

REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE DIÓXIDO DE CARBONO A ETILENO INCENTIVADA POR MICRO-ONDAS: TESTES EXPLORATÓRIOS E DESENVOLVIMENTO DE CÉLULA ELETROLÍTICA COMPATÍVEL COM MICRO-ONDAS (2ª FASE)

Camila Fernandes ¹; Luiz Alberto Jermolovicius ²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *Apresentam-se fatos sobre o gás carbônico, conhecido como gerador do efeito estufa. Ressalta-se a sua geração no contexto atual da sociedade do século XXI, tanto nos sistemas de geração de energia, como de transporte e indústrias químicas. É observada a impossibilidade de evitar a sua geração em vários processos químicos apenas pela substituição da matriz energética adotada, visto que nestes processos o gás carbônico é um coproduto. Apresenta-se a possibilidade de reciclagem química do dióxido de carbono por meio de sua redução eletroquímica a etileno. Há relatos de processos eletroquímicos capazes de tal redução. Entretanto, o estado da técnica não está desenvolvido o suficiente para operações economicamente viáveis. Na segunda fase deste projeto, desenvolveu-se duas células eletroquímicas de estudo da redução do dióxido de carbono com base nos conceitos utilizados na primeira fase. A análise do gás formado foi realizada no aparelho de Orsat e para cada célula desenvolvida, obteve-se 22% e 12% de gás carbônico e 29% e 28,4% de hidrocarbonetos insaturados, respectivamente. Além disso, a segunda célula eletrolítica apresentou uma maior corrente para a mesma voltagem empregada e um comportamento próximo ao constante do pH das soluções em relação a primeira célula devido a circulação contínua das soluções.*

Introdução

O dióxido de carbono, também conhecido como gás carbônico, é considerado uma molécula inerte visto que, com a água, é o produto final de todo processo de combustão, incluindo reações biológicas de oxidação celular (Aresta, 2010). Embora seja produzido por todos os organismos vivos, seja vegetal ou animal, por exemplo um homem adulto emite cerca de 0,9 kg de CO₂ por dia (Aresta, 2010), a principal fonte de gás carbônico é a combustão de combustíveis fósseis (carvão, gás natural, petróleo e óleo combustível) utilizado na produção de energia.

Também chamado de gás de efeito estufa, o gás carbônico absorve energia do sol e mantém a Terra à uma temperatura habitável, porém, desde o início da era pré-industrial tem ocorrido um aumento da sua concentração na atmosfera (Aresta, 2010). Este aumento acumulativo decorrente das atividades humanas, atualmente, apresenta efeitos negativos ao meio ambiente como a concentração de CO₂ em solos e oceanos, além de alterações climáticas irreversíveis como o aumento da temperatura ambiente (Aresta, 2010). Uma das principais fontes de origem dessa emissão intensa de CO₂ é a queima de combustíveis fósseis, tanto em termelétricas como em veículos automotores. Pressupõe-se que os combustíveis fósseis à base de carbono continuem a fornecer de 80 a 85% de energia consumida no mundo, ao menos até 2030 (Aresta, 2010). À vista disso, o grande aumento previsto das emissões de CO₂ tem ocasionado grande preocupação em relação ao aumento da temperatura da Terra.

Na indústria química além da queima de combustíveis fósseis ou de resíduos combustíveis, para geração de energia, há processos químicos em que ocorrem emissões de gás

carbônico intrínsecas aos sistemas de fabricação, consequência do processamento das matérias-primas, no qual o dióxido de carbono é produzido como coproduto. Por exemplo, na fabricação de amônia, metanol, óxido de cálcio e óxido de etileno (ABIQUIM). Nestes processos a simples substituição do combustível orgânico (fóssil ou corrente de descarte de produtos combustíveis) por energia elétrica não resulta na eliminação da geração de gás carbônico, pois ele é coproduto formado na reação química do processo. Devido à crescente demanda de consumo, a produção da indústria química tende a aumentar agravando ainda mais o quadro de poluição por gás carbônico.

No presente, a necessidade de controlar a produção e as emissões de gás carbônico é o centro de atenção dos universos científicos e industriais. Desta forma, várias tecnologias foram desenvolvidas (Aresta, 2010) para alcançar esse objetivo, tal como a substituição de carvão por óleo ou gás natural, a utilização de combustíveis sem carbono, o uso de energias e fontes renováveis, a captura de CO₂ e estocagem, e a reciclagem química do dióxido de carbono.

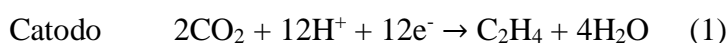
A reciclagem química do CO₂ é uma alternativa eficiente para atingir o objetivo do Protocolo de Kyoto, aprovado em 1997 e vigorando desde 2005 (Ministério do meio ambiente), mas sem efeitos satisfatórios em consequência da resistência de muitas indústrias e até países para atendê-lo pelo seu reflexo na lucratividade da indústria como um todo devido à restrição da fonte de energia mais usada, o combustível fóssil. A alternativa seria dispor de uma reciclagem química do gás carbônico, na qual o resíduo é transformado em um produto de valor e, assim, torne sua reciclagem/eliminação da biosfera economicamente viável, reduzindo as emissões de gás carbônico de modo sustentável e aproveitando ao máximo os seus produtos derivados.

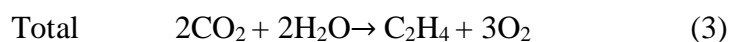
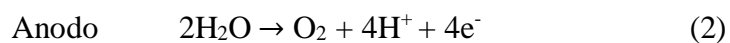
Há trabalhos pioneiros nesse tema, por exemplo redução do gás carbônico a monóxido de carbono (Sun e Qian, 2016), a metanol (Jazreen, et al. 2016) e a etileno (Orgura, 2013). Entretanto, no estado da técnica, ainda não há tecnologia viável para aplicações industriais, necessitando de maiores estudos (Mistry, et al. 2016) para viabilizá-las economicamente.

Com o intuito de colaborar na redução do gás carbônico na biosfera, em especial o gerado na indústria química e de visualizar a viabilidade técnica da redução eletroquímica de gás carbônico a eteno, propôs-se, na primeira fase do projeto, o estudo inicial da redução eletroquímica de dióxido de carbono com testes exploratórios e desenvolvimento da célula eletrolítica. Nesta segunda fase do projeto realizou-se o aprimoramento da célula eletrolítica e o estudo preliminar da influência das variáveis da eletrólise sobre o rendimento em etileno visando viabilizar um futuro experimento quantitativo.

Materiais e Métodos

Para o aprimoramento da célula eletrolítica de estudo da redução do dióxido de carbono da primeira fase do projeto, baseou-se no mesmo conceito utilizado anteriormente. Desse modo, utilizou-se o cobre como o catodo, polo negativo no qual ocorre a redução do CO₂ e formação de etileno (Ogura, 2013), e empregou-se o grafite como anodo, polo positivo em que ocorre a oxidação da água e formação de oxigênio (Ogura, 2013), como mostrado nas reações de (1) a (3) a seguir.





Dessa forma, desenvolveu-se uma célula eletroquímica composta por dois béqueres de 250 mL cada, separados por uma membrana trocadora de prótons (Yano, 2003), Nafion 212, e acoplados por meio de grampos. O catodo constituído por três barras de cobre foi conectado a um fio de cobre através de um parafuso, como mostrado na Figura 1.



Figura 1 – Catodo composto por três barras de cobre

O sistema de processamento adotado foi o contínuo de um fluxo de gás carbônico. Para tanto, utilizou-se um reservatório de CO_2 (ampola de 1 L), um pequeno compressor e um borbulhador para movimentar o fluxo de gás carbônico de forma a reciclar o gás efluente, visando aumentar a conversão de CO_2 inicialmente alimentado. Para armazenar o gás formado no processo utilizou-se a ampola de 1 L empregada também como reservatório de CO_2 . O aparelho montado é apresentado na Figura 2 e 3.



Figura 2 – Célula eletroquímica composta por béqueres

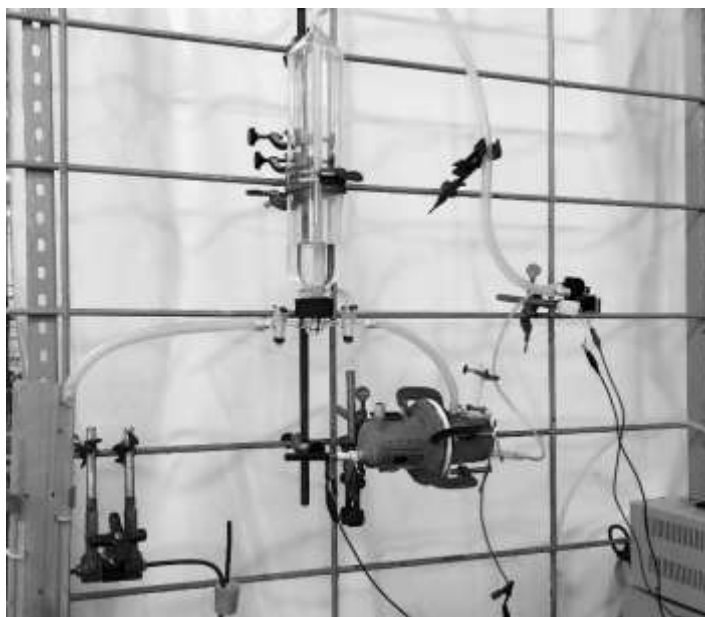


Figura 3 – Sistema contínuo de fluxo de CO₂

Após a montagem do sistema, acumulou-se o gás carbônico a ser reagido, na ampola de vidro e, em seguida, saturou-se de CO₂ (Kuhl, et al 2016) 350 mL de uma solução de bicarbonato de potássio 0,1 M (Hatsukade, 2014) com o auxílio de um lavador de gás. Logo após, essa solução saturada foi introduzida no compartimento do catodo, enquanto no anodo utilizou-se apenas uma solução de KHCO₃ 0,1 M.

Posteriormente, iniciou-se o processo empregando uma voltagem de 3,4 V. Sendo assim, as três válvulas da ampola foram abertas para circulação, em circuito fechado, do gás carbônico e do gás formado. Este processo de redução eletroquímica foi realizada durante 30 minutos e com o objetivo de análise da reação utilizou-se um medidor de pH. A cada 5 minutos de reação, mediu-se o pH da solução de cada compartimento.

Para a análise quantitativa da mistura gasosa formada no processo, visto que existem estudos que observam até 16 compostos formados (Kuhl, et al. 2012) após a redução eletroquímica do CO₂ com cobre, utilizou-se o aparelho de Orsat, apresentado na Figura 4. O aparelho é composto por uma bureta eudiométrica graduada de zero a 100 mL, onde são lidos os volumes gasosos, a qual comunica-se por meio de um tubo de borracha com um frasco nivelador. O aparelho é constituído também por vasos comunicantes cheios de tubos de vidro que aumentam a superfície de contato entre a amostra de gás e a solução de análise, estes vasos são unidos por um tubo em U ao eudiômetro, no qual é impelida a solução absorvente quando a amostra de gás é empurrada pela solução contida no frasco nivelador e no eudiômetro.



Figura 4 – Aparelho de Orsart

Para a realização da absorção dos gases formados na redução eletroquímica do CO_2 , utilizou-se uma solução de bureta composta por Na_2SO_4 saturado, acidificado 20% em peso, H_2SO_4 5% em volume e algumas gotas de alaranjado de metila. Inicialmente, adicionou-se a solução de bureta ao frasco nivelador, uma solução absorvente de KOH (a 30%) na pipeta em que o gás carbônico será absorvido e uma solução absorvente de água de bromo (14 gBr_2/L) na pipeta na qual os hidrocarbonetos insaturados serão absorvidos. Dessa forma, elevou-se o frasco nivelador até que a solução de bureta atingisse a marca de 100 mL da bureta eudiométrica, deixando-se aberta a válvula que a comunica com o exterior. A seguir, fechou-se essa válvula e conectou-se a ampola que continha o gás formado no processo de eletrólise. Sendo assim, abaixou-se o frasco nivelador até que a solução de bureta atingisse a marcação de zero no eudiômetro.

Repetiu-se de 3 a 4 vezes essa operação, a fim de eliminar todo o ar do aparelho, deixando-o apenas com os gases a serem analisados. Na última tomada nivelou-se o frasco com o nível da solução dentro do eudiômetro no ponto zero, a fim de se ter a pressão atmosférica também internamente no aparelho. Após o nivelamento na marca zero do eudiômetro, fechou-se a válvula que comunicava-se com a ampola, mantendo a amostra de gases dentro do aparelho. Por fim, para a realização da absorção da amostra, abriu-se a válvula que comunica o eudiômetro com a pipeta de absorção de CO_2 e, posteriormente, com a pipeta de absorção de hidrocarbonetos insaturados. Deste modo, elevou-se o frasco nivelador fazendo com que a mistura de gases entrasse em contato com a solução absorvente e em seguida, abaixou-se o frasco para que a mistura retornasse para o eudiômetro. Repetiu-se essa operação até se obter a leitura de um volume constante, a qual é efetuada igualando os níveis de solução no frasco nivelador e na bureta eudiométrica.

Após os resultados obtidos com a célula eletrolítica composta por béqueres com sistema contínuo de fluxo de CO_2 , desenvolveu-se uma segunda célula eletroquímica visando o aprimoramento do processo, visto que estudos observam que uma célula mais compacta com uma maior proximidade entre o catodo e anodo (Kuhl, et al. 2012), resultam no aumento do rendimento do gás formado. Desse modo, projetou-se a célula eletrolítica com o auxílio do software Tinkercad, representada pela Figura 4 e 5 em projeção 3D.

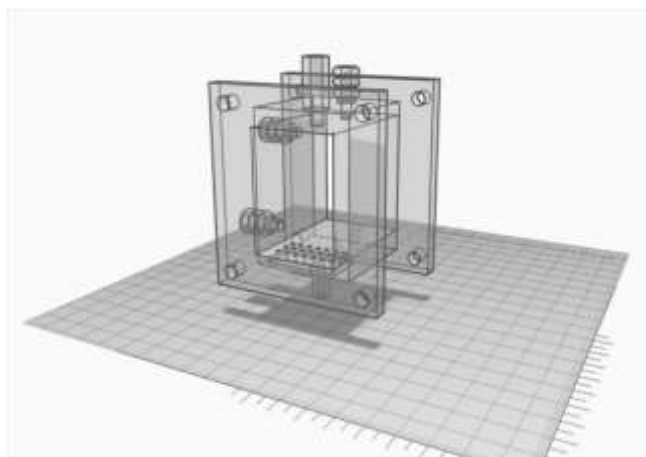


Figura 4 – Compartimento do catodo da segunda célula eletroquímica

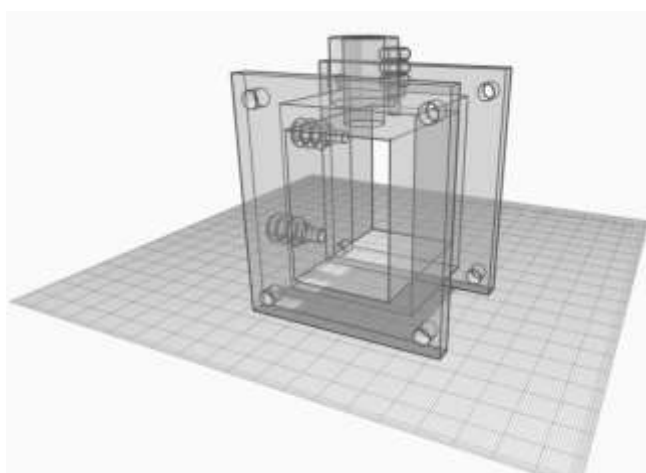


Figura 5 – Compartimento do anodo da segunda célula eletroquímica

Como observado na Figura 4 e 5, diversas modificações foram realizadas em relação à primeira célula eletrolítica desenvolvida. Sendo as principais, a célula de acrílico mais compacta, a aproximação entre o catodo e o anodo e o sistema contínuo de circulação da solução para cada compartimento com o auxílio de bombas de aquário. O sistema contínuo de fluxo de CO_2 foi o mesmo utilizado anteriormente. As figuras 6 e 7, apresentam a célula eletrolítica compacta e o sistema completo do processo de redução eletroquímica, respectivamente.

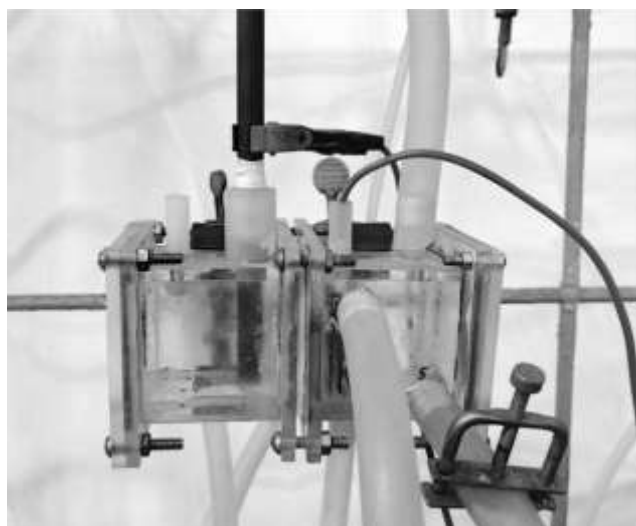


Figura 6 – Célula eletroquímica compacta de acrílico

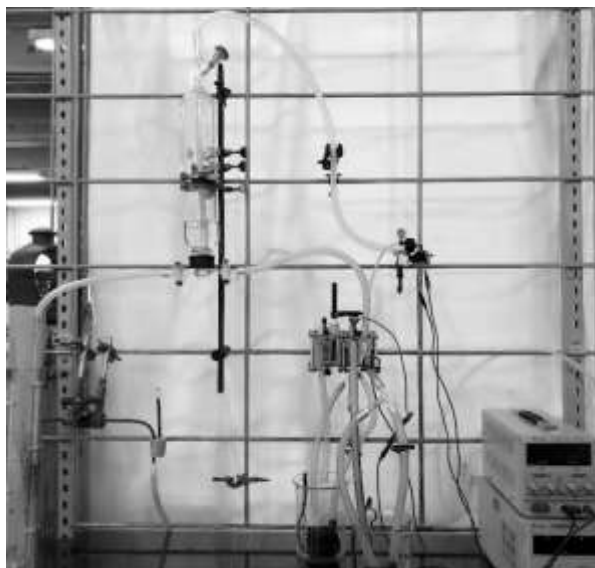


Figura 7 – Sistema montado do processo contínuo de circulação da solução e fluxo de CO₂

A mesma membrana, Nafion 212, foi utilizada e o catodo foi adequado para célula. Utilizou-se cinco barras quadradas de cobre conectadas a um fio de cobre através de um parafuso, como mostrado na Figura 8.



Figura 8 – Catodo de cobre modificado para segundo célula

No processo da redução eletroquímica empregou-se a mesma voltagem de 3,4 V, a mesma solução eletrolítica e realizou-se as mesmas operações aplicadas com a outra célula, visando a comparação dos resultados obtidos.

Resultados e discussão

No ensaio da redução eletroquímica do CO₂ com a primeira célula eletrolítica composta por béqueres, mediu-se o pH da solução de cada compartimento de 5 em 5 minutos de reação e obteve-se o comportamento representado pela Figura 7.

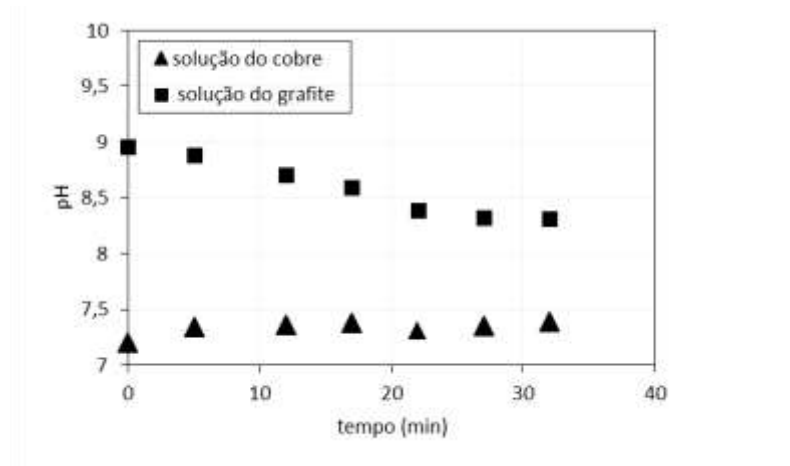


Figura 7 – pH da solução de cada compartimento em função do tempo da primeira célula eletrolítica

Na análise quantitativa com o aparelho de Orsat, obteve-se 22% de gás carbônico e 29% de hidrocarbonetos insaturados.

A Figura 8 apresenta o comportamento do pH das soluções de cada compartimento obtido no ensaio com a célula eletroquímica compacta de acrílico.

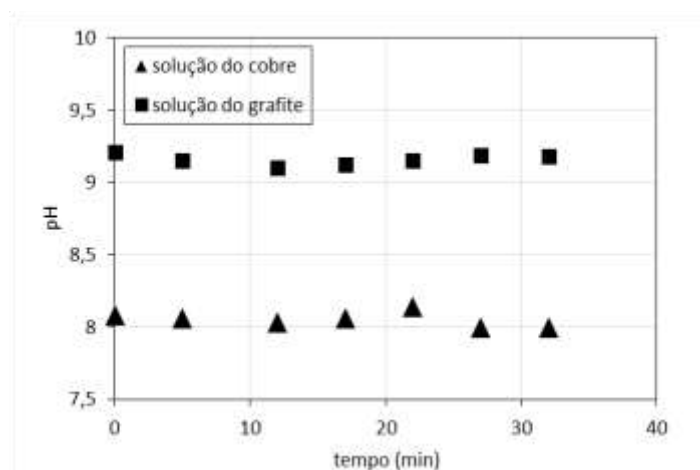


Figura 8 – pH da solução de cada compartimento em função do tempo da segunda célula eletrolítica

No teste de Orsat, foi obtido 12% de gás carbônico e 28,4% de hidrocarbonetos insaturados.

Nos ensaios empregou-se uma voltagem de 3,4 V, com a primeira célula eletrolítica composta por béqueres obteve-se uma corrente de 0,03 A e já com a segunda célula eletroquímica compacta de acrílico foi obtido uma corrente de 0,04 A.

Conclusões

Na análise do comportamento do pH das soluções, nota-se que a primeira célula eletrolítica apresentou uma maior variação do pH, isso se deve ao fato da segunda célula eletroquímica possuir um sistema de circulação contínua da solução para cada compartimento.

No teste de Orsat, o gás formado na primeira célula eletrolítica apresentou 22% de dióxido de carbono e 29% de hidrocarbonetos insaturados. Já o gás produzido na segunda célula eletroquímica apontou 12% de gás carbônico e 28,4% de hidrocarbonetos insaturados. No entanto, é necessário mencionar que pode conter erros de precisão.

Para a mesma voltagem empregada de 3,4 V, a segunda célula eletrolítica apontou uma maior corrente de 0,4 A.

A partir dos resultados obtidos, observa-se que a reação acontece porém há a necessidade de um estudo mais aprofundado visando o aperfeiçoamento da célula eletrolítica e eficiência do processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte dado pelo Instituto Mauá de Tecnologia (IMT) e pela equipe do LMO em especial o professor Edmilson Renato de Castro, a professora Renata Borges do Nascimento, o Alexandre Felipe Pliopas e a Lilian Cardoso de Mello.

Referências Bibliográficas

- ARESTA, M. **Carbon Dioxide as Chemical Feedstock**. 1 ed. Apúlia, Itália: Wiley- Vch, 2010. 394p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUM). **Quantificação das emissões de gases nos processos produtivos com potencial de gerar o efeito estufa no setor químico**. 1 jun. 2011. 33 slides.
- HATSUKADE, T.; et al. Insights into the electrocatalytic reduction of CO₂ on metallic silver surfaces. **Royal Society of Chemistry**, p.13814-13819, jun. 2014.
- JAZREEN, H. Q; LAUW, S. J. L; WEBSTER R. D. Electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol in the presence of pyridoxine (vitamin B6). **Electrochemistry Communications**, p. 69-73, mar. 2016.
- KENT, J. A. **Riegel's handbook of industrial chemistry**. 7ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1974.
- KUHL, K. P; CAVE, E. R; ABRAM, D. N; JARAMILLO, T. F. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. **Energy & Environmental Science**, p.7050-7059, fev. 2012.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Protocolo de Quioto**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-quioto>>. Acesso em: 2 maio 2017.
- MISTRY, H; VARELA, A. S; BONIFACIO C. S; ZEGKINOGLO, I; SINEV, I; CHOI, Y; KISSLINGER, K; STACH, E. A; YANG, J. C; STRASSER, P; CUENYA, B. R. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. **Nature Communications**, DOI: 10.1038/ncomms12123, p.1-8, jun. 2016.

- OGURA, K. Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene: Mechanistic approach. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 1, p. 41-49, jun. 2013.
- SUN, W; QIAN, C. Heterogeneous reduction of carbon dioxide by hydride-terminated silicone nanocrystal. **Nature Communications**, DOI: 10.1038/ncomms12553, p. 1-9, ago. 2016.
- YANO, H; TAKANA, T; NAKAYAMA, M; OGURA, K. Selective electrochemical reduction of CO₂ to ethylene at a three-phase interface on copper(I) halide-confined Cu-mesh electrodes in acidic solutions of potassium halides. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, p. 287-293, 10 out. 2003.