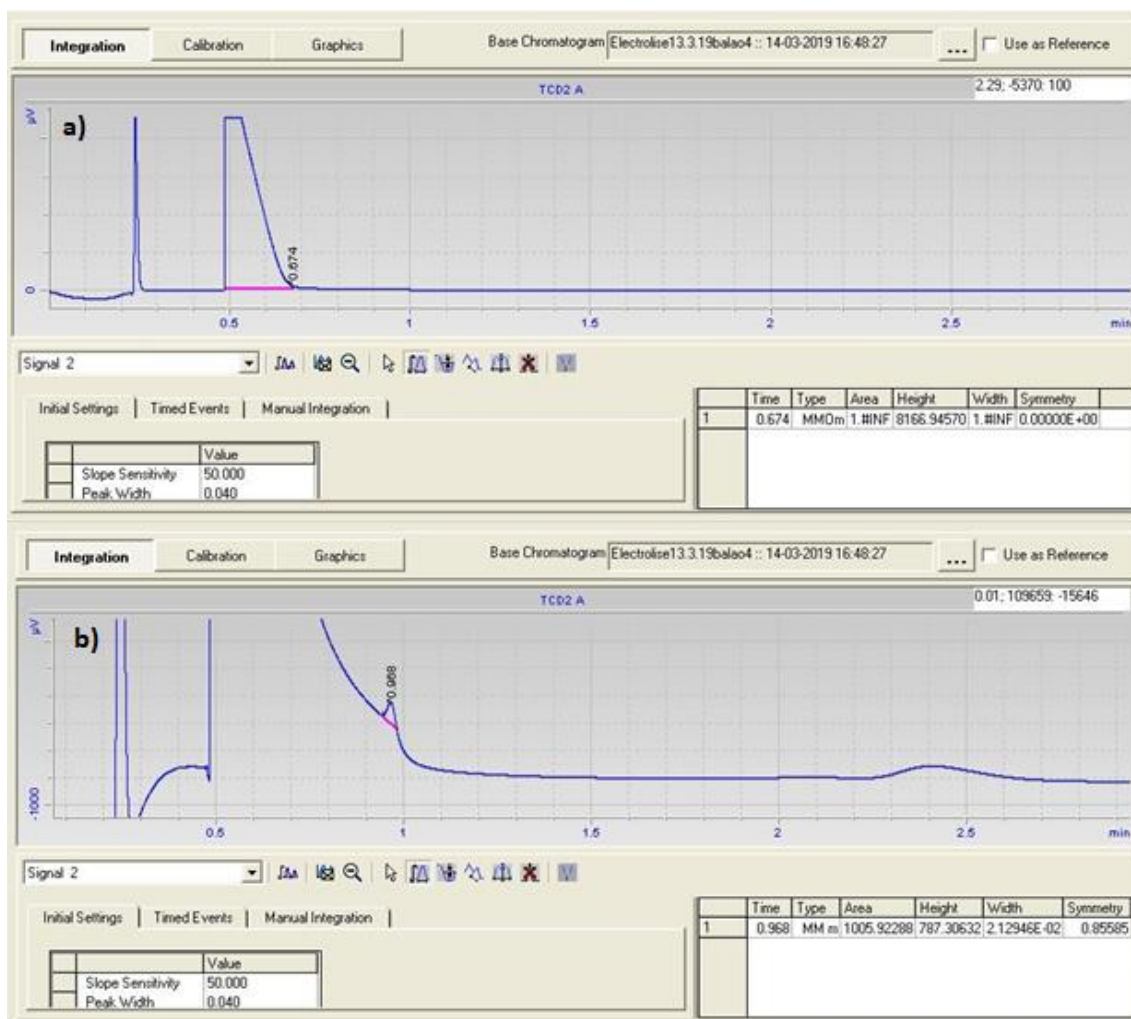


Figura III.57 - Canal 2 da cromatografia gasosa do cátodo da reação 16 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,674$) e C_2H_6 ($t_r=0,968$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19506.51$.

Recolha do compartimento anódico:

Canal 1:

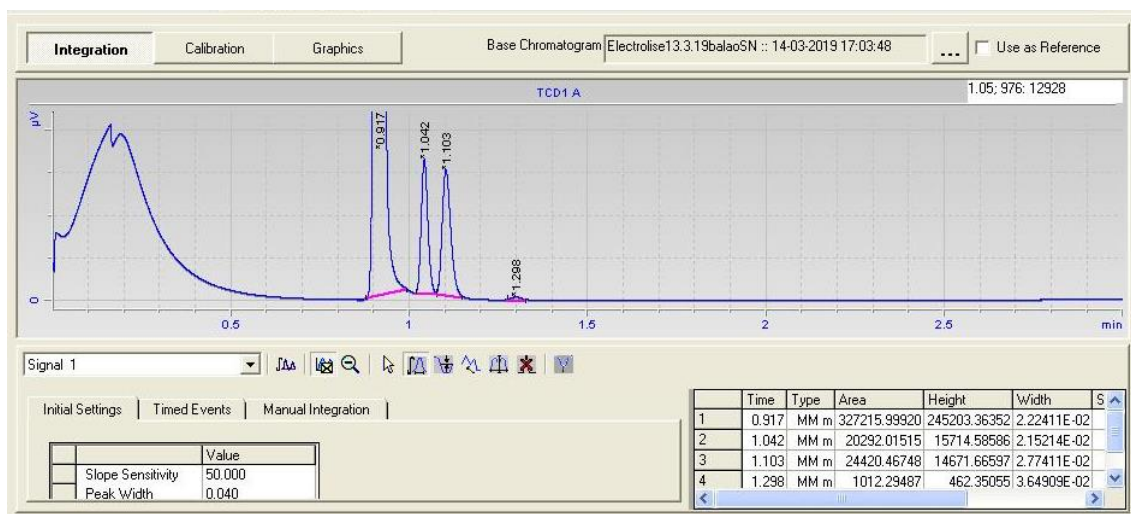


Figura III.58 - Canal 1 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 16.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.917min) bem como o pico do CO (tr = 1.288 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=1078.35.

Canal 2:

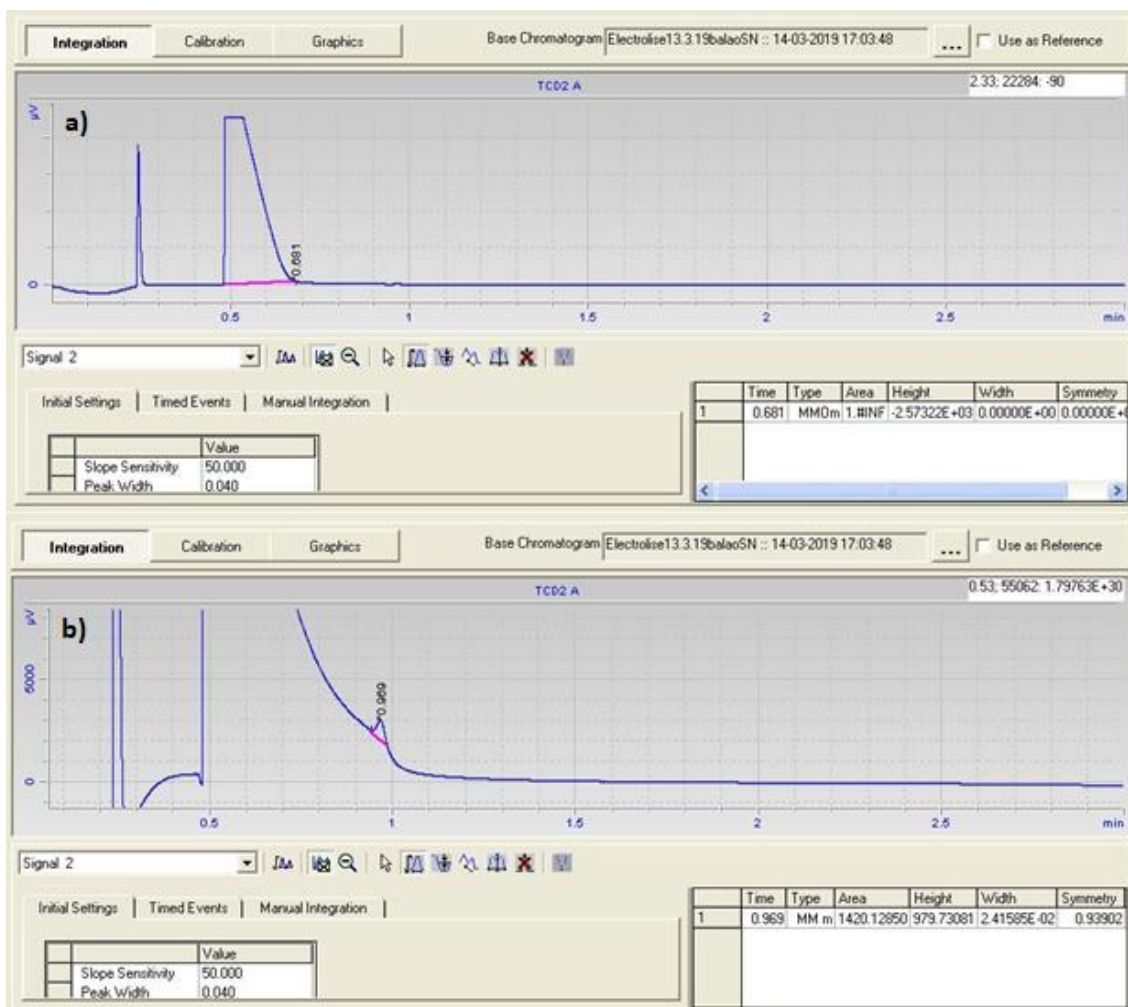


Figura III.59 - Canal 2 da cromatografia gasosa do ânodo da reação 16 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($\text{tr}=0,681$) e C_2H_6 ($\text{tr}=0,969$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19506.51$.

Reação 17

Canal 1:

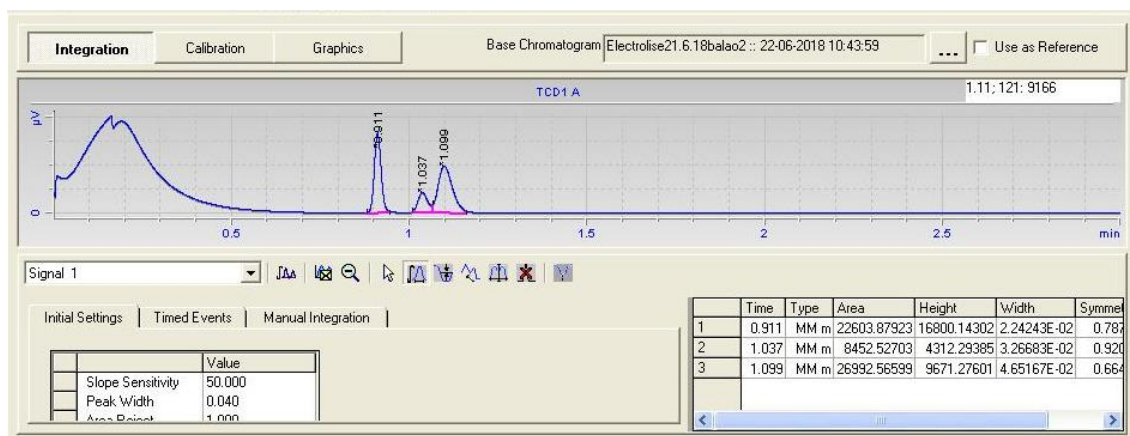


Figura III.60 - Canal 1 da cromatografia gasosa da reação 17.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.869\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1.436\text{ CO}$). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=1405.81$.

Canal 2:

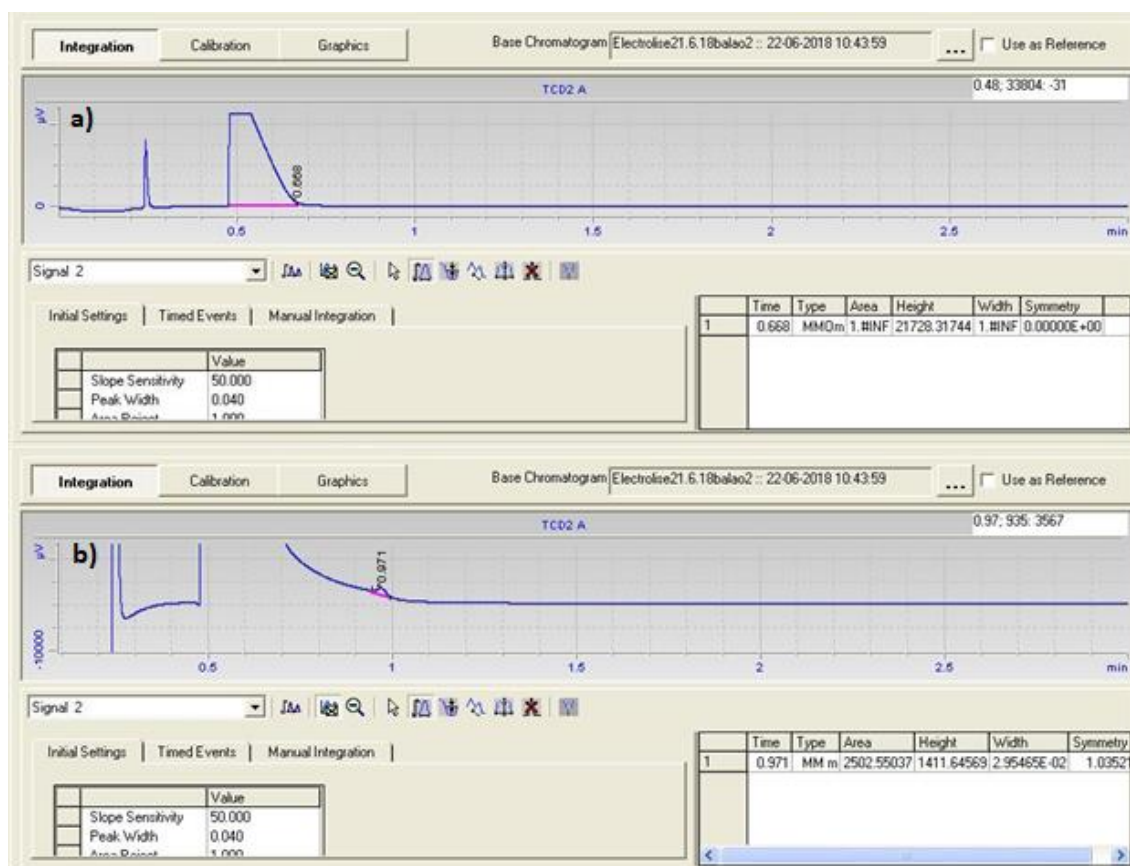


Figura III.61 - Canal 2 da cromatografia gasosa da reação 17 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,684$) e C_2H_6 ($t_r = 0,971$ min).
As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Reação 18

Canal 1:

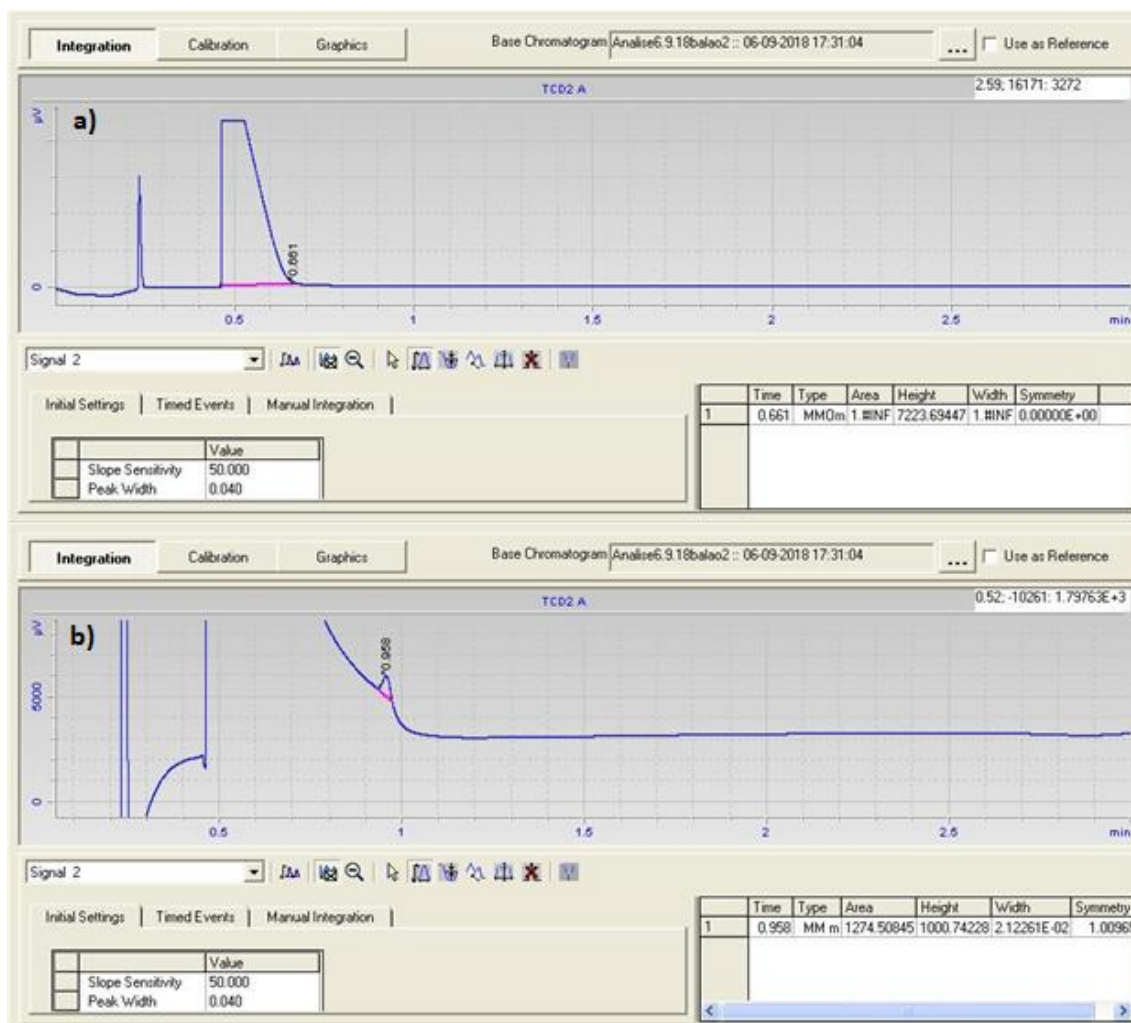


Figura III.62 - Canal 1 da cromatografia gasosa da reação 18.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H₂ (tr = 0.891min) bem como o pico do CO (tr = 1.372 CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: H₂=34036.54 e CO=923.63.

Canal 2:

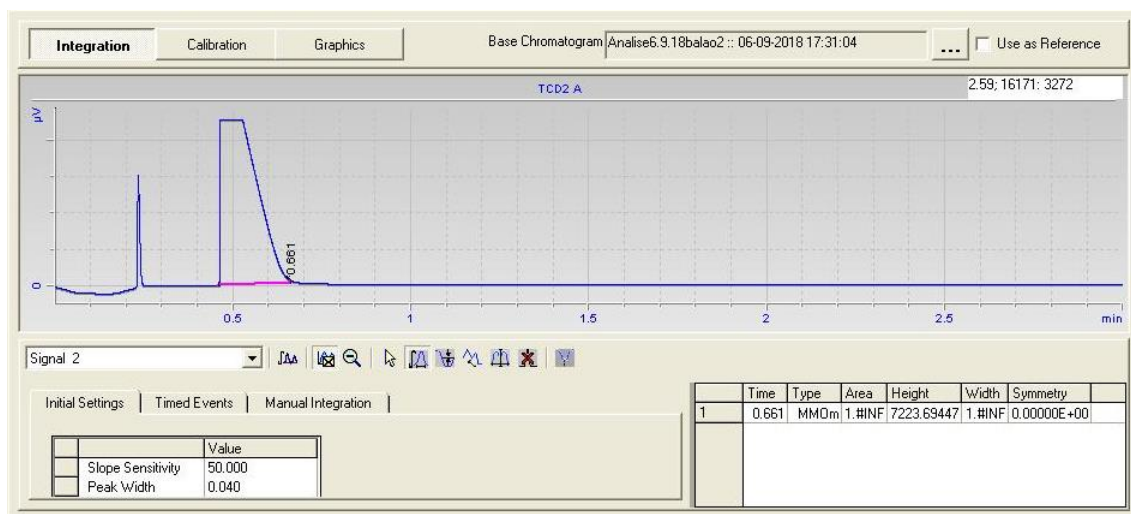


Figura III.63 - Canal 2 da cromatografia gasosa da reação 18 a) sem ampliação b) com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,661$) e C_2H_6 ($t_r=0,958$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782,47$.

Reação 19

Canal 1:

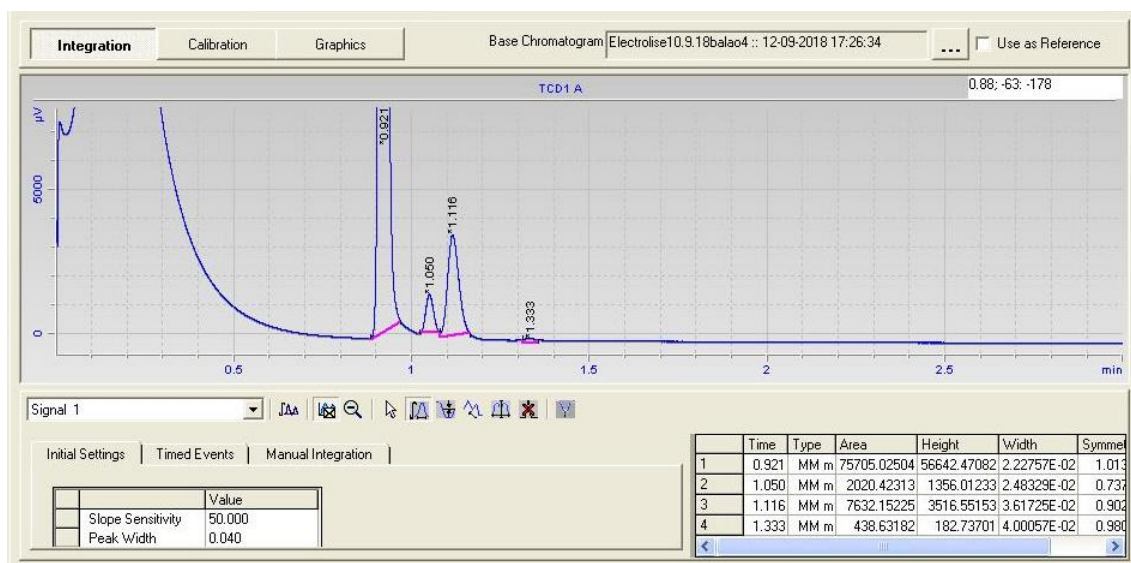


Figura III.64 - Canal 1 da cromatografia gasosa da reação 19.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0,921\text{min}$) bem como o pico do CO ($t_r = 1,330$ CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $\text{H}_2=34036,54$ e $\text{CO}=923,63$.

Canal 2:

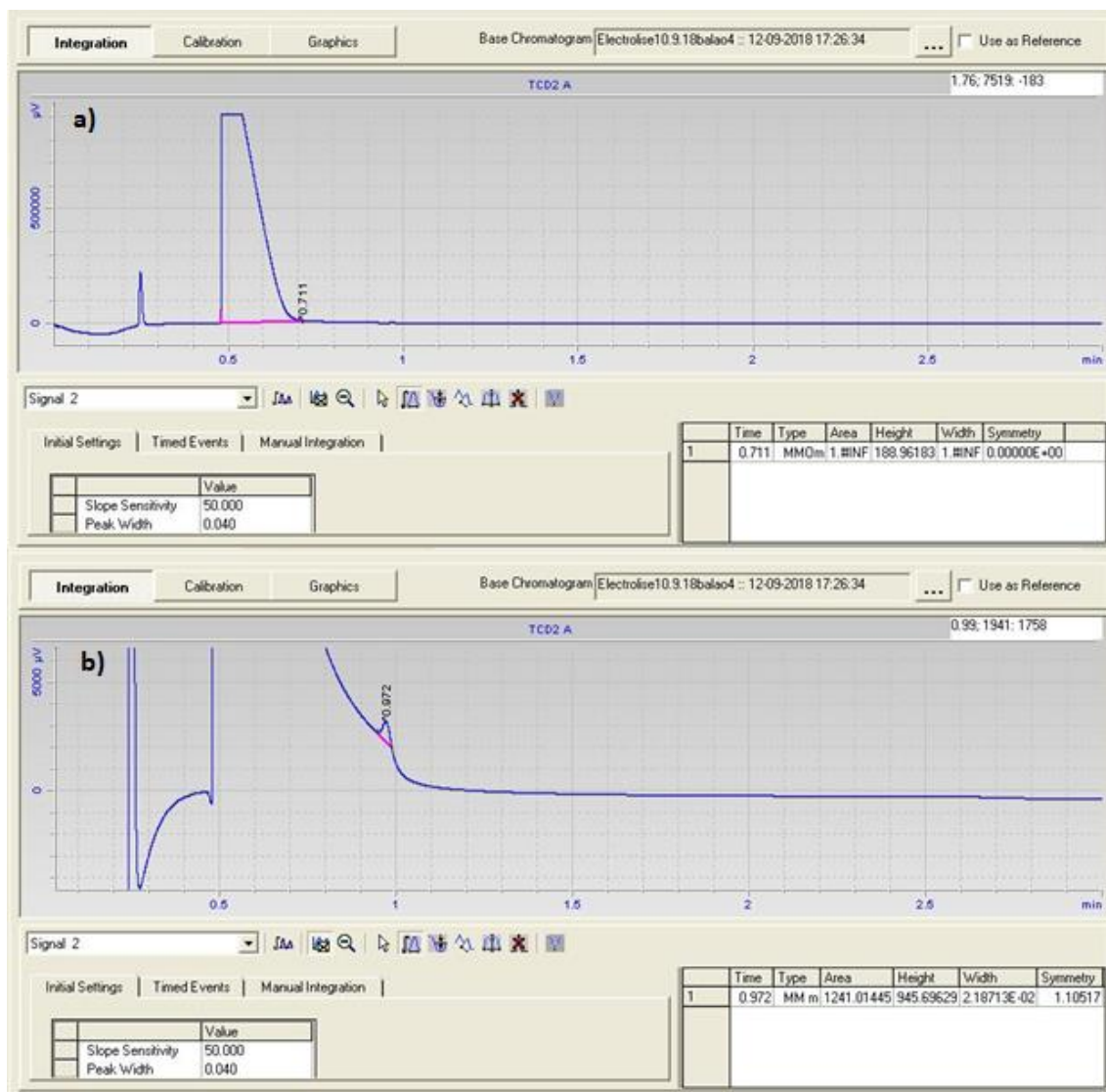


Figura III.65 - Canal 2 da cromatografia gasosa da reação 19 a)sem ampliação b)com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO_2 ($t_r=0,711$) e C_2H_6 ($t_r=0,972$). As concentrações do C_2H_6 foram calculadas com base Área de calibração: $\text{C}_2\text{H}_6=19782.47$.

Reação 20

Canal 1:

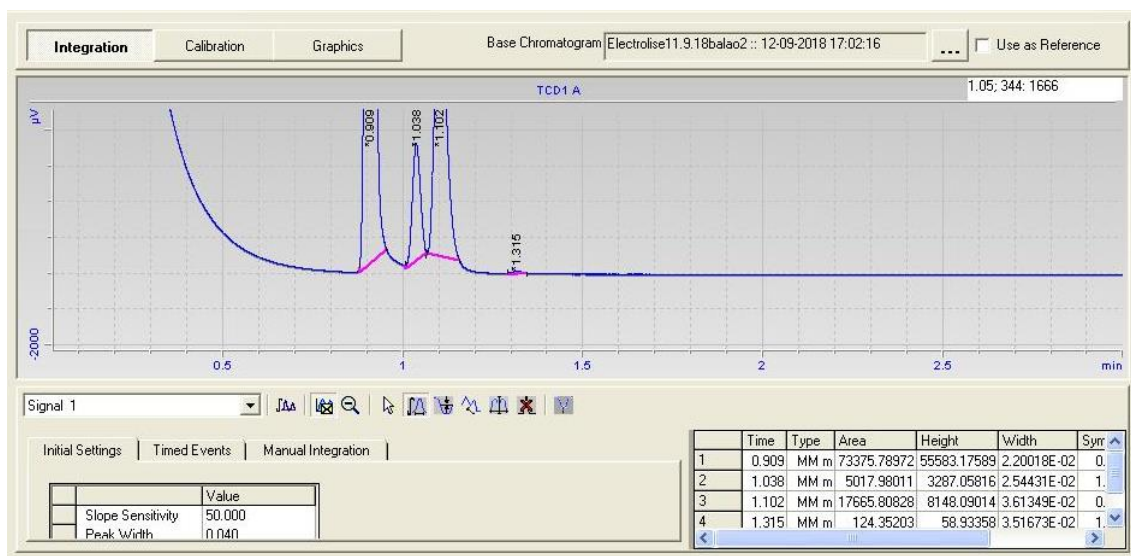


Figura III.66 - Canal 1 da cromatografia gasosa da reação 20.

No canal 1, observa-se o pico correspondente ao H_2 ($t_r = 0.909$ min) bem como o pico do CO ($t_r = 1.315$ CO). As concentrações destes compostos foram calculadas com nas seguinte áreas de calibração: $H_2=34036.54$ e $CO=923.63$.

Canal 2:

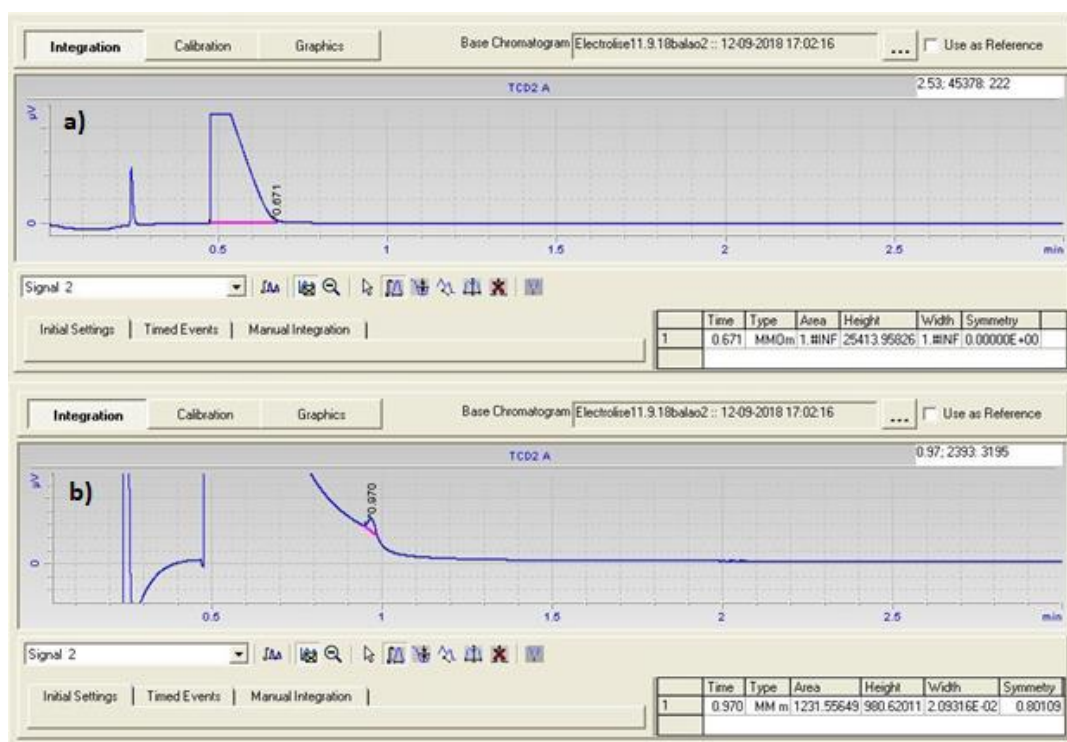


Figura III.67 - Canal 2 da cromatografia gasosa da reação 20 a) sem ampliação b) com ampliação.

No canal 2, identifica-se o pico correspondente ao CO₂ (tr=0,671) e C₂H₆ (tr=0,970). As concentrações do C₂H₆ foram calculadas com base Área de calibração: C₂H₆=19782.47.

Anexo V- Cálculo das eficiências farádicas

A eficiência farádica (EF) é definida como o rácio entre a carga necessária para a formação de um determinado produto e a carga total transferida durante a eletrólise. A carga total transferida é obtida pelo integral da densidade de corrente em função do tempo de reação, como expresso na seguinte equação (11).

$$Q_{total} = \int Idt \quad (11)$$

No caso dos compostos formados, são necessárias duas moles de eletrões para formar uma mole de H₂ e CO, sendo necessárias 14 moles de eletrões para formar uma mole de C₂H₆. Assim, a carga transferida para o compostos é dada pelas equações 12, 13 e 14.

$$Q_{H_2} = n_{H_2} * 2 * F \quad (12)$$

$$Q_{CO} = n_{CO} * 2 * F \quad (13)$$

$$Q_{C_2H_6} = n_{C_2H_6} * 14 * F \quad (14)$$

Onde F é a constante de Faraday e n_{H_2} , n_{CO} e $n_{C_2H_6}$ correspondem às moles de H₂, CO e C₂H₆ formadas durante a eletrólise. Assim, a eficiência farádicas destes compostos podem ser obtidas pelas seguinte expressões 15, 16 e 17, respetivamente:

$$EF_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{Q_{total}} * 100 \quad (15)$$

$$EF_{CO} = \frac{Q_{CO}}{Q_{total}} * 100 \quad (16)$$

$$EF_{C_2H_6} = \frac{Q_{C_2H_6}}{Q_{total}} * 100 \quad (17)$$

Anexo VI- Cálculo das conversões de CO₂

Atendendo a que o produto identificado como etano parece ter origem numa degradação do líquido iónico, as conversões do CO₂ foram estimadas apenas com base no CO produzido para as reações em semi-contínuo através da seguinte equação 18.

$$\text{Conversão } CO_2(\%) = \frac{n^{\circ} \text{ moles } CO_2 \text{ convertido em CO}}{n^{\circ} \text{ moles } CO_2 \text{ dissolvido}} * 100 \quad (18)$$

O volume de gás em cada uma das câmaras do reator é calculado subtraindo o volume do líquido em cada uma das câmaras, ao volume total da câmara catódica e da câmara anódica.

Sabendo que a fração molar de CO₂ na fase gasosa será igual a:

$$x_{CO_2} = 1 - \sum_{i=0}^n x_i \quad (19)$$

Sendo x_{CO_2} a fração molar de CO₂ na fase gasosa e x_i a fração molar de cada um dos gases presentes na fase gasosa,

O número de moles de cada gás i presente em cada uma das câmaras é estimado através da equação 20 desprezando a quantidade de vapor de água presente na fase gasosa:

$$n^{\circ} \text{ moles } i = \% i \text{ determinada por GC} * n^{\circ} \text{ de moles total de gás} \quad (20)$$

Através desta equação obtém-se assim o número de moles de CO formadas que será igual ao número de CO₂ convertido, atendendo à estequiometria da reação (2).

O número de moles de CO₂ dissolvido na equação 18 é estimado como a quantidade de CO₂ dissolvido apenas no volume de eletrólito que passou no eletrodo, que é dado pela seguinte equação 21:

$$\text{Volume eletrólito (ml)} = \text{caudal de recirculação} \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) * \text{tempo de reação (min)} \quad (21)$$

Calcula-se então o número de moles de H₂O e [EMIM][OTf] que passou no eletrodo pelas seguintes equações 22 e 23:

$$n^{\circ} \text{ moles } H_2O = \frac{\text{densidade } H_2O * \text{volume do electrólito} * 0,9}{\text{massa molar de } H_2O} \quad (22)$$

Onde a massa molar da H₂O= 18 g/mol e a densidade da mesma a 45°C e 10 bar é 0,99 g/ml.

$$n^{\circ} \text{ moles } EMIMOTf = \frac{\text{densidade } EMIMOTf * \text{volume do electrólito} * 0,1}{\text{massa molar de } EMIMOTf} \quad (23)$$

Onde massa molar da EMIMOTf= 260,23 g/mol e a densidade da mesma a 45°C e 10 bar é 1,39 g/ml. Assim, o número de moles total de eletrólito que passou no elétrodo é dado pela seguinte equação 24:

$$n^{\circ} \text{ moles total do electrólito} = n^{\circ} \text{ moles } H_2O + n^{\circ} \text{ moles } EMIMOTf \quad (24)$$

A quantidade de CO₂ dissolvida que se encontra presente no eletrólito é obtida através da solubilidade deste gás no eletrólito, que foi estimada como a solubilidade do CO₂ na água a 10 bar e a 45°C, dado que esta representa 90% da composição mássica do eletrólito. através da equação 25:

$$n^{\circ} \text{ moles } CO_2 \text{ dissolvido} = \text{solubilidade do } CO_2 \text{ no eletrólito (em moles de } CO_2 \text{ por mole de água ou de elétrolito) } * n^{\circ} \text{ moles total de eletrólito} \quad (25)$$

A seguinte Figura VI.1 expressa a solubilidade do CO₂ em função da temperatura para diferentes pressões de CO₂.

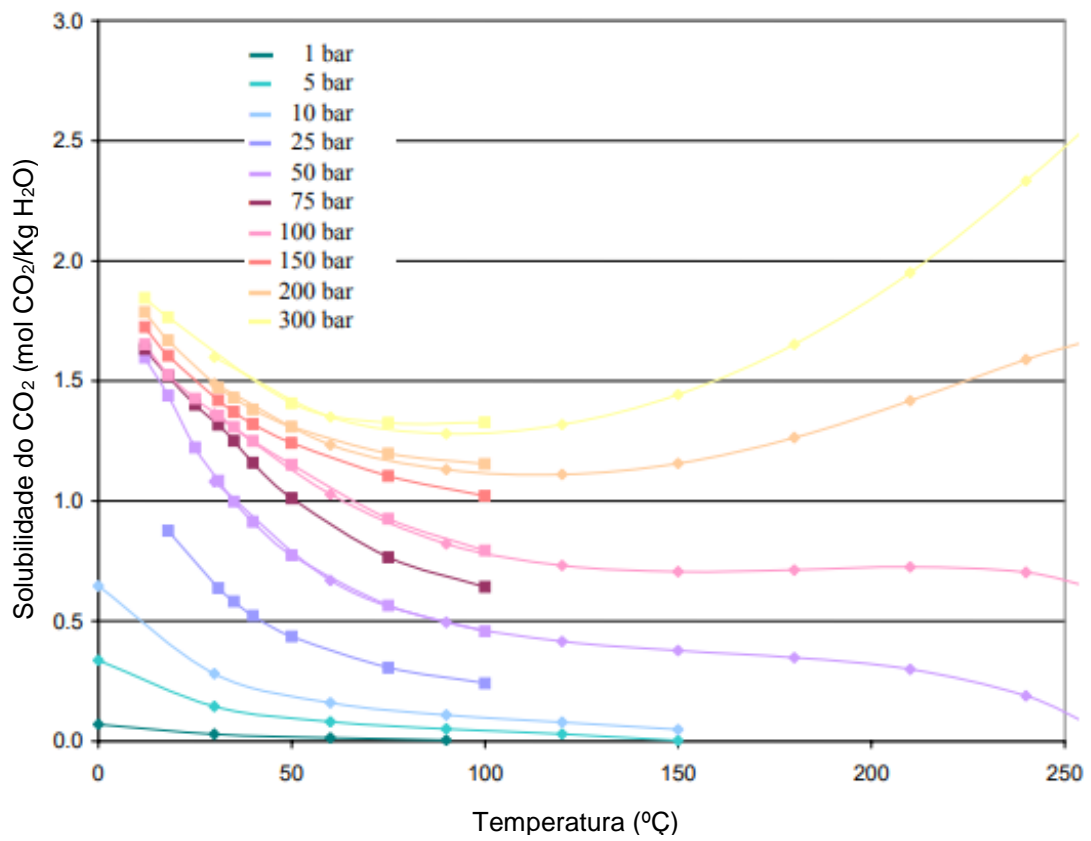


Figura VI.1- Solubilidade do CO₂ em função da temperatura para diferentes pressões (103).