

Clean4G: Desenvolvimento de um processo de electrocracking de biomassa liquefeita. Hidrogénio e aplicações à biorrefinaria na indústria do cimento

Jéssica Daniela da Silva Vicente

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em:

Engenharia Química

Orientadores: Dr. Diogo Miguel Franco dos Santos

Dra. Maria Margarida Pires dos Santos Mateus

Júri

Presidente: Prof. Carlos Manuel Faria de Barros Henriques

Orientador: Dr. Diogo Miguel Franco dos Santos

Vogal: Dr. José Augusto Dâmaso Condeço

Novembro de 2021

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Dr. Diogo Santos e à Dra. Margarida Mateus por me terem dado esta oportunidade de realizar tese num tema tão pertinente e atual como este, obrigado pela orientação e atenção dada.

Agradeço a todo o grupo do CeFEMA (*Center of Physics and Engineering of Advanced Materials*) e do grupo CERENA (Centro de Recursos Naturais e Ambiente) do Instituto Superior Técnico pelo acolhimento e pela ajuda dada. Agradeço especialmente ao Tiago Silva e à Raisia Oliveira que me ensinaram todos os procedimentos experimentais e me acompanharam nas inúmeras horas passadas nos laboratórios.

Ao Dr. Joaquim Branco que permitiu a realização das análises de cromatografia gasosa.

À minha colega Alexandra Sousa que definitivamente tornou estes anos muito mais suportáveis e divertidos, foi um prazer ter trabalhado a teu lado em tantos projetos e cadeiras.

Às minhas avós, Maria Vitória e Deolinda, assim como à minha terceira avó, a minha tia Helena agradeço todo o amor, carinho e paciência ao longo de todo o curso. Sofreram comigo todos os percalços e derrotas que sofri nesta caminhada, assim como celebraram comigo todas as vitórias e conquistas, se consegui chegar ao fim deste caminho, a elas o devo.

Aos meus avós Manuel e Octávio agradeço todos os ensinamentos que me passaram ao longo dos anos e que me tornaram na pessoa resiliente e trabalhadora que sou hoje, espero ter-vos deixado orgulhosos onde quer que vocês estejam.

Ao meu namorado Eduardo que foi um constante apoio durante todos os altos e baixos do curso e também da vida ao longo destes anos. És um porto de abrigo, uma claque e muitas vezes um explicador. Nunca me faltou amor, carinho e paciência da tua parte, foste a pessoa que nunca duvidou das minhas capacidades, mesmo quando eu própria o fazia.

Agradeço ao meu pai Sérgio todos os esforços que fez por mim para que fosse bem-sucedida nesta tão importante etapa da minha vida.

Agradeço aos meus irmãos, Flávia e Martim, à minha tia Octávia e ao meu primo Manuel por tornarem os meus dias cinzentos mais alegres e por me ajudarem a relativizar a vida.

Agradeço ao resto da família e aos meus amigos, que não são menos importantes, agradeço toda a paciência dos dias difíceis que passei, todas as palavras de conforto e coragem, obrigado por me terem ajudado a chegar aqui.

Resumo

As alterações climáticas são um problema cada vez mais notório no ambiente e no nosso planeta. A maior causa deste problema são as emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera. Para reduzir estas emissões foram criados acordos entre os países das nações unidas com metas para cada país, com a intenção da diminuição das emissões nacionais destes gases prejudiciais. Não só os países, mas também as empresas acrescentaram o objetivo de reduzir as emissões à sua agenda. A indústria do cimento é das indústrias químicas que produz um volume elevado de emissões destes gases. A solução para esta problemática pode passar pela captura do CO₂ e a sua posterior utilização noutra processo. A redução eletroquímica do CO₂ apresenta-se como uma solução promissora para a utilização desse CO₂ capturado e com um elevado potencial.

No trabalho realizado foi estudada a redução eletroquímica do CO₂ em simultâneo com a oxidação de uma emulsão de liquefeito industrial de serrim de eucalipto. Efetuaram-se estudos fundamentais, nomeadamente voltametrias cíclicas (CV) e voltametrias de varrimento linear (LSV), onde se verificou que de entre os materiais estudados, o cobre se apresentava como o melhor a utilizar como cátodo, enquanto a grafite seria o mais indicado a utilizar enquanto ânodo. Comprovou-se pelas cronoamperometrias e pelas curvas de polarização que o sistema Cu-grafite é um sistema estável para efetuar as eletrolises. Efetuaram-se eletrólises utilizando cobre como cátodo e grafite como ânodo. Nas eletrólises de 9h sem borbulhamento de CO₂ a 25 °C não foi contabilizada a produção de nenhum gás. Produziram-se 160 mL de gás durante 9h de eletrolise a 55°C. Após as eletrólises efetuadas os eletrólitos foram analisados e não foi detetada uma diferença significativa no espectro obtido por FTIR, antes e depois da eletrólise. Excetuando na emulsão da eletrólise com borbulhamento de CO₂ à temperatura de 25 °C, onde é possível observar uma ligeira diminuição do pico de absorvância associado à ligação C-H e um ligeiro aumento da ligação que corresponde à deformação da ligação C-H e o desaparecimento do ombro da ligação correspondente à ligação C=O. A mesma amostra é a única que aumenta a percentagem de humidade após a eletrólise, o que indica a oxidação de algumas ligações ou ocorrência de reações de despolimerização durante a eletrólise, que aumentam o teor de humidade da emulsão. Foi efetuada uma análise com cromatografia gasosa ao gás de saída da eletrólise onde se verificou que não ocorre a redução do CO₂ borbulhado. A cromatografia gasosa detetou apenas hidrogénio, dióxido de carbono e oxigénio, sendo que este último se concluiu ser de uma fuga no sistema. A quantidade de hidrogénio produzido mantém-se inalterada quando o caudal de CO₂ alimentado ao sistema diminui.

Através das análises efetuadas não é possível concluir que tenha ocorrido a produção de compostos resultantes da redução eletroquímica do CO₂, no entanto é possível concluir que ocorreu o electrocracking do liquefeito na eletrólise a 25°C com borbulhamento de CO₂.

Palavras-chave: electrocracking; biomassa liquefeita; eletrólise de bio-óleo; redução de CO₂, geração de hidrogénio.

Abstract

Climate change is becoming an important problem in our environment and our planet. The major cause is the increasing emission of greenhouse gases into the atmosphere. To reduce these emissions were created agreements between the United Nations countries with targets for each country. Not only the countries but also the companies added to their objectives the reduction of their emission of greenhouse gases. The cement industry is one of the chemical industries that produce a huge volume of these gases. The electrochemical reduction of CO₂ brings a solution to this problem.

In this current research, it was studied the electrochemical reduction of CO₂ simultaneously with the oxidation of an emulsion of liquefied biomass of eucalyptus. Fundamental studies like CV's and LSV's were conducted, and it was concluded that the best material to use as a cathode would be copper and the best material to be used as anode would be graphite. It was proven by the chronoamperometry and the polarization curves that the system Cu-graphite is a stable system to use in electrolysis. In the electrolysis, it was used copper as the cathode and graphite as the anode. At the 9 hours electrolysis without the bubbling of CO₂ at 25 °C was not detected the production of any gas. However, during the 9 h electrolysis at 55 °C were produced 160 mL of gas. After the electrolysis, the electrolytes were analyzed, and it wasn't detected a significant difference in the spectrum obtained by the FTIR analysis before and after the electrolysis, except in the electrolysis emulsion with CO₂ bubbling at a temperature of 25°C, where it is possible to observe a slight decrease in the absorbance peak associated with the C-H bond and a slight increase in the bond that corresponds to the deformation of the C-H bond and the disappearance of the bond corresponding to the C=O bond. The same sample is the only one that increases the moisture content after electrolysis, which indicates the oxidation of some bonds or occurrence of depolymerization reactions during electrolysis, which increases the moisture content of the emulsion. Was performed an analysis using gas chromatography to the exiting gas of the electrolysis cell and it was concluded that doesn't occur the reduction of the bubbled CO₂. The chromatograph detects only hydrogen, carbon dioxide, and oxygen, this last one was concluded to appear from a leak in the system. The amount of hydrogen produced remains unchanged when the CO₂ flow decreases.

Through the analyzes carried out, it is not possible to conclude that the production of compounds has occurred through the electrochemical reduction of CO₂, however, it is possible to conclude that the electrocracking of the liquefied in electrolysis at 25 °C with CO₂ bubbling occurred.

Keywords: electrocracking; liquefied biomass; bio-oil electrolysis; CO₂ reduction; hydrogen generation.

Índice

Agradecimentos.....	I
Resumo.....	III
Abstract	IV
Lista de Tabelas.....	VII
Lista de Figuras	VIII
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	X
Objetivos	1
1. Introdução.....	2
2. Hidrogénio.....	4
2.2. Produção e utilizações.....	5
2.3. Hidrogénio como energia do futuro	6
3. Biomassa.....	7
3.1. Valorização Energética da Biomassa	9
3.2. Liquefação	10
4. Indústria do cimento	12
4.1. O processo de fabrico.....	12
4.2. Emissões de CO ₂	13
4.3. Projeto <i>Clean4G</i>	14
5. Eletroquímica.....	15
5.1. Célula eletroquímica	15
5.1.1. Eléttodos de referência.....	16
5.2. Estudos Fundamentais	17
5.2.1. Equação de <i>Tafel</i>	19
6. Redução eletroquímica do CO ₂	20
6.1. Borbulhamento de CO ₂	23
6.2. Temperatura e Pressão	23
6.3. Células eletroquímicas para a redução do CO ₂	24
7. Electroc cracking	26
8. Métodos laboratoriais	27

8.1.	Materiais Utilizados	27
8.1.1.	Preparação da emulsão	27
8.2.	Medições Iniciais	28
8.3.	Estudos fundamentais	28
8.4.	Eletrólises.....	29
8.4.1.	Curvas de polarização	29
8.4.2.	Eletrólises de longa duração.....	30
8.4.3.	Cromatografia Gasosa	31
8.5.	Análises ao eletrólito.....	33
8.5.1.	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)</i>	34
9.	Resultados e Discussão.....	35
9.1.	Medições Iniciais	35
9.2.	Estudos Fundamentais	36
9.2.1.	Voltametrias Cíclicas	36
9.2.2.	Estudo da Zona Anódica	41
9.2.3.	Estudo da Zona Catódica e Análise de <i>Tafel</i>	43
9.2.4.	Curvas de polarização	51
9.2.5.	Cronoamperometria.....	52
9.3.	Eletrólise	53
9.3.1.	Cromatografia Gasosa.....	54
9.3.2.	Elétrodos	56
9.4.	Análises ao eletrólito.....	57
9.4.1.	FTIR.....	60
9.4.2.	Teor de humidade.....	62
10.	Conclusões	63
11.	Trabalhos Futuros.....	65
12.	Referências Bibliográficas	66
Anexos.....		72
Anexo A.....		72
Anexo B		73

Lista de Tabelas

Tabela 1- Variação da concentração de gases estufa na troposfera entre 1750 e 2015 [2].	2
Tabela 2- Energia específica e densidade energética de combustíveis. (Adaptado da ref. [8]).	4
Tabela 3- Produtos obtidos na redução do CO ₂ , número de elétrons trocados e potencial padrão da reação (Adaptado da ref. [58]).	20
Tabela 4- Metais utilizados como cátodo na redução de CO ₂ e o composto que produzem em maior quantidade [37].	21
Tabela 5- Compilação de artigos de redução eletroquímica do CO ₂ em eletrólito orgânico, com o eletrólito orgânico estudado, o eletrocatalisador utilizado e os produtos formados na reação.	22
Tabela 6- Reagentes utilizados.	27
Tabela 7- Área de superfície de cada eletrodo de trabalho.	29
Tabela 8- Eletrólises realizadas para análise de cromatografia gasosa.	33
Tabela 9- Valores de pH da emulsão e de solução 1 M KOH, com e sem CO ₂ .	35
Tabela 10- Determinação do coeficiente de Tafel, do coeficiente de transferência de carga e a densidade de corrente de troca para o eletrodo de platina nas várias condições estudadas nos dois eletrólitos.	45
Tabela 11- Determinação do coeficiente de Tafel, do coeficiente de transferência de carga e a densidade de corrente de troca para o eletrodo de níquel nas várias condições estudadas nos dois eletrólitos.	47
Tabela 12- Determinação do coeficiente de Tafel, do coeficiente de transferência de carga e a densidade de corrente de troca para o eletrodo de cobre nas várias condições estudadas nos dois eletrólitos.	50
Tabela 13- Tempo de retenção de compostos esperados.	54
Tabela 14- Área dos picos obtidos no cromatograma.	55
Tabela 15- Variação da massa do eletrodo de grafite em cada eletrólise realizada	56
Tabela 16- Condutividade e pH da emulsão final após 9 h de eletrólise com condições variáveis.	57
Tabela 17- Associação de picos de absorbância determinados experimentalmente com picos de absorbância da literatura [22, 57].	60
Tabela 18- Percentagem de humidade da emulsão após 9h de eletrólise com condições variáveis.	62

Lista de Figuras

Figura 1-Emissões globais de CO ₂ por ano e previsão do impacto de medidas climáticas [7].	3
Figura 2-Estimativa do volume de hidrogénio por ano por sector até 2070 [14].	6
Figura 3- Produção de energia através de biocombustíveis, por país em 2020 [18].	7
Figura 4-Arranjo espacial da lenhina, hemicelulose e celulose na lenhocelulose. (Adaptado da ref. [20]).	8
Figura 5-Estrutura da celulose. (Adaptado da ref. [20]).	8
Figura 6-Hexoses e pentoses mais abundantes na hemicelulose. (Adaptado da ref. [20]).	8
Figura 7-Monómeros a partir dos quais a lenhina é biosintetizada. (Adaptado da ref. [20]).	9
Figura 8- Processos para conversão energética da biomassa lenhocelulósica e produtos obtidos na conversão termoquímica.	9
Figura 9- Diagrama de blocos de um processo típico de liquefação. (Adaptado da ref. [19]).	10
Figura 10- Diagrama de blocos da instalação piloto ENERGREEN.	11
Figura 11- Esquema da produção de cimento [10].	13
Figura 12-Emissões globais de gases estufa por setor no ano de 2016 [3].	13
Figura 13-Célula de 3 elétrodos. (Adaptado da ref. [22]).	15
Figura 14-Eletrolisador. (Adaptado da ref. [62]).	16
Figura 15-Eléttrodo padrão de hidrogénio. (Adaptado da ref. [59]).	16
Figura 16-Eléttrodo saturado de calomelanos [31].	17
Figura 17-Exemplos de voltametria linear e cíclica. [63].	18
Figura 18- Exemplos de voltametrias cíclicas de um sistema reversível (a) e irreversível (b) [33].	18
Figura 19-Perturbação em degrau do potencial (a) e curvas típicas de uma cronoamperometria (b) [30].	19
Figura 20- Variação da concentração de CO ₂ e do pH com o aumento na pressão e da temperatura numa solução de 0,1 M KHCO ₃ . (Adaptado da ref. [50]).	24
Figura 21-Células utilizadas na redução do CO ₂ . A-Célula em H; B-Reatores de fluxo com membrana [51].	24
Figura 22- Montagem para estudos fundamentais. (1-Eléttrodo de referência, 2-Eléttrodo de trabalho, 3-Contra-Eléttrodo).	28
Figura 23-Montagem para curvas de polarização. (1-Cátodo, 2-Ânodo, 3-Agitação, 4-Borbulhamento de CO ₂ , 5-Banho de aquecimento).	30
Figura 24- Interior da célula de eletrólise. (A); Montagem para eletrólise com medição do caudal de gás de saída com o medidor de gás da marca RITTER. (B)	31
Figura 25-Esquema de um sistema de cromatografia gasosa. (Adaptado da ref. [32]).	32
Figura 26- Esquema do programa de temperaturas utilizado na cromatografia gasosa.	33
Figura 27- CVs da platina a T _{amb} e 50 mV s ⁻¹ nas várias condições estudadas.	36
Figura 28- CVs da platina a T _{amb} e 50 mV s ⁻¹ , na emulsão e na solução 1 M KOH nas várias condições estudadas.	36
Figura 29- CVs do níquel a T _{amb} e 50 mV s ⁻¹ nas várias condições estudadas.	37
Figura 30- CVs do níquel a T _{amb} e 50 mV s ⁻¹ , na emulsão e na solução 1M KOH nas várias condições estudadas.	38

Figura 31- CVs do cobre a T_{amb} e 50 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.	38
Figura 32- CVs do cobre a T_{amb} e 50 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1M KOH nas várias condições estudadas.	39
Figura 33- CVs da grafite a T_{amb} e 50 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.	40
Figura 34- CVs da grafite a T_{amb} e 50 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1M KOH nas várias condições estudadas.	41
Figura 35- CVs a várias velocidades com e sem borbulhamento de CO_2 , utilizando eletrodo de platina. .	41
Figura 36- CVs a várias velocidades com e sem borbulhamento de CO_2 , utilizando eletrodo de níquel. ...	42
Figura 37- CVs a várias velocidades com e sem borbulhamento de CO_2 , utilizando eletrodo de grafite...	42
Figura 38- LSVs da platina a T_{amb} e 1 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.....	43
Figura 39- LSVs da platina a T_{amb} e 1 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1M KOH nas várias condições estudadas.	44
Figura 40- Curvas de Tafel do níquel obtidas através dos LSVs para todas as condições estudadas.	44
Figura 41- LSVs do níquel a T_{amb} e 1 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.	46
Figura 42- LSVs do níquel a T_{amb} e 1 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1 M KOH nas várias condições estudadas.	46
Figura 43- Curvas de Tafel do níquel obtidas através dos LSVs para todas as condições estudadas.	47
Figura 44- LSVs do cobre a T_{amb} e 1 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.	48
Figura 45- LSVs do cobre a T_{amb} e 1 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1M KOH nas várias condições estudadas.	49
Figura 46- Curvas de Tafel do cobre obtidas através dos LSVs para todas as condições estudadas.	49
Figura 47- Curva de polarização do sistema Cu-Grafite às temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$, com e sem CO_2	51
Figura 48- Curva de polarização do sistema Cu-Ni às temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$, com e sem CO_2	51
Figura 49- Cronoamperometria do cobre na emulsão às temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$	52
Figura 50- Cronoamperometria do cobre na emulsão às temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$, com borbulhamento de CO_2	52
Figura 51- Gás produzido por tempo decorrido de eletrólise com borbulhamento de N_2 e $T=55 \text{ }^\circ\text{C}$	53
Figura 52- Cromatogramas dos ensaios efetuados e respectivas condições.	54
Figura 53- Eletrodo de cobre inicial (a), eletrodos de cobre após 9h de eletrólise a 25°C (b) e 55°C (c) com borbulhamento de N_2 e eletrodos de cobre após 9h de eletrólise a 25°C (d) e 55°C (e) com borbulhamento de CO_2 (da esquerda para a direita).	56
Figura 54- CVs da emulsão inicial e das emulsões finais das diferentes eletrólises realizadas.....	58
Figura 55- CVs a várias velocidades da emulsão inicial e das emulsões finais das diferentes eletrólises realizadas.	59
Figura 56- FTIR da emulsão após 9 h de eletrólise com borbulhamento de N_2 à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$	60
Figura 57- FTIR da emulsão após 9h de eletrólise com borbulhamento de N_2 à temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$	61
Figura 58- FTIR da emulsão após 9h de eletrólise com borbulhamento de CO_2 à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. .	61
Figura 59- FTIR da emulsão após 9h de eletrólise com borbulhamento de CO_2 à temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$. .	62

Lista de Abreviaturas e Símbolos

- α** - Coeficiente de transferência de carga
- η** - Sobrepotencial
- wt. %**- Percentagem mássica
- CG**- Cromatografia Gasosa
- CO₂eq**- Equivalentes de dióxido de carbono
- CV**- Voltametria cíclica
- E**- Potencial
- E₀**- Potencial Padrão
- F**- Constante de Faraday
- FTIR**- do inglês “*Fourier-transform infrared spectroscopy*”
- GDL**- Camada difusora de gás
- HER**- Reação de evolução do hidrogénio
- I**- Corrente
- j**- Densidade de corrente
- j₀**- Densidade de corrente de troca
- LSV**- Voltametria de varrimento linear
- OCP**- Potencial de circuito aberto
- OER**- Reação de evolução do oxigénio
- P**- Pressão
- R**- Constante universal dos gases perfeitos
- RHE**- Eléctrodo reversível de hidrogénio
- SCE**- Eléctrodo saturado de calomelanos
- T**- Temperatura
- t_r**- Tempo de retenção
- TWh**- Terawatt-hora

Objetivos

As elevadas emissões de CO₂ da indústria cimenteira sempre foram uma preocupação para o grupo *Secil* e este tem vindo a fazer mudanças para reduzir as suas emissões. Neste âmbito foram desenvolvidas várias parcerias e projetos com o objetivo de diminuir não só as emissões de gases estufa, como também aumentar a sustentabilidade da empresa. A presente dissertação foi realizada, em parceria com o grupo *Secil*, no âmbito de um destes projetos, designado *Clean4G*, ao abrigo do acordo Portugal 2020, com o código POCI-01-0247-FEDER-038323.

Neste trabalho estudou-se a possibilidade de reduzir electroquimicamente o dióxido de carbono em produtos de valor acrescentado enquanto simultaneamente se realizava o electrocracking do liquefeito industrial. Foram efetuados estudos fundamentais com diferentes materiais e foram realizadas eletrólises com diferentes condições experimentais, de modo a averiguar a viabilidade do conceito. Utilizou-se como eletrólito uma emulsão com o liquefeito industrial produzido na fábrica Secil/CMP Pataias.

A redução eletroquímica do CO₂ em liquefeito industrial tem como objetivo final a conversão do CO₂ gerado no processo de produção de cimento num combustível gasoso limpo para utilização no mesmo processo. O combustível produzido será injetado nos fornos de produção de cimento, diminuindo assim as emissões totais de CO₂ para a atmosfera.

1. Introdução

A procura por soluções mais ecológicas é uma das grandes preocupações do século XXI, tanto na sociedade como na indústria química. O aquecimento global e as mudanças climáticas são consequências do aumento da concentração de gases de efeito de estufa na atmosfera terrestre e têm sido assuntos extensamente debatidos.

O aumento da concentração desses gases tem como principal consequência o aumento da temperatura média da superfície da terra e dos oceanos, levando a uma diminuição da água armazenada nos glaciares e aumento do nível médio das águas do mar. Este efeito destabiliza os ecossistemas terrestres e marítimos, a agricultura e a linha costeira de vários países [1].

Os gases de efeito de estufa mais comuns na atmosfera são: ozono, metano, óxido nitroso e dióxido de carbono. De acordo com o *Carbon Dioxide Information Analysis Center* todos os gases de estufa aumentaram a sua concentração na troposfera nos últimos séculos, sendo o dióxido de carbono (CO₂) o gás com concentração mais elevada, como se pode observar na Tabela 1.

Tabela 1- Variação da concentração de gases estufa na troposfera entre 1750 e 2015 [2].

	Estimativa da concentração troposférica anterior a 1750	Concentração troposférica 2015
CO₂	~ 280 ppm	399,5 ppm
CH₄	722 ppb	1834 ppb
N₂O	270 ppb	328 ppb
O₃	237 ppb	337 ppb

Em 2015 foram emitidos aproximadamente 50 biliões de toneladas de CO₂eq, dos quais 74,4% correspondem a emissões de CO₂. O maior contributo para as emissões de CO₂ provém da produção de eletricidade e calor. Outros setores também contribuem com alguma relevância para o aumento destas emissões assim como, os transportes, a construção e a indústria [3].

Para reduzir os efeitos prejudiciais no ambiente e reduzir drasticamente as emissões de CO₂ surgiu a *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC) em 1994. Atualmente é constituída por 197 países, incluindo Portugal [4]. Esta organização tem como objetivo criar medidas que estabilizem as concentrações de gases estufa na atmosfera a um nível tal que as emissões causadas não interfiram com o aquecimento global. Estas medidas são comuns a todos os países que pertencem à UNFCCC [5].

O acordo de Paris em 2015 foi um acordo inovador. Foi o primeiro acordo celebrado entre 196 países onde todos se comprometeram a cumprir metas para combater o aquecimento global. Este acordo requer transformações económicas e sociais, assim como metas de redução de emissões de CO₂eq para cada país. Foi acordado que cada um dos participantes teria de submeter em 2020 um plano nacional com medidas individuais [6].

Na Figura 1, podemos observar as emissões globais de CO₂eq por ano e o impacto das medidas adotadas no acordo de Paris (a azul), assim como as emissões estimadas caso não existisse nenhuma medida de controlo (linha laranja, *Pre-Paris Baseline*). Na mesma figura existe também uma estimativa da diminuição das emissões baseada em algumas medidas já anunciadas para a conferência da UNFCCC em Glasgow, que irá decorrer em novembro deste ano de 2021 (linha amarela, *Announced Pledges*). O objetivo final da UNFCCC será atingir o balanço zero nas emissões até 2050 (linha verde, *Net Zero by 2050*). Apesar das medidas anunciadas até ao momento, tanto em Paris como em Glasgow, podemos observar que estas ainda não são suficientes para atingir o objetivo final e que existe ainda uma discrepância entre medidas e objetivos [7].

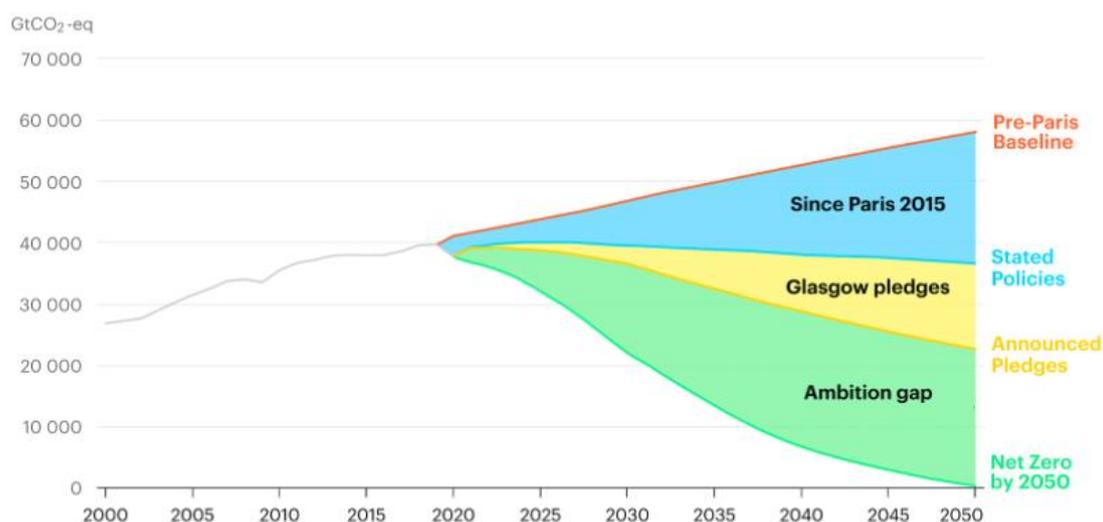


Figura 1-Emissões globais de CO₂eq por ano e previsão do impacto de medidas climáticas [7].

A comunidade científica, assim como a sociedade em geral, está cada vez mais ciente das consequências da emissão de gases estufa. De forma a alcançar o objetivo de reduzir as emissões de CO₂eq anuais até 2050, será necessário encontrar formas de eliminar as emissões ou criar combustíveis alternativos que possam substituir os combustíveis fósseis utilizados atualmente na produção de energia e calor, como o hidrogénio ou a biomassa.

2. Hidrogénio

O hidrogénio (H_2) é considerado atualmente como uma das principais formas de produzir energia limpa do futuro. Além de ser o terceiro elemento químico mais abundante na crosta terrestre, também é considerado um combustível ecológico visto que apenas produz água como subproduto [8]. Outra grande vantagem é que o hidrogénio é o combustível com maior energia específica comparando com os combustíveis fósseis mais utilizados atualmente, como se pode observar pela Tabela 2.

Tabela 2- Energia específica e densidade energética de combustíveis. (Adaptado da ref. [8]).

Combustível	Energia específica (kWh kg⁻¹)	Densidade energética (kWh dm⁻³)
Hidrogénio Líquido	33,3	2,37
Hidrogénio (200 bar)	33,3	0,53
Gás Natural (200 bar)	13,9	2,3
Petróleo	12,8	9,5
Diesel	12,6	10,6
Carvão	8,2	7,6

2.1. Classificação do hidrogénio

O hidrogénio normalmente pode ter várias classificações com base na forma como é produzido. Apesar de ainda não existir uma classificação oficial e mundial, existem alguns termos de classificação do hidrogénio atualmente, com base ou na sua forma de produção ou nas emissões de CO_2 geradas na sua produção [9, 10]:

-Hidrogénio eletrolítico: produzido através da eletrólise da água, independentemente da fonte de energia empregada na sua produção. Tem em conta apenas o meio através do qual o H_2 é produzido, não tem em conta as emissões de CO_2 provenientes da fonte de energia utilizada na eletrólise;

-Hidrogénio verde: produzido através da eletrólise da água, utilizando eletricidade proveniente de fontes renováveis com aproximadamente emissões zero no processo, ou seja, não gerou nenhuma emissão de gases de efeito estufa na sua produção, direta ou indiretamente. É também conhecido como hidrogénio renovável ou limpo;

-Hidrogénio cinzento: produzido através de processos intensivos em carbono, que utilizam combustíveis fósseis. Nomeadamente os processos de *Steam reforming* em refinarias e processos de gasificação de carvão;

-Hidrogénio azul: é o hidrogénio produzido com origem em combustíveis fósseis com captura de carbono, onde os gases emitidos são capturados. Isto traduz-se numa diminuição elevada das emissões, no entanto como o processo não é 100% eficaz este tipo de hidrogénio ainda tem emissões de carbono associadas à sua produção.

2.2. Produção e utilizações

O hidrogénio não está disponível na sua forma livre em grande quantidade, mas pode ser facilmente obtido através de reações químicas ou processos eletroquímicos. Pode ser obtido através de gás natural, carvão, biomassa, água, sulfureto de hidrogénio (H₂S) ou com hidretos de metais [11].

O hidrogénio já é utilizado em diversas indústrias: metal, polímeros, cerâmicos, eletrónicos, química, alimentar e de óleos. Atualmente são produzidas aproximadamente 120 biliões de toneladas de hidrogénio mundialmente, no entanto apenas dois terços correspondem ao gás puro, sendo um terço da produção correspondente a uma mistura de gases [11].

O hidrogénio pode ser utilizado como combustível em turbinas para gerar eletricidade através da combustão gerando energia cinética e mecânica, no entanto, as células combustíveis de hidrogénio são os equipamentos mais estudados. Estas células convertem diretamente energia química em energia elétrica e possuem uma elevada eficiência de conversão, entre 60 a 70%. Estas células podem ser utilizadas em veículos elétricos, substituindo os veículos com motores de combustão que contribuem para as emissões de gases estufa [11].

Estima-se que até 2050, 20 a 50 % da indústria dos transportes será movida a hidrogénio e que este combustível corresponderá a 18% da procura energética [12, 13].

A eletricidade produzida através de fontes de energia renováveis atuais não pode ser armazenada, no entanto o hidrogénio no setor energético poderá ser extremamente útil no armazenamento energético, durante dias, semanas ou até meses. Nas estimativas para 2050, 15% da energia produzida poderá ser transformada em hidrogénio e depois convertida em eletricidade quando necessária [13].

Na Figura 2 é possível observar uma estimativa do volume de hidrogénio por ano, por sector até 2070. Esta estimativa assume que o hidrogénio produzido é hidrogénio verde ou azul [14]. Como se pode observar, a utilização do hidrogénio no sector dos transportes em 2019 não é representada, no entanto de acordo com as estimativas, o volume de hidrogénio aplicado nesse sector vai aumentando progressivamente e no ano de 2070 corresponde a um dos sectores que requer um maior volume de hidrogénio. O mesmo aumento ocorre na utilização do hidrogénio no setor energético, contudo verifica-se uma estabilização no volume utilizado a partir de 2060. Estima-se que a produção de combustível sintético sofra um grande aumento de produção entre 2040 e 2050, atingindo em 2070 a posição do segundo sector com o maior consumo em volume de hidrogénio. A utilização de hidrogénio para a refinaria vai perdendo expressão ao longo dos anos.

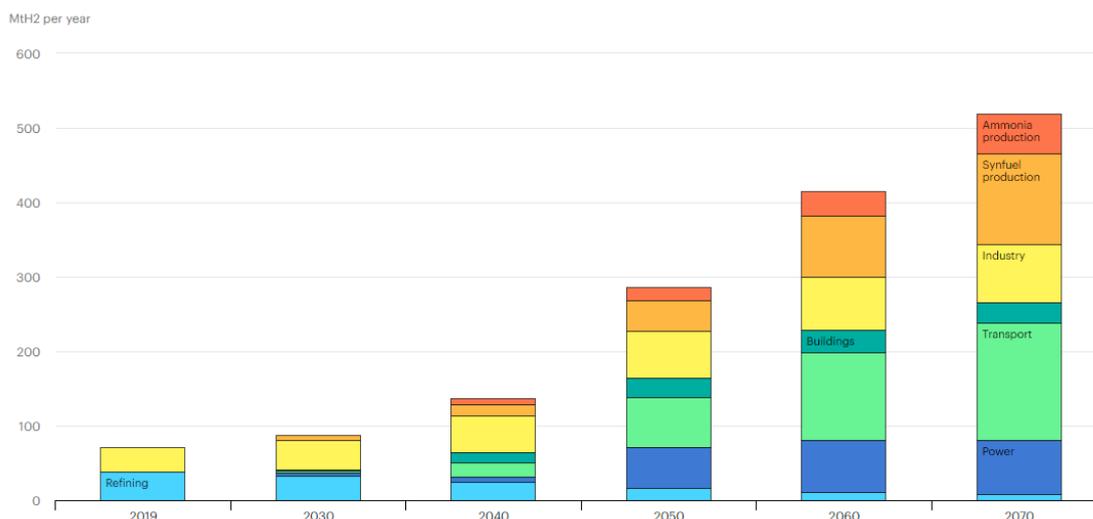


Figura 2-Estimativa do volume de hidrogénio por ano por sector até 2070 [14].

2.3. Hidrogénio como energia do futuro

Como mencionado anteriormente no capítulo 1, todos os países pertencentes ao UNFCCC têm como objetivo atingir neutralidade carbónica até 2050. Nesse sentido a União Europeia (UE) escolheu o hidrogénio como uma das potenciais energias do futuro que irá substituir os combustíveis fósseis utilizados atualmente.

Em 2018, 26 dos estados-membros da União Europeia assinaram a “Iniciativa Hidrogénio”, uma iniciativa para incentivar o desenvolvimento de tecnologias do hidrogénio com a finalidade da descarbonização de diversos sectores. O uso, armazenamento e transporte do hidrogénio ainda apresentam alguns problemas e desafios, sendo necessário um maior investimento na investigação e inovação destas tecnologias [15].

Para completar a iniciativa anteriormente mencionada, em julho de 2020 foi anunciada a “Estratégia do Hidrogénio para uma Europa com Impacto Neutro no Clima”. Nesta proposta, a comissão europeia sugere o investimento na produção e criação de infraestruturas de hidrogénio, a estimulação de uma economia baseada no hidrogénio e a eliminação progressiva do H₂ produzido através de combustíveis fósseis (atualmente 95% do hidrogénio produzido na UE é produzido através de combustíveis fósseis) [16].

Portugal também já começou a dar os primeiros passos para a utilização do hidrogénio como fonte energética, assim como a preparar a sua produção em grande escala. Em julho de 2020 foi anunciada a construção de uma central de produção de hidrogénio verde em Sines, através do investimento de consórcio de empresas nacionais e internacionais, dos quais faz parte a Galp, a EDP e a REN. A instalação piloto irá ter uma capacidade inicial de 10 MW de eletrólise que poderá progredir até 1 GW [17].

3. Biomassa

A biomassa é um material orgânico que provem de múltiplas fontes. A biomassa proveniente de plantas é uma fonte importante de energia que pode ser utilizada para produzir biocombustíveis como o bioetanol ou o biodiesel. Na Figura 3, podemos observar a produção de energia através de biocombustíveis por país, em 2020. Os Estados Unidos são o país que produz mais energia através desta matéria-prima, atingindo os 374 TWh. Em 2020 Portugal produziu 3 TWh através de centrais de biomassa [18].

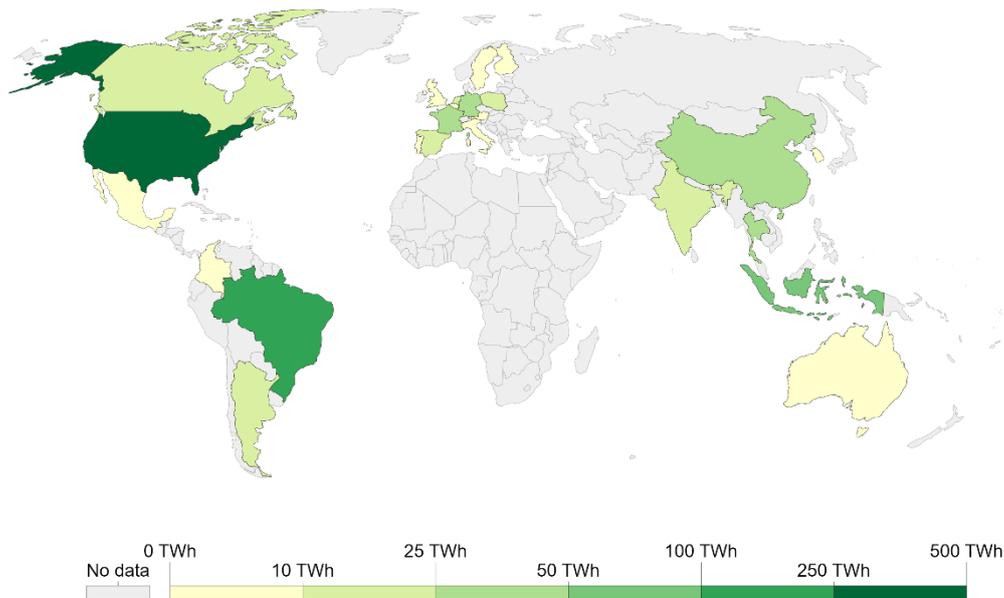


Figura 3- Produção de energia através de biocombustíveis, por país em 2020 [18].

Existem 3 tipos de biomassa que são adequadas para a produção de combustíveis renováveis:

- **Biomassa amilácea:** alimentos como o milho ou cana-de-açúcar e que são geralmente utilizados para a produção de bioetanol;
- **Biomassa rica em triglicéridos:** alimentos como soja, algas ou óleos vegetais. É utilizada para a produção de biocombustíveis, como o biodiesel;
- **Biomassa lenhocelulósica:** é a matéria vegetal mais abundante do planeta. Enquanto as biomassas mencionadas anteriormente só estão presentes em algumas plantas específicas, a lenhocelulose é um composto presente na maior parte da vegetação. Esta biomassa provém de resíduos florestais e agrícolas, resíduos municipais e resíduos de processamento de alimentos [19].

A biomassa utilizada como base neste estudo é a biomassa lenhocelulósica. As plantas lenhosas são constituídas maioritariamente por lenhocelulose que compõe as paredes celulares e que constitui aproximadamente 90% da matéria seca das plantas. A lenhocelulose é maioritariamente constituída por 3 biopolímeros: celulose, hemicelulose e lenhina mas também contém pequenas quantidades de compostos inorgânicos, proteínas, ceras e lípidos (Figura 4). A composição depende da espécie, da planta e das condições de crescimento [20].

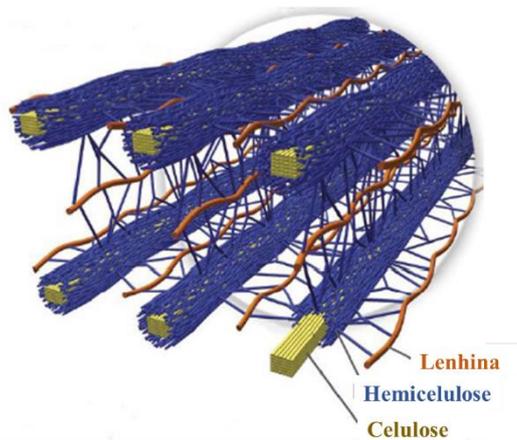


Figura 4-Arranjo espacial da lenhina, hemicelulose e celulose na lenhocelulose. (Adaptado da ref. [20]).

Celulose: é o principal componente da lenhocelulose, representando 30 a 50% da percentagem em peso. É um polímero de cadeias lineares, insolúvel em água, constituído apenas por unidades de glucose ligadas através de ligações glicosídicas 1-4- β , como se pode observar na Figura 5 [20].

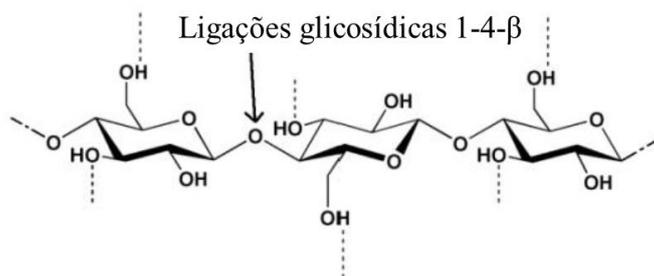


Figura 5-Estrutura da celulose. (Adaptado da ref. [20]).

Hemicelulose: É um grupo de polissacarídeos (Figura 6) que representa 25% do peso da biomassa. É constituído por açúcares C6 (hexoses) e C5 (pentoses). Associados a estas moléculas poderão estar diversos grupos funcionais como: grupos acetil e metil e ácidos cinâmico, glucurónico e galacturónico [20].

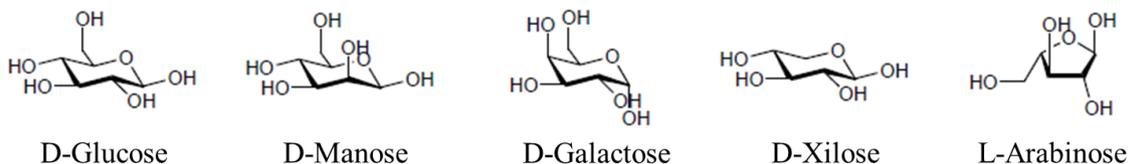


Figura 6-Hexoses e pentoses mais abundantes na hemicelulose. (Adaptado da ref. [20]).

Lenhina: É um polímero com grupos aromáticos, insolúvel em água. É biosintetizado a partir de 3 monómeros: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool p-cumarílico, que se encontram representados na Figura 7. Estes 3 monómeros estabelecem ligações éster e éter entre si [20].

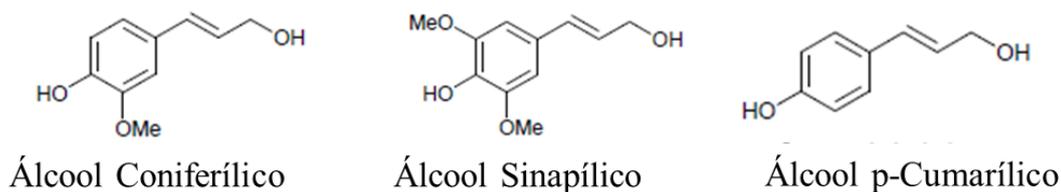


Figura 7- Monómeros a partir dos quais a lenhina é biosintetizada. (Adaptado da ref. [20]).

3.1. Valorização Energética da Biomassa

A biomassa é das primeiras matérias-primas utilizadas pela humanidade como fonte de combustível através da sua combustão direta. No entanto, com os avanços tecnológicos e a procura por combustíveis mais sustentáveis, a conversão da biomassa em combustíveis líquidos surge como uma resposta a esta procura. Não somente pela sua abundância como também pelo seu custo reduzido [19].

Existem vários processos de conversão de biomassa lenhocelulósica. A conversão termoquímica é caracterizada por processos a altas temperaturas e/ou pressões e engloba processos como a gasificação, a pirólise, a liquefação e a combustão direta. Na Figura 8 encontram-se resumidos os processos mencionados [19].

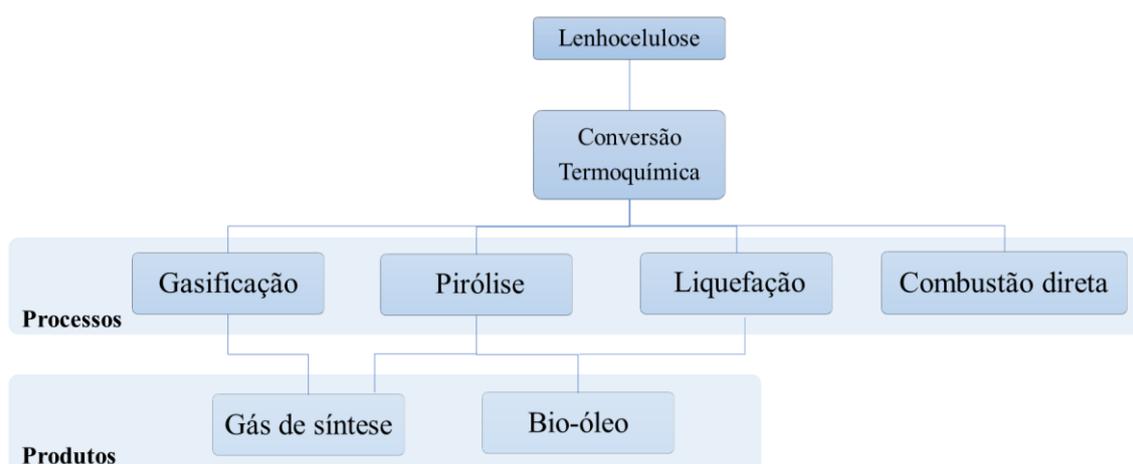


Figura 8- Processos para conversão energética da biomassa lenhocelulósica e produtos obtidos na conversão termoquímica.

Gasificação: processo onde ocorre combustão parcial da biomassa e o produto final é gás de síntese (composto por CO_2 , CH_4 e N_2). Ocorre a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ e à pressão atmosférica [19, 21].

Pirólise: processo em que ocorre a decomposição térmica e anaeróbica da biomassa a temperaturas entre 350 e $700\text{ }^\circ\text{C}$. Neste processo os produtos gasosos reagem e posteriormente condensam formando um bio-óleo. O bio-óleo é um composto líquido constituído por vários compostos: ácidos, aldeídos, álcoois, açúcares, aromáticos, ésteres e cetonas [19, 21].

Liquefação: este processo consiste na decomposição térmica e catalítica de moléculas maiores em espécies mais pequenas e instáveis que polimerizam de novo, formando um bio-óleo. O processo tem como condições operatórias temperaturas entre 250 e $450\text{ }^\circ\text{C}$ e pressões entre 5 e 20 atm [19].

Combustão direta: é meio de conversão termoquímica da biomassa mais antigo e também o mais simples [19].

Apesar da liquefação ser um processo com custos operatórios mais elevados devido às elevadas pressões no sistema, o produto obtido contém menos oxigénio ($12-14\%$) do que o produto obtido no processo de pirólise [19].

3.2. Liquefação

O processo de liquefação inicia-se com um pré-tratamento, onde a biomassa lenhocelulósica sofre uma redução de tamanho, de seguida ocorre a liquefação onde a biomassa pré-tratada é misturada com um solvente e um catalisador. O tipo de catalisador adicionado influencia não só os produtos formados, mas também o rendimento. O processo de liquefação, como anteriormente mencionado, ocorre a temperaturas entre os 250 e $450\text{ }^\circ\text{C}$ e pressões entre 5 e 20 atm . O líquido obtido neste passo sofre ainda uma purificação utilizando um método de separação gás-líquido, obtendo-se como produto final o bio-óleo. Na Figura 9 encontra-se um diagrama de blocos do processo [19, 21].

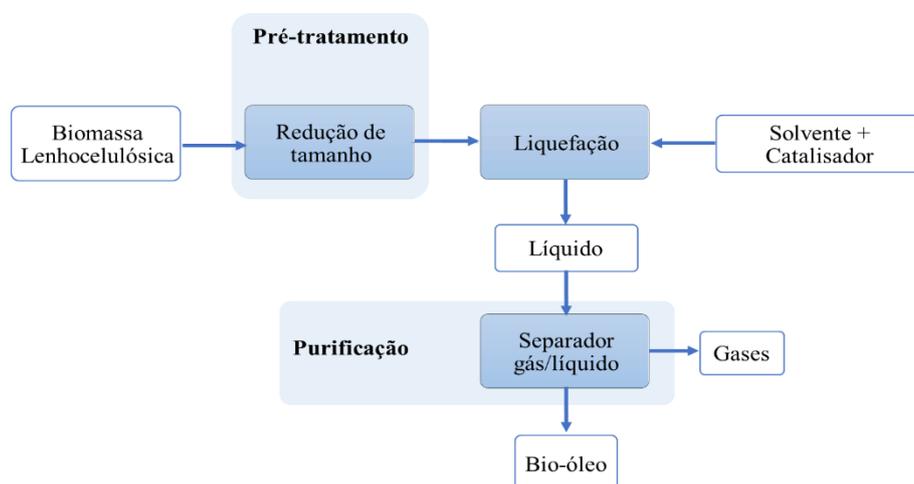


Figura 9- Diagrama de blocos de um processo típico de liquefação. (Adaptado da ref. [19]).

O liquefeito industrial utilizado para os estudos a efetuar é proveniente da instalação piloto *ENERGREEN* que se localiza na fábrica Secil/CMP Pataias. Na Figura 10 encontra-se representado o processo de liquefação desta instalação [22].

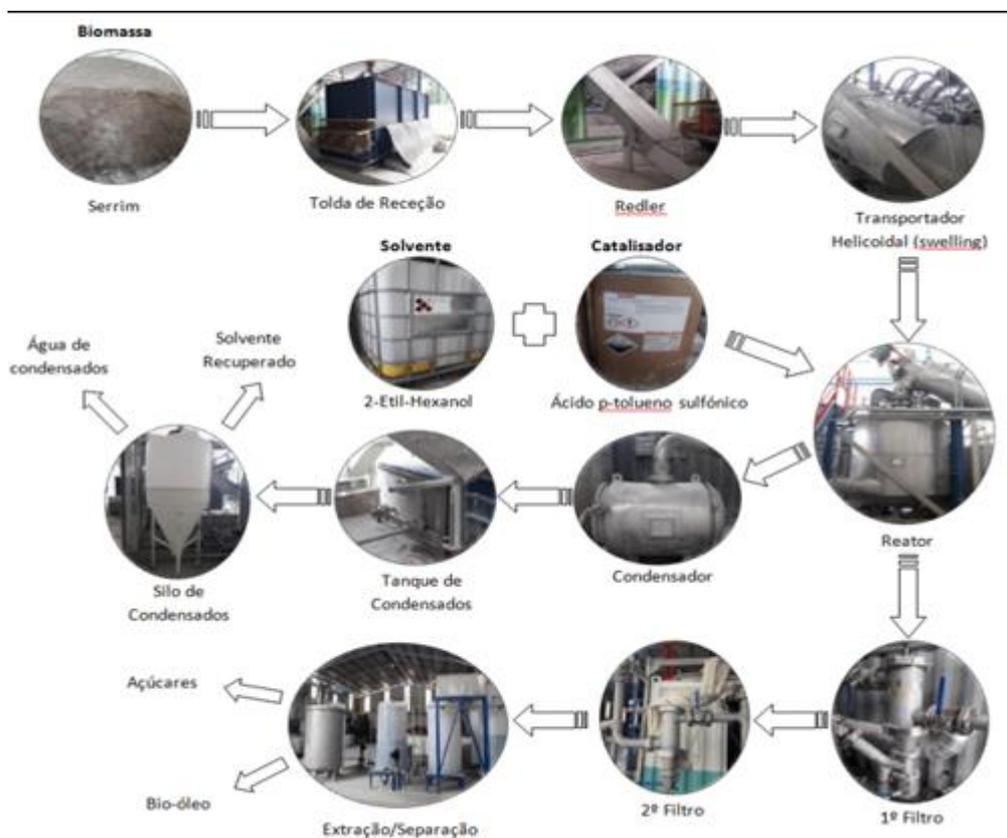


Figura 10- Diagrama de blocos da instalação piloto ENERGREEN.

Neste processo de liquefação a biomassa lenhocelulósica utilizada como matéria-prima é serrim de eucalipto (serradura), a matéria-prima é direcionada para a reação através de um *Redler* e de um transportador helicoidal. No processo termoquímico de liquefação é utilizado como solvente 2-etil-hexanol e ácido p-tolueno sulfónico como catalisador. Este processo ocorre a uma temperatura de 160 °C. O biocombustível líquido sofre ainda uma extração separando a fase orgânica da fase aquosa. A fase orgânica proveniente da extração será denominada como liquefeito industrial ao longo desta tese [22, 23].

4. Indústria do cimento

O cimento é um pó que quando misturado com água e pequenas partículas sólidas origina o betão. É um material de construção utilizado há vários séculos e é indispensável na indústria de construção atual. Uma maior procura de cimento está associada a um maior crescimento económico e social e por isso estima-se um crescimento gradual da produção de cimento pelo menos nas próximas 3 décadas [24].

Um dos maiores grupos no setor do cimento em Portugal é o grupo *Secil*. É um grupo internacional com representação em oito países: Angola, Brasil, Cabo Verde, Espanha, Holanda, Líbano, Portugal e Tunísia. Este grupo tem como preocupação o impacto ambiental da sua indústria, como tal, têm sido desenvolvidos vários projetos para diminuir as emissões de CO₂ e contribuir para uma diminuição do aquecimento global e das mudanças climáticas. Neste âmbito foram desenvolvidas várias parcerias com universidades e centros de investigação, uma das quais com o Instituto Superior Técnico através do projeto *Clean4G*, no qual se insere o trabalho realizado no âmbito desta dissertação e que será descrito em maior pormenor na secção 4.3 [25].

4.1. O processo de fabrico

A produção de cimento inicia-se com a exploração das pedreiras, de onde é extraída a matéria-prima principal: o calcário. Estas explorações geralmente são efetuadas com recurso a explosões controladas. No final destas explosões os blocos de calcário encontram-se ainda com dimensões muito elevadas (até 1 m³) para o transporte e para a próxima fase do processo, pelo que é necessário passar por um processo de britagem, que reduz a rocha calcária a dimensões inferiores a 9 cm.

Como a composição do calcário extraído na pedreira não é constante em cada bloco, é necessário corrigi-la. Neste passo existe um sistema no processo que analisa e doseia a mistura de matéria-prima extraída e dos elementos de correção, que podem ser areia ou óxido de ferro, de modo a obter uma concentração constante, consoante o tipo de cimento que se quer produzir. Após o acerto das proporções, a mistura passa por um processo de moagem denominado moagem de cru. A matéria final do processo é depois armazenada em silos.

O processo seguinte é a cozedura ou clínquerização, o produto final obtido é o clínquer. O cru obtido no passo anterior passa primeiro por um sistema de pré-aquecimento, onde são utilizados os gases de escape produzidos pela queima de combustíveis. De seguida o cru aquecido entra num forno e começa a cozedura, onde se desenrolam várias reações químicas para obter o clínquer.

Para obter o produto final desejado, o cimento, é necessário misturar o clínquer, o gesso e os aditivos inertes, nas proporções corretas que dependem do tipo de cimento que se quer produzir. Essa mistura passa por uma moagem para uniformizar e obter um cimento final finamente moído. O processo todo é então finalizado com o embalagem e expedição do produto [26, 27]. O esquema completo da produção de cimento encontra-se na Figura 11.

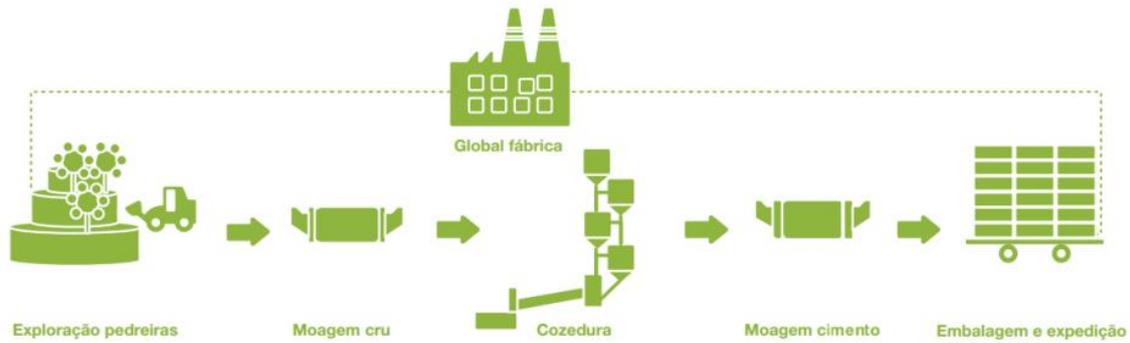


Figura 11- Esquema da produção de cimento [10].

4.2. Emissões de CO₂

As emissões globais provenientes da indústria do cimento correspondem a 3% das emissões globais de gases de efeito de estufa, o que corresponde a uma emissão de aproximadamente 1,5 bilhões de toneladas de CO₂eq, como se pode observar na Figura 12. O grupo *Secil* em 2017 para uma produção de 5 850 milhões de toneladas de cimento e clínquer emitiu 4 051 204 toneladas de CO₂ [25].

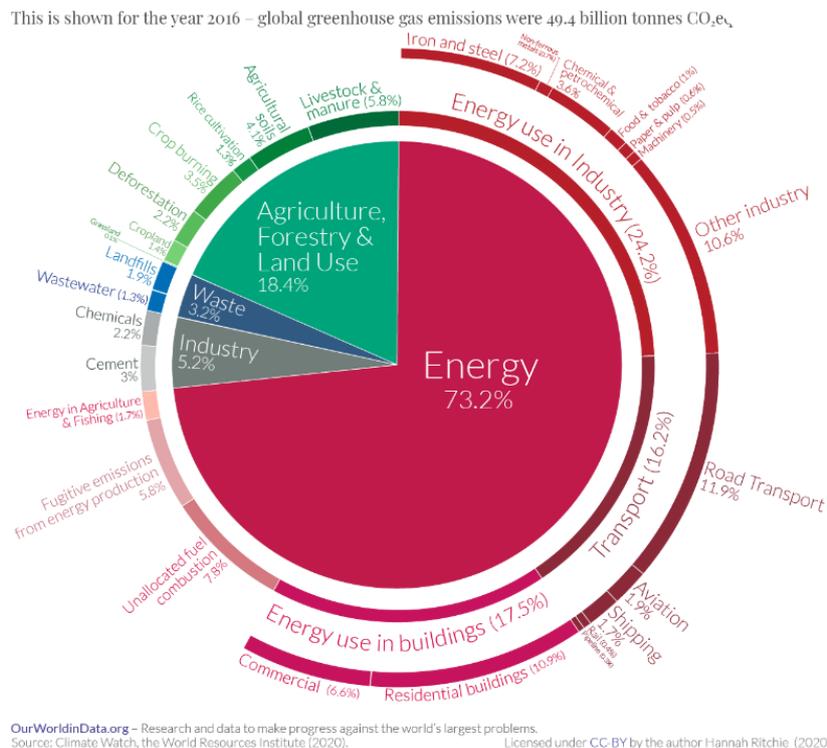


Figura 12- Emissões globais de gases estufa por setor no ano de 2016 [3].

As emissões de CO₂ provenientes da indústria do cimento são originadas na parte da cozedura do cru através de duas fontes. A queima de combustíveis no forno corresponde a 40 % das emissões totais e os restantes 60 % correspondem à calcinação dos carbonatos (Equação 1) [25, 24].



4.3. Projeto *Clean4G*

O projeto *Clean4G* está inserido nos projetos Portugal 2020, com o código POCI-01-0247-FEDER-038323. O projeto tem como principal objetivo a diminuição das emissões de dióxido de carbono da indústria cimenteira, transformando o CO₂ originado como subproduto no processo de cimento num combustível gasoso limpo para utilização no mesmo processo, onde seria injetado como combustível nos fornos de cimento, diminuindo assim as emissões totais de CO₂ para a atmosfera.

No âmbito deste projeto foi estabelecida uma parceria entre o grupo *Secil*, mais especificamente os Cimentos da Maceira e Pataias (CMP), a empresa GSYF e alguns laboratórios do Instituto Superior Técnico, nomeadamente o CERENA (Centro de Recursos Naturais e Ambiente) e o CeFEMA (*Center of Physics and Engineering of Advanced Materials*).

De modo a atingir os objetivos pretendidos o projeto está dividido em dois principais focos de investigação: a metanação do dióxido de carbono, utilizando novos catalisadores mais ativos e seletivos e o estudo do electrocracking do liquefeito.

Neste trabalho o objetivo é combinar a utilização da biomassa liquefeita com CO₂ para obter produtos de valor acrescentado. Este objetivo seria alcançado combinando dois processos eletroquímicos num só sistema. No ânodo ocorre o electrocracking dos materiais orgânicos presentes na biomassa e simultaneamente no cátodo ocorre a redução eletroquímica do CO₂. O CO₂ tem origem na produção de cimento e a biomassa liquefeita é formada por um processo de liquefação a partir dos resíduos produzidos na exploração da pedreira, necessária à obtenção da matéria-prima para a produção do cimento. Este processo de liquefação que é efetuado na instalação piloto localizada no Cimentos da Maceira e Pataias e foi o resultado de um projeto anterior, o projeto *ENERGREEN*, que visava a conversão de materiais lenhocelulósicos em biocombustível líquido, este é um processo patenteado (Patentes: EP18398010 e PT108816) [28, 29].

5. Eletroquímica

A eletroquímica é a área da química que estuda as reações químicas que envolvem transferência de elétrons. A eletroquímica está dividida em dois grandes grupos: reações que convertem energia química em energia elétrica e formação ou transformação de compostos com passagem de corrente elétrica [30].

5.1. Célula eletroquímica

A célula eletroquímica é uma célula onde ocorrem reações de separação de carga. É constituída por um ânodo, onde ocorre a oxidação e um cátodo, onde ocorre a redução. Existem dois tipos de células eletroquímicas: as células galvânicas e as células eletrolíticas. As células galvânicas transformam/convertem a energia química de uma reação espontânea em energia elétrica. Por seu lado as células eletrolíticas transformam/convertem a energia elétrica em energia química, através da produção de compostos químicos. Estas últimas são geralmente utilizadas para a produção de compostos específicos [30].

Existem vários sistemas de montagem para células eletroquímicas. Para os estudos fundamentais dos processos que ocorrem, geralmente utiliza-se a célula de 3 elétrodos. Na Figura 13 está representada uma montagem constituída por um elétrodo de referência (RE), um contra elétrodo (CE) e um elétrodo de trabalho (WE). O elétrodo de referência é utilizado para controlar oscilações no potencial de trabalho e diminuir a queda de potencial. Neste sistema a troca de elétrons ocorre entre WE e CE [30].

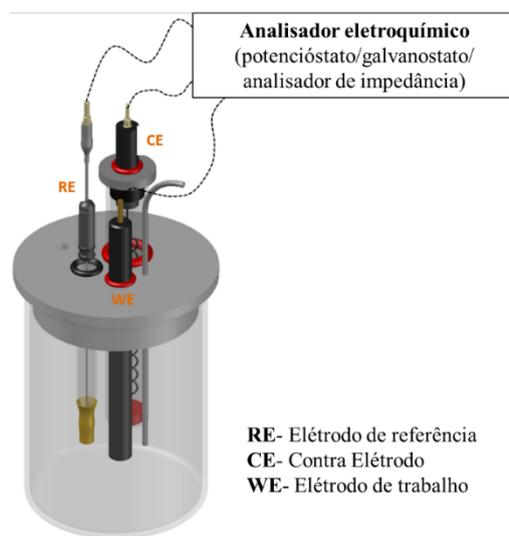


Figura 13-Célula de 3 elétrodos. (Adaptado da ref. [22]).

A célula de eletrólise ou eletrolisador é uma montagem mais simples, composta por dois eletrodos (um cátodo e um ânodo) e a diferença de potencial é aplicada entre estes (Figura 14) [30].

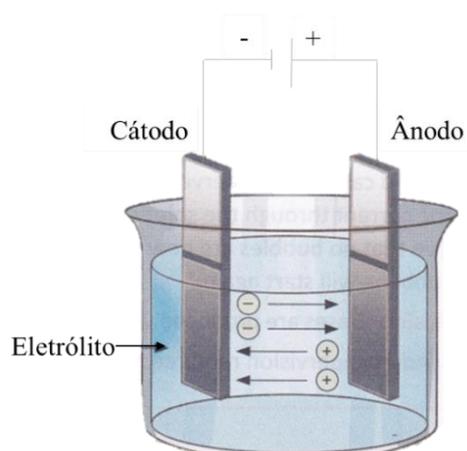


Figura 14-Eletrolisador. (Adaptado da ref. [62]).

Os dois sistemas mencionados encontram-se ligados a um potencióstato: um equipamento eletrônico que controla a diferença de potencial entre os eletrodos.

5.1.1. Eletrodos de referência

Um eletrodo de referência é um sistema com um valor de potencial constante ao qual outros valores de potencial podem ser referidos, na forma de diferença de potencial. Um eletrodo de referência tem um potencial que é constante no tempo e com a variação da temperatura. Este potencial também não sofre alterações se ocorrerem pequenas perturbações no sistema [31].

Eletrodo padrão de hidrogénio (SHE): este é um dos eletrodos mais importantes em eletroquímica, é com base no potencial deste eletrodo que se encontra definida a escala de potencial de redução. O contacto entre o hidrogénio e os iões ocorre na superfície de um material inerte como a platina que se encontra imerso numa solução ácida (Figura 15). O funcionamento deste eletrodo requer um fluxo constante de hidrogénio gasoso a 1 atm, tornando mais complexa a utilização deste eletrodo. A reação que ocorre no eletrodo padrão de hidrogénio encontra-se na Equação 2 [31].

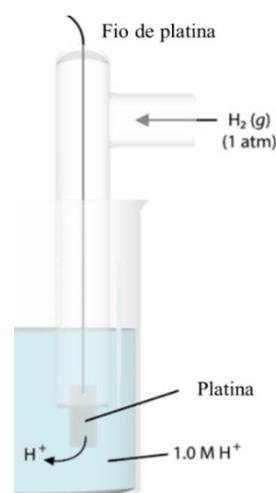


Figura 15-Eletrodo padrão de hidrogénio. (Adaptado da ref. [59]).



Eléttrodo saturado de calomelanos (SCE):

este eléttrodo é constituído por um fio de um material inerte, geralmente platina, que estabelece o contacto com o exterior e por um metal (Hg) que está em contacto com uma solução de KCl saturada (Figura 16). O mercúrio em contacto com o KCl forma um sal de Hg_2Cl_2 [31]. Este sal é caracterizado por uma baixa solubilidade, o que leva a um potencial muito estável. O potencial padrão (E_0) do eléttrodo de calomelanos é de 0,2412 V vs. SHE a 25 °C [32].

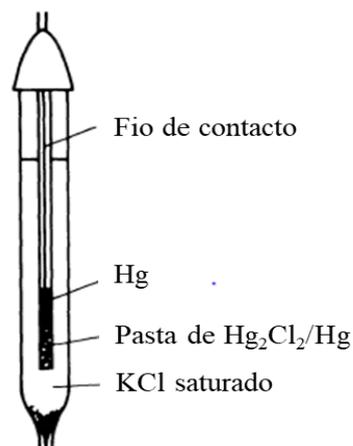
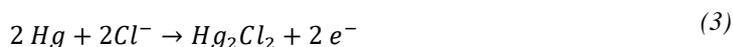


Figura 16 - Eléttrodo saturado de calomelanos [31].



5.2. Estudos Eletroquímicos Fundamentais

Nos estudos fundamentais são utilizadas várias técnicas de varrimento de potencial. Com recurso a estas técnicas é possível identificar mecanismos de reações eletroquímicas e também determinar parâmetros cinéticos através de vários métodos de tratamento de resultados [31].

Existem vários parâmetros comuns às diferentes técnicas de varrimento de potencial: potencial inicial, velocidade de varrimento, o potencial máximo e o potencial mínimo [31].

Um valor geralmente utilizado em estudos fundamentais é o potencial de circuito aberto (OCP), que é definido como o potencial do eléttrodo de trabalho relativamente ao eléttrodo de referência quando não está a ser aplicada nenhuma corrente ou potencial na célula [30].

Voltametria de varrimento Linear (LSV): Varrimento linear do potencial entre o potencial inicial e o potencial final, a uma velocidade de varrimento constante (Figura 17).

Voltametria cíclica (CV): Varrimento linear do potencial a uma velocidade constante, em que a um certo potencial (E_2) existe inversão da direção de varrimento, o potencial de início e final são iguais (Figura 17). O varrimento segue o percurso E_1 - E_2 - E_1 , onde E_1 é o potencial inicial e E_2 o potencial onde ocorre a mudança de direção de varrimento do potencial. Serve para determinar a resposta da corrente à variação do potencial.

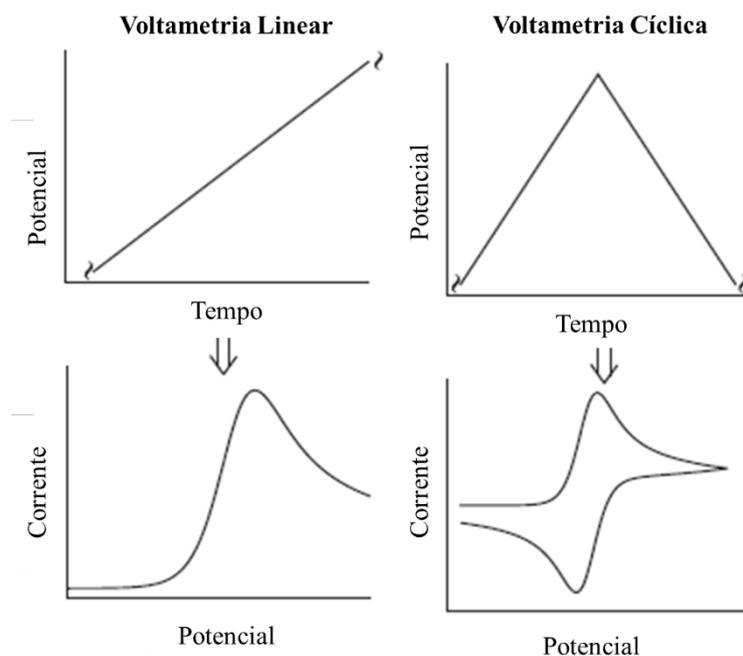


Figura 17-Exemplos de voltametria linear e cíclica. [63].

A voltametria cíclica é uma técnica bastante utilizada pois permite determinar o potencial ao qual as reações de oxidação ou redução ocorrem. Permite identificar processos químicos associados à troca de elétrons e determinar se esses processos são reversíveis ou irreversíveis.

Efetuada várias voltametrias cíclicas a velocidades diferentes é possível classificar as reações eletroquímicas que ocorrem em: reversível, quasi-reversível e irreversível. Para um sistema reversível, o potencial ao qual ocorre o máximo do pico é constante, independentemente da velocidade de varrimento da voltametria cíclica (Figura 18a). Para um sistema irreversível, esse potencial varia com a velocidade de varrimento como se pode observar na Figura 18b [33].

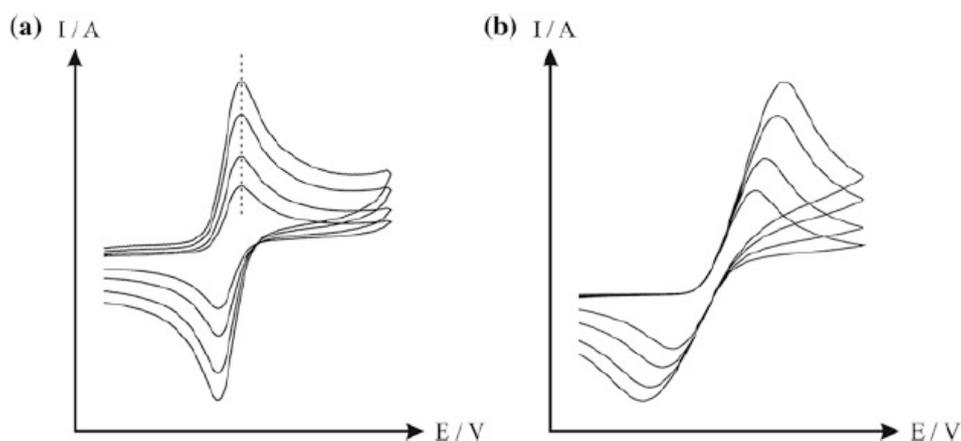


Figura 18- Exemplos de voltametrias cíclicas de um sistema reversível (a) e irreversível (b) [33].

5.2.1. Equação de *Tafel*

Foi utilizada a equação de *Tafel* para tratar os resultados obtidos nas voltametrias de varrimento linear. A equação de *Tafel* (Equação 4) que foi formulada em 1905 por *Julius Tafel* é uma relação empírica para a reação de evolução do hidrogénio (HER). Relaciona o sobrepotencial (η) com o logaritmo da densidade de corrente (j). O declive (b) é conhecido como coeficiente de *Tafel* e é dado pela Equação 5. A ordenada na origem (a) é dada pela Equação 6. Na Equação 5 e 6, R é a constante dos gases perfeitos, T a temperatura da solução, α é o coeficiente de transferência de carga, F a constante de *Faraday* e j_0 é o valor da densidade de corrente de troca [30, 34].

$$\eta = |E^0 - E| = a + b \log(-j) \quad (4)$$

$$b = \frac{2,3RT}{\alpha F} \quad (5)$$

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha F} \log(-j_0) \quad (6)$$

Utilizando a equação de *Tafel* é possível determinar o coeficiente de transferência de carga e o valor da densidade de corrente de troca, parâmetros estes que permitem comparar a reação de evolução do hidrogénio nos vários eléctrodos utilizados [34, 35].

Cronoamperometria: A corrente é medida em função do tempo depois da aplicação de uma perturbação do potencial em degrau. Na Figura 19.a podemos observar que o potencial começa em E_1 (onde não existe nenhuma corrente como se pode verificar na Figura 19.b) e sobe instantaneamente até ao valor seleccionado (E_2). A corrente depois sofre um decréscimo, no entanto esta deverá estabilizar ao longo do tempo. O ensaio tem de demorar o tempo suficiente para que seja possível observar essa estabilização [13].

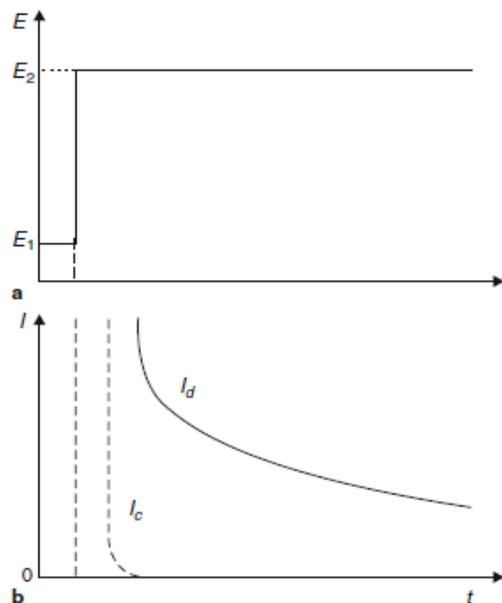


Figura 19-Perturbação em degrau do potencial (a) e curvas típicas de uma cronoamperometria (b) [30].

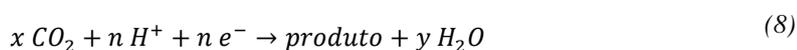
6. Redução eletroquímica do CO₂

A redução eletroquímica do CO₂ surge como uma solução para diminuição das emissões para a atmosfera. Tem como objetivo a redução do CO₂ e a sua consequente transformação em compostos de valor acrescentado.

No ânodo ocorre geralmente a reação de evolução de oxigénio (OER) que é descrita na Equação 7, com um potencial padrão de 1,23 V vs. RHE [36].



No cátodo idealmente ocorre a redução do CO₂ de acordo com a reação genérica descrita na Equação 8, onde x é o número de moléculas de CO₂, n o número de iões H⁺/eletrões e y o número de moléculas de água formadas na reação [36].



A redução de CO₂ pode originar um ou mais produtos que se encontram resumidos na Tabela 3.

Tabela 3- Produtos obtidos na redução do CO₂, número de eletrões trocados e potencial padrão da reação (Adaptado da ref. [58]).

Produto	# e ⁻	E ₀ vs RHE (pH=6,8)	Produto	# e ⁻	E ₀ vs RHE (pH=6,8)
Formato 	2	-0.02	Acetaldeído 	10	0.05
Monóxido de carbono 	2	-0.10	Etanol 	12	0.09
Metanol CH ₃ OH	6	0.03	Etileno 	12	0.08
Glioxal 	6	-0.16	Hidroxiacetona 	14	0.46
Metano CH ₄	8	0.17	Acetona 	16	-0.14
Acetato 	8	-0.26	Álcool Alílico 	16	0.11
Glicolaldeído 	8	-0.03	Propanal 	16	0.14
Etilenoglicol 	10	0.20	1-Propanol 	18	0.21

No entanto existe uma reação que compete com a redução do CO₂ no cátodo, a reação de evolução de hidrogénio (HER) que se encontra resumida na Equação 9. Esta reação tem um potencial padrão igual a 0 V vs. RHE [36].



Os produtos formados dependem de inúmeras variáveis: o eletrólito, os eletrodos, a temperatura, a pressão e a tensão aplicada na célula.

Os eletrodos utilizados na célula determinam não só a forma como o dióxido de carbono é ativado na reação, mas também podem levar à formação seletiva de produtos. Os eletrodos utilizados na redução de CO₂ são um tema recorrente de estudo. Na Tabela 4 encontram-se resumidos os compostos mais formados no cátodo e os metais que maioritariamente formam esse composto. [37].

Tabela 4- Metais utilizados como cátodo na redução de CO₂ e o composto que produzem em maior quantidade [37].

Compostos formados	Metais utilizados como cátodo
Ácido fórmico (HCOOH)	Pb, Hg, In, Sn, Cd
Monóxido de carbono (CO)	Au, Ag, Zn, Pd, Ga
Hidrocarbonetos (metano e etileno)	Cu
Hidrogénio (H ₂)	Pt, Ni, Fe, Ti

Os eletrólitos das células são utilizados para transferir os eletrões entre o ânodo e o cátodo. A solução do eletrólito não deve ser reativa ao OCP da célula, no entanto torna-se ativa quando uma corrente é aplicada na célula [30]. Apesar da extrema importância do eletrólito, visto que este assegura a transferência dos eletrões e consequentemente a reação, este assunto não é estudado com tanta frequência assim como os materiais utilizados como cátodo [37]. A maioria dos estudos ao longo dos anos são efetuados em soluções aquosas com elevada condutividade ou então com uma mistura de soluções aquosas com compostos orgânicos. Estas misturas aumentam a solubilidade do CO₂ no eletrólito uma vez que em soluções aquosas a solubilidade do CO₂ é relativamente baixa comparativamente com soluções orgânicas [38]. Utilizando estas soluções como eletrólito a reação anódica que ocorre é a OER, o que leva apenas à produção de oxigénio no ânodo, um composto com muito baixo valor comercial. Contudo, na última década têm surgido artigos que discutem e estudam a possibilidade da produção de compostos de valor acrescentado no ânodo simultaneamente com a produção do H₂ no cátodo. Têm sido estudadas diversas reações de oxidação em simultâneo com a HER, nomeadamente a oxidação de compostos orgânicos como álcoois, aminas, ureias e hidrazinas. Os mesmos processos poderão ser aplicados na redução do CO₂ [39, 40].

Na Tabela 5 encontra-se uma compilação de vários artigos publicados ao longo dos anos sobre a redução eletroquímica do CO₂ em meios orgânicos como eletrólito.

Tabela 5- Compilação de artigos de redução eletroquímica do CO₂ em eletrólito orgânico, com o eletrólito orgânico estudado, o electrocatalisador utilizado e os produtos formados na reação.

Eletrólito	Electrocatalisador (cátodo)	Produtos formados	Ano	Ref.
Metanol	Cobre	Monóxido de carbono, metano, etano e metanoato de metilo	1995	[41]
0.1 M KOH + metanol	Ouro	Monóxido de carbono e ácido fórmico	1998	[42]
Hidróxido de céσιο (CsOH)/metanol	Cobre	Metano, etileno, etano, monóxido de carbono e ácido fórmico	1999	[43]
Hidróxido de lítio (LiOH)/metanol	Cobre	Metano, etileno, monóxido de carbono e ácido fórmico.	1999	[44]
Acetonitrilo com um sal de lítio solúvel	Complexo de cobre (II)	Oxalato	2010	[45]
0.1 M Perclorato de tetrabutílamónio em acetonitrilo	Chumbo	Oxalato	2013	[46]
Mistura de acetonitrilo com o líquido iónico Bmim-BF ₄	Óxido de grafeno/nanotubo de carbono	Monóxido de carbono	2016	[47]
Mistura de carbonato de propileno com perclorato de tetrabutílamónio	Zinco	Monóxido de carbono	2018	[48]

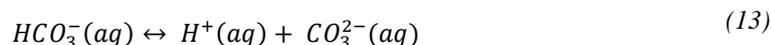
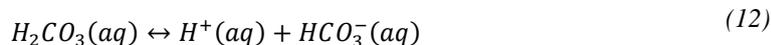
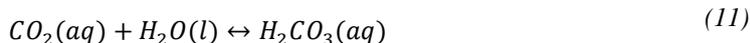
Como é possível observar na Tabela 5 a redução eletroquímica do CO₂ é uma reação estudada há várias décadas. No início os materiais utilizados como cátodo eram constituídos geralmente por um único material com um elevado grau de pureza. O cobre tem sido o material mais usado como cátodo, uma vez que consegue formar vários produtos com valor económico e comercial, nomeadamente hidrocarbonetos, aquando da utilização de hidróxido de céσιο. Apesar de um único material produzir um grande conjunto de compostos, seria, no entanto, necessário proceder posteriormente à separação dos mesmos, caso se pretendesse que fossem utilizados para fins comerciais. A produção seletiva de compostos tem sido uma tendência em anos mais recentes. Recentemente têm sido estudados diferentes materiais para aumentar não só a seletividade de um produto, mas também o rendimento da reação. Podem ser utilizadas ligas de metais, óxidos de metais e MOFs, do inglês “*Metal-organic framework*”. Os MOF são materiais altamente porosos o que lhes confere uma área de superfície muito superior [37].

Comparando os vários produtos obtidos na reação com meios orgânicos na Tabela 5 e os produtos que podem ser formados através da redução direta com o CO₂ na Tabela 3, pode concluir-se que existe a formação de novos produtos devido ao meio orgânico utilizado. Este facto apresenta-se como uma grande mais-valia na utilização da redução direta do CO₂ com meios orgânicos uma vez que a solubilidade do CO₂

é superior nestes meios, comparativamente com os meios aquosos, e que permite a formação de novos produtos.

6.1. Borbulhamento de CO₂

O borbulhamento de CO₂ nas células é a fonte do carbono para a formação dos compostos produzidos na Tabela 3. No entanto, este borbulhamento afeta as espécies carbonáceas dissolvidas no meio e causa a diminuição de pH do eletrólito. O CO₂ gasoso pode dissolver-se e reagir com o H₂O de acordo com as reações descritas nas Equações 10 a 13 [49].



A variação do pH ao longo do tempo foi estudada por Zhong *et al* [49], foi utilizado um caudal de borbulhamento de CO₂ de 50 mL/h para diferentes soluções e concentrações. Numa solução de 0,1 M de KOH o pH desce de 13 para 7,2 em menos de 10 minutos, estabilizando de seguida.

6.2. Temperatura e Pressão

A temperatura e pressão do eletrólito são dois parâmetros importantes na célula, afetando não só a condutividade do meio, como também a concentração de CO₂ e a formação de produtos. A solubilidade do CO₂ na água varia significativamente com a temperatura e pressão impostas.

T. Hatsukade [50] registou a variação da concentração de CO₂ e do pH com o aumento na pressão e da temperatura numa solução de 0,1 M KHCO₃, que se encontra resumida na Figura 20. As curvas a tracejado representam a concentração do CO₂ em função da pressão para diversas temperaturas. Como é possível observar para temperaturas menores existe uma maior concentração de CO₂ na solução independentemente da pressão do sistema. Para pressões mais elevadas é mais evidente o aumento da concentração de CO₂ com a diminuição da temperatura. As linhas contínuas correspondem à variação de pH em função da pressão para diversas temperaturas. Quanto maior for a concentração de CO₂ no meio, menor o pH da solução devido à formação dos carbonatos descritos na secção 6.1.

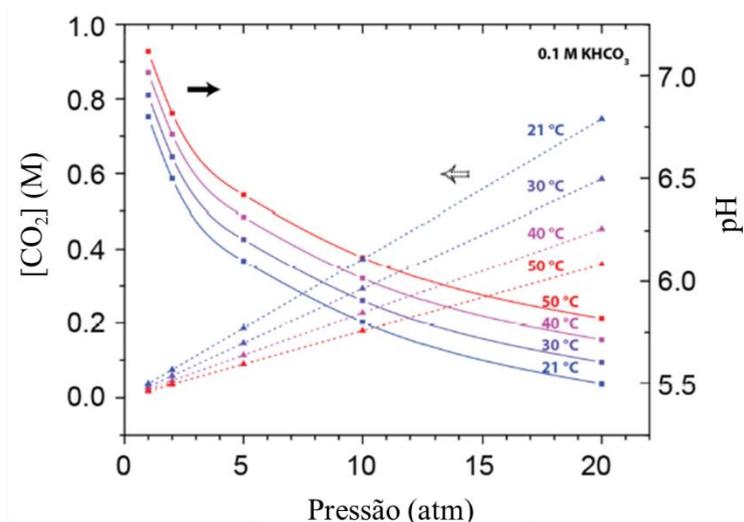


Figura 20- Variação da concentração de CO_2 e do pH com o aumento na pressão e da temperatura numa solução de 0,1 M KHCO_3 . (Adaptado da ref. [50]).

A maioria dos estudos costuma ser efetuada a temperatura e pressão ambientes, ou superiores, no entanto nos ensaios efetuados por Kaneco *et al.* [42] é estudada a redução do CO_2 a baixas temperaturas. Utilizando como cátodo uma folha de ouro (99,95 % pureza) e como ânodo uma folha de platina (99,98% pureza), com uma solução 0,1 M KOH + metanol. Os ensaios foram efetuados a um potencial de -1,6 V até -2,4 V vs. SCE e a quatro temperaturas diferentes: -25 °C, -15 °C, 0 °C e 15 °C. Foi possível detetar a formação de H_2 , CO e HCOOH em todos os ensaios realizados, no entanto a proporção e formação destes compostos variou significativamente com a temperatura. Verificou-se que a densidade de corrente diminuiu com o decréscimo da temperatura, e também se concluiu que a produção de H_2 pode ser suprimida com temperaturas inferiores a 0°C.

6.3. Células eletroquímicas para a redução do CO_2

A redução de CO_2 pode ser efetuada em diversos sistemas, na Figura 21 encontram-se representados dois tipos de células utilizadas.

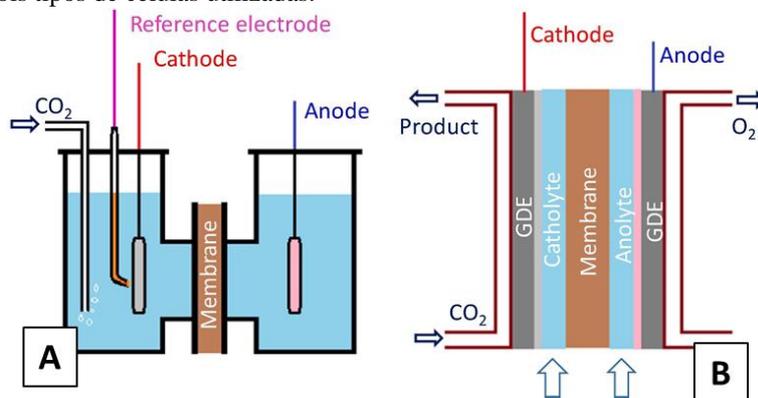


Figura 21- Células utilizadas na redução do CO_2 . A-Célula em H; B-Reatores de fluxo com membrana [51].

As células em H (Figura 21A) são as mais utilizadas quando o objetivo é estudar o comportamento de um eletrodo ou de um eletrólito. É constituída por dois compartimentos, um para o cátodo e outro para o ânodo, que estão separados por uma membrana que permite a troca de eletrões entre os dois eletrólitos. O CO₂ é borbulhado na divisão com o cátodo, local onde ocorre a redução do gás. A separação permite determinar os produtos formados no cátodo e no ânodo [51].

A Figura 21B representa um exemplo de uma possível opção de um reator de fluxo, este apresenta uma operação mais eficaz e que pode ser dimensionada para quantidades de produção mais elevada. À semelhança das células em H, aqui o cátodo e o ânodo também se encontram separados por uma membrana, no entanto entre os eletrodos e as correntes de CO₂ existe uma camada altamente porosa difusora de gás (GDL) que aumenta o tempo de contacto entre as moléculas de CO₂ e o eletrodo [51, 52].

7. Electrocracking

O electrocracking tem como objetivo a quebra de ligações moleculares através da passagem de uma corrente elétrica, transformando a molécula inicial em moléculas mais pequenas. No presente trabalho um dos objetivos é efetuar electrocracking no liquefeito industrial de biomassa em simultâneo com a redução eletroquímica do CO₂, transformando a matéria-prima do liquefeito em subprodutos menores ao mesmo tempo que o CO₂ é reduzido.

T. Silva [53] efetuou estudos preliminares com a biomassa, estudando a conversão eletroquímica de liquefeito de biomassa florestal, utilizando vários de tipos de biomassa: cortiça, pinheiro e caroços de azeitona. Devido à baixa condutividade medida dos liquefeitos realizou estudos de modo a obter uma emulsão estável com uma condutividade superior. Efetuou dois tipos de emulsões com liquefeito de cortiça: uma com solução de 2 M H₂SO₄ e outra com uma solução de 2 M KOH, ambas com a proporção 1:1 em volume. Verificou-se que apesar da condutividade ser superior na emulsão com KOH, a viscosidade era muito superior à da outra emulsão. No entanto, após 12 h, a emulsão do liquefeito com H₂SO₄ apresentava separação de fases. Concluiu que a emulsão com 2 M KOH tem uma condutividade mais elevada e uma estabilidade superior relativamente às outras emulsões estudadas por T. Silva, sendo por isso a emulsão utilizada nas experiências a realizar. No mesmo estudo foram efetuados eletrólises de 24 h, a um potencial de 2,5 V, à temperatura ambiente e utilizando elétrodos de platina. Foram efetuadas análises de FTIR ao eletrólito antes e após a eletrólise, onde se verificou um aumento nos picos correspondentes às ligações C-O e -C=C depois da eletrólise, indicando a quebra das ligações.

Guerra et al. [54] utilizaram o conceito de electrocracking para produzir gás de síntese em simultâneo com a eletrólise da água. No artigo é utilizado como eletrólito uma solução 1,2 M NaOH misturada com 20% de liquefeito de cortiça e dois elétrodos de aço. Nas condições ótimas foi obtido um gás de síntese com a seguinte composição: 66,7% H₂; 25,3% CO e 8% O₂. No cátodo ocorre a redução dos compostos orgânicos presentes na biomassa, em simultâneo com a HER. No ânodo ocorre a OER, e o oxigénio ao ser produzido contacta com os compostos de carbono presentes no meio, oxidando-os parcialmente ou de forma completa. Esta oxidação leva à formação de CO e CO₂. Verificou-se através de análise FTIR uma mudança na estrutura após a realização da eletrólise.

8. Métodos laboratoriais

A primeira parte do trabalho é constituída por estudos fundamentais nos diversos materiais selecionados e a segunda parte do trabalho composta por eletrólises. A primeira parte tem como objetivo selecionar os materiais mais adequados para funcionarem como cátodo e ânodo. A segunda parte tem como objetivo verificar se ocorrem os processos de electrocracking ou de redução eletroquímica do CO₂ e determinar os compostos.

Para realizar estes estudos utilizou-se o potenciostato *Squidstat™ Plus* com o programa *Squidstat User Interface 2.0 Beta* para a aquisição de dados. Nos ensaios realizados a temperaturas superiores a 25 °C utilizou-se um banho de aquecimento com circulação da marca *Lab Companion*. Nos ensaios com agitação utilizou-se o agitador *RZR 2051 control* da marca *Heidolph*.

8.1. Materiais Utilizados

Para realizar as experiências descritas foram utilizados os reagentes que se encontram descritos na Tabela 6.

Tabela 6- Reagentes utilizados.

Reagente	Marca	Especificações
Dióxido de carbono	<i>AIR LIQUIDE (Alphagaz)</i>	CO ₂ ≥ 99,7 %
Azoto comprimido	<i>AIR LIQUIDE (Alphagaz)</i>	H ₂ O ≤ 3 ppm O ₂ ≤ 2 ppm CnHm ≤ 0,5 ppm Pureza ≥ 99,999%
Hidróxido de Potássio	<i>labkem</i>	Pureza = 85%
Liquefeito Industrial	<i>ENERGREEN</i>	-----

8.1.1. Preparação da emulsão

Em todos os ensaios laboratoriais realizados com emulsão, foi utilizada uma emulsão constituída por uma solução de 2 M de KOH e liquefeito industrial seguindo-se o seguinte procedimento:

- Preparação de uma mistura 50 % (v/v) de uma solução de 2 M de KOH e de liquefeito industrial;
- Agitação da solução a temperatura ambiente durante 24 h para garantir a formação de uma emulsão.

8.2. Medições Iniciais

De modo a estabelecer alguns parâmetros fundamentais foram efetuadas várias medições antes da realização dos estudos fundamentais.

Realizou-se a medição da variação do pH com o borbulhamento de CO₂ na emulsão e na solução de 1 M KOH com um medidor de pH digital da marca *Hanna Instruments* do modelo HI11311.

8.3. Estudos fundamentais

Nos estudos fundamentais foi caracterizado o comportamento de 4 materiais: platina, níquel, cobre e grafite, em 3 condições diferentes: sem borbulhamento de gás, com borbulhamento de N₂ e com borbulhamento de CO₂. Nos estudos fundamentais eletroquímicos efetuados para cada material, foi utilizado como eletrólito a emulsão ou uma solução de 1 M KOH. Todos os estudos fundamentais foram realizados a temperatura ambiente, exceto as cronoamperometrias.

Utilizou-se um sistema de 3 elétrodos para esta montagem que se encontra representada na Figura 22.

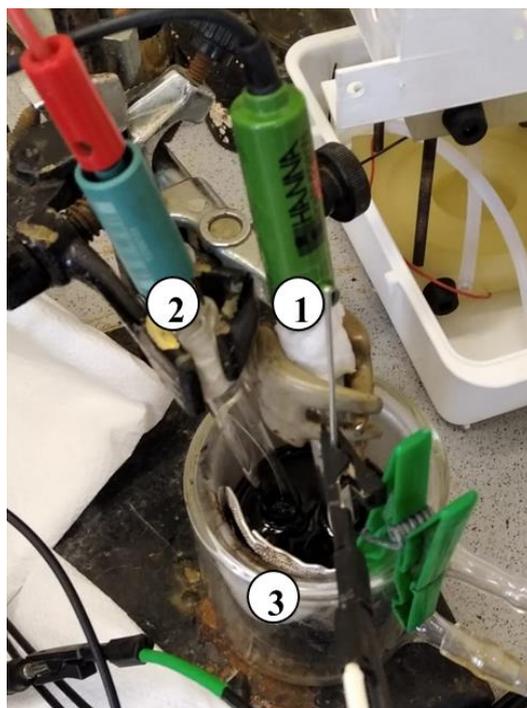


Figura 22- Montagem para estudos fundamentais. (1-Elétrodo de referência, 2-Elétrodo de trabalho, 3-Contra-Elétrodo).

Utilizou-se como eletrodo de referência, o eletrodo de calomelanos da marca *Hanna Instruments* do modelo HI5412, para contra eletrodo utilizou-se uma rede de platina com uma área de aproximadamente 50 cm² e para eletrodo de trabalho os materiais apresentados na Tabela 7. Na mesma tabela podemos observar a área de superfície de cada eletrodo de trabalho.

Tabela 7- Área de superfície de cada eletrodo de trabalho.

Eléctrodo de Trabalho	Área de superfície (cm²)
Platina	1
Níquel	1,92
Cobre	0,88
Grafite	7,6

Voltametria Cíclica: Para todos os metais estudados foi realizado um ensaio de voltametria cíclica com uma janela de potencial mais abrangente. O varrimento de potencial ocorre na sequência: OCP → 1 V vs. SCE → -1,5 V vs. SCE → OCP, a uma velocidade de varrimento de 50 mV s⁻¹.

Estudos da zona anódica: Estes estudos foram efetuados para a platina, níquel e grafite. São efetuados 8 CV's a várias velocidades (5 mV s⁻¹, 10 mV s⁻¹, 20 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹, 200 mV s⁻¹, 500 mV s⁻¹, 1000 mV s⁻¹). O varrimento de potencial ocorre na sequência: -0,7 V vs. SCE → 0,5 V vs. SCE → -0,7 V vs. SCE.

Estudos da zona catódica: Estes estudos foram efetuados para a platina, níquel e cobre. É efetuado um LSV com o varrimento de potencial entre o OCP e -1,5 V vs SCE a uma velocidade de varrimento de 1 mV s⁻¹.

Cronoamperometria: Para poder determinar a estabilidade da corrente ao longo do tempo para a redução num eletrodo de cobre, efetuou-se cronoamperometria durante 1 h, a um potencial de -0,6 V vs. SCE, com e sem borbulhamento de CO₂, e a duas temperaturas: 25 °C e 55 °C.

8.4. Eletrólises

Para a realização das eletrólises foi utilizada uma célula constituída por 2 eletrodos, um ânodo e um cátodo de diferentes materiais.

8.4.1. Curvas de polarização

As curvas de polarização foram efetuadas a duas temperaturas: 25 °C e 55 °C e em duas condições: com e sem borbulhamento do CO₂, entre 0 V e 2,5 V. Para o ensaio foi utilizada uma montagem com dois eletrodos, com o cobre como cátodo e níquel ou grafite como ânodo, com agitação constante, como é possível observar na Figura 23.

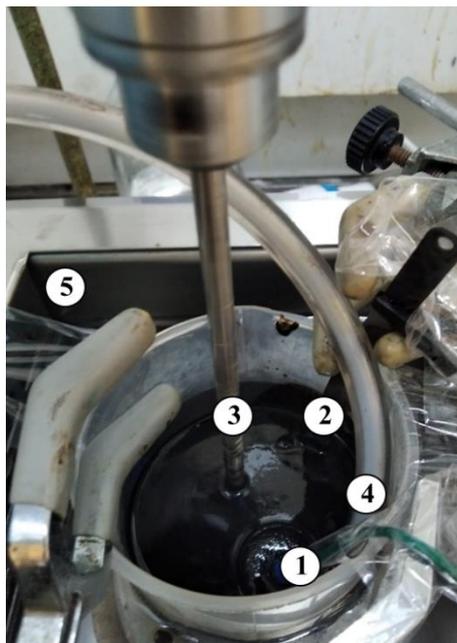


Figura 23-Montagem para curvas de polarização. (1-Cátodo, 2-Ânodo, 3-Agitação, 4-Borbulhamento de CO₂, 5-Banho de aquecimento).

8.4.2. Eletrólises de longa duração

Como descrito na introdução, existe a possibilidade de produtos gasosos ou produtos líquidos. De modo a poder determinar a presença de produtos líquidos presentes no liquefeito e verificar se ocorreu alguma modificação na emulsão, foram efetuadas eletrólises longas, com 9 h de duração, a um potencial de 2 V. O efeito da temperatura foi estudado através da realização de eletrólises a: 25 °C e 55 °C.

Foram efetuadas eletrólises com borbulhamento de CO₂ e com borbulhamento de N₂. Com o azoto foi apenas efetuado um borbulhamento de 10 minutos anterior à eletrólise de modo a desarejar a solução. Com o CO₂ efetuou-se um borbulhamento intensivo de 10 minutos para saturar a solução antes de iniciar a eletrólise. Após iniciar a eletrólise, manteve-se um caudal de CO₂ na célula mais reduzido.

Todas as eletrólises foram realizadas utilizando um tubo de cobre eletrolítico como cátodo e um cilindro de grafite como ânodo, com uma área de superfície de 36 cm² e 82 cm², respetivamente (Figura 24A). O borbulhamento de CO₂ foi efetuado dentro do tubo de cobre.

Os ensaios foram realizados numa célula fechada apenas com uma entrada e saída de gás como se pode observar na Figura 24B. Efetuou-se a medição do caudal de saída da célula apenas nos ensaios com borbulhamento de N₂ e com o medidor de gás da marca *RITTER*.

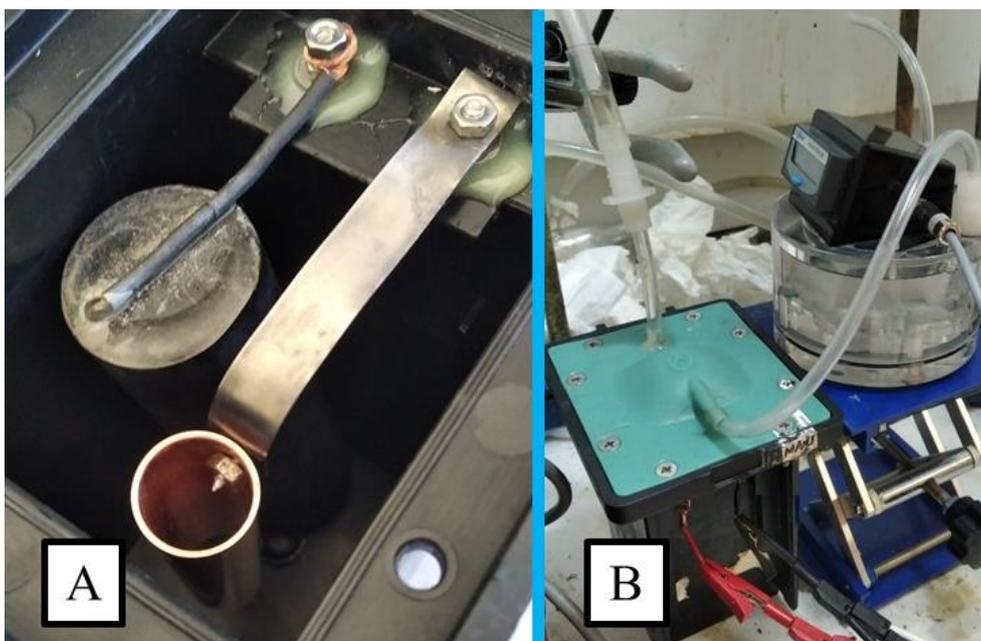


Figura 24- Interior da célula de eletrólise. (A); Montagem para eletrólise com medição do caudal de gás de saída com o medidor de gás da marca RITTER. (B)

Foram retiradas amostras do eletrólito antes da eletrólise e decorridas 3 h, 6 h e 9 h de eletrólise.

8.4.3. Cromatografia Gasosa

Para determinar os produtos gasosos formados recorreu-se à técnica de cromatografia gasosa utilizando um equipamento *Shimadzu 9A* que é constituído por um detetor de condutividade térmica e um detetor de ionização de chama. Foram utilizados controladores de caudal mássico (*Bronkhorst*), para controlar o caudal de gases.

A cromatografia é um método de análise utilizado para determinar os compostos presentes numa amostra. Uma cromatografia é sempre composta por uma fase móvel e uma fase estacionária. A fase móvel pode ser líquida, gasosa ou um fluído super crítico e a fase estacionária pode ser sólida ou líquida. O método de cromatografia pode ser configurado em leito aberto, mas a configuração mais comum é em coluna [55].

A cromatografia gasosa utiliza como fase móvel um gás e como fase estacionária um líquido ou um sólido. A amostra que se quer determinar, é injetada numa câmara onde é vaporizada. O gás resultante mistura-se com o gás de eluição (fase móvel). Ao contrário dos outros tipos de cromatografia, não existe nenhuma interação entre a fase móvel e a amostra, existe apenas interação entre a amostra e a fase estacionária. A fase móvel é um gás inerte que tem como função apenas transportar a amostra na coluna, geralmente He ou N₂. À saída da coluna de cromatografia existe um detetor para recolher os dados dos

produtos que saem. Os resultados geram um cromatograma, um gráfico do sinal do detector em função do tempo de análise. Na Figura 25 encontra-se um esquema do sistema de CG [55].

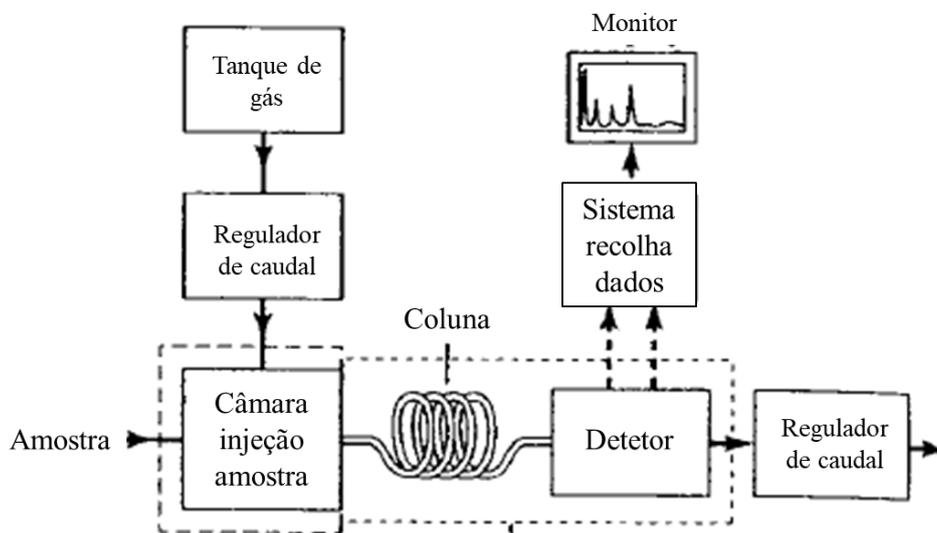


Figura 25-Esquema de um sistema de cromatografia gasosa. (Adaptado da ref. [32]).

O tempo de retenção (t_r) depende da afinidade da amostra vaporizada com a fase estacionária. Na cromatografia gasosa os compostos mais voláteis têm t_r mais reduzidos, enquanto os compostos menos voláteis têm t_r superiores. Entre a elutriação desses dois tipos de compostos existe uma grande diferença temporal. Para reduzir esse tempo de espera e tornar o método mais eficiente em tempo de análise, mas sem comprometer a boa resolução dos resultados, utiliza-se um programa de temperaturas. O programa de temperaturas é aplicado na temperatura da coluna. É constituído por patamares a temperaturas constantes seguido de subidas de temperatura, a uma velocidade constante à medida que a análise decorre. Após a elutriação dos compostos menos voláteis, é efetuado um aumento de temperatura que permite uma elutriação mais rápida dos compostos menos voláteis que ainda se encontram retidos na coluna. Desta forma é possível obter uma boa resolução, com picos bem definidos e um tempo de análise eficiente [55].

Os detetores podem ser de vários tipos e são aplicados consoante o tipo de amostra a analisar. Um dos detetores mais utilizados em CG é o detetor de ionização de chama que se utiliza para amostras com hidrocarbonetos, é um detetor muito comum para compostos orgânicos. No entanto existem alguns compostos que têm uma resposta nula ou muito reduzida, nomeadamente: H_2O , CO , CO_2 , gases nobres e NO_x . Neste detetor a amostra é ionizada numa chama de hidrogénio e ao ser ionizada esta liberta eletrões. A carga dos eletrões emitida gera uma corrente elétrica que é detetada. Outro detetor que é muito usado é o detetor de condutividade térmica que é utilizado para amostras universais. O detetor é constituído por um material aquecido eletricamente. A temperatura desse material, quando aplicado um potencial constante dependerá da condutividade térmica do gás do meio onde este está inserido, sendo possível determinar o gás da amostra. Outros tipos de detetores são: captura eletrónica, termiónicos, fotoionização ou espectroscopia de massa [55].

Apesar da cromatografia gasosa ser um método destrutivo da amostra, este necessita de quantidades reduzidas de amostra e tem um limite de deteção elevado. É um método muito útil para determinar os compostos existentes numa amostra, bem como para quantificá-los. Quanto maior for a área do pico produzido pelo composto, maior será a quantidade desse composto na amostra [55].

O equipamento foi previamente calibrado com os produtos esperados, de modo a saber a que tempo iriam ocorrer os picos de cada composto. O programa de temperaturas utilizado encontra-se na Figura 26.

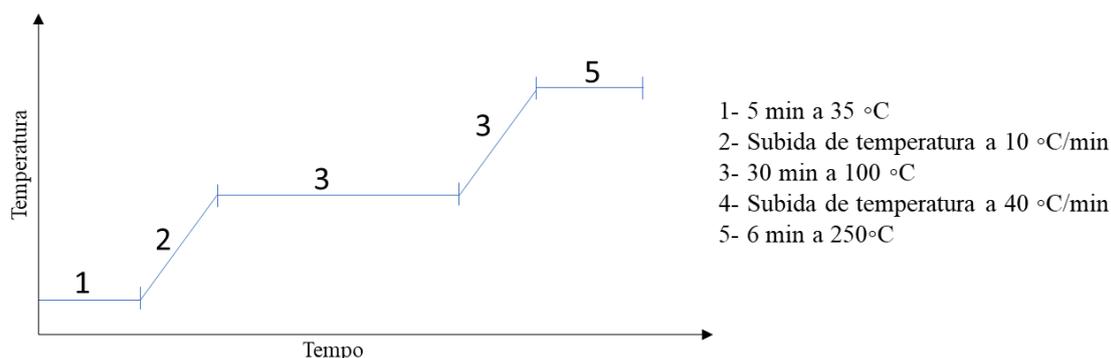


Figura 26- Esquema do programa de temperaturas utilizado na cromatografia gasosa.

Foram efetuados 3 ensaios diferentes à temperatura ambiente. As eletrólises efetuadas e as condições estudadas encontram-se na Tabela 8. Após 30 minutos de eletrólise foi realizada uma análise ao caudal de saída da célula.

Tabela 8- Eletrólises realizadas para análise de cromatografia gasosa.

Caudal de gás na célula	ΔE (V)
30 mL/min CO ₂	2
30 mL/min CO ₂	4
6 mL/min CO ₂ + 24 mL/min N ₂	4

8.5. Análises ao eletrólito

Mediu-se a condutividade, o pH e o teor de sólidos secos das amostras do eletrólito, antes e depois das eletrólises de 9 h. O teor de humidade das amostras foi realizado numa balança da marca VWR do modelo 1400108.

Efetuuou-se voltametrias cíclicas e estudos da zona anódica aos eletrólitos antes e depois das eletrólises de 9 h utilizando um sistema de 3 elétrodos. Utilizou-se como elétrodo de referência, o elétrodo de calomelanos da marca *Hanna Instruments* do modelo HI5412, para contra elétrodo utilizou-se uma malha de platina com uma área de aproximadamente 50 cm² e para elétrodo de trabalho um elétrodo de platina com uma área de 1 cm².

Nas voltametrias cíclicas o varrimento de potencial ocorre na sequência: OCP → 1 V vs. SCE → -1,5 V vs. SCE → OCP, a uma velocidade de varrimento de 50 mV s⁻¹. Nos estudos da zona anódica foram efetuados 3 CVs a várias velocidades (5 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹, 500 mV s⁻¹). O varrimento de potencial ocorre na mesma sequência OCP → 0,5 V vs. SCE → -1,5 V vs. SCE → OCP.

8.5.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O método de análise por FTIR é um método de espectroscopia com radiação infravermelha. Este método analisa a interação da luz infravermelha com a amostra. É especialmente útil para amostras desconhecidas uma vez que permite a determinação de grupos e moléculas presentes na amostra. Pode também ser utilizado para verificar a ocorrência de alguma mudança na estrutura de um composto após passar por algum processo, comparando os espectros de antes e depois do processo. O método também consegue quantificar uma amostra de concentração desconhecida, comparando o espectro da amostra com espectros de concentrações conhecidas do mesmo composto [56].

As análises de FTIR são geralmente efetuadas entre os 4000 to 400 cm⁻¹ que corresponde a um intervalo do espectro eletromagnético onde são detetadas as vibrações moleculares. Os resultados obtidos leem-se geralmente num espectro de absorvância em função do número de onda. A absorvância é a medida da quantidade de luz absorvida pela amostra. Os picos observados no espectro são característicos de estruturas moleculares conhecidas o que permite a identificação da molécula ou de partes dela. A maioria das moléculas regista absorvância através das vibrações das ligações no intervalo do espectro que se utiliza. No entanto as moléculas que não têm ligações, nomeadamente átomos individuais como o hélio ou o argon ou iões, não conseguem ser detetados no espectro pois não possuem ligações e consequentemente não vibram. No espectro obtido também não são detetadas moléculas diatómicas constituídas por dois átomos iguais, como por exemplo o oxigénio (O₂) e o azoto (N₂). Este tipo de moléculas possui uma vibração simétrica que se traduz num pico de intensidade zero [56].

O FTIR é uma análise muito vantajosa, é relativamente rápido e barato em comparação com outros métodos existentes e é um método que pode ser utilizado para vários tipos de compostos e para diferentes objetivos de análise [56].

Efetuaram-se análises de FTIR às amostras do eletrólito antes da eletrólise e decorridas 3 h, 6 h e 9 h de eletrólise, num espectralómetro de FTIR da marca *PerkinElmer*. A análise foi realizada entre os 4000 to 400 cm⁻¹.

9. Resultados e Discussão

9.1. Medições Iniciais

Os valores de pH lidos para a emulsão e para a solução de 1 M KOH, com e sem borbulhamento de dióxido de carbono (CO₂) encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9- Valores de pH da emulsão e de solução 1 M KOH, com e sem CO₂.

	Sem CO ₂	Com CO ₂	Variação
pH Emulsão	13,85	9,30	4,55
pH 1 M KOH	14,14	13,45	0,69

O pH da emulsão sem o borbulhamento de CO₂ é igual ao pH medido por *A.P.Ferreira* (*pH=13,8*) [23].

O pH da solução diminuiu tanto na emulsão como na solução de 1 M KOH com o borbulhamento de CO₂. Na solução de KOH a descida de pH não é significativa, havendo uma diferença inferior de apenas ~0,7. Contudo, na emulsão a variação foi bastante significativa havendo uma diminuição de 4,55 no pH. Esta variação de pH elevada era esperada porque o CO₂ borbulhado, ao dissolver-se no eletrólito reage com a água em solução, formando carbonatos como descrito no capítulo 3. A baixa diferença de pH na solução 1M KOH poderá indicar que o caudal de CO₂ não foi suficiente para saturar a solução, isto porque a solubilidade do CO₂ em meios aquosos é menor do que a solubilidade em meios orgânicos. Para o mesmo caudal borbulhado de CO₂ a emulsão conseguiu solubilizar mais CO₂ o que se traduziu numa diminuição superior do pH comparando com a solução aquosa de 1 M KOH.

9.2. Estudos Fundamentais

9.2.1. Voltametria Cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica efetuados com a platina como elétron de trabalho nos diferentes eletrólitos e borbulhamento utilizados encontram-se nas Figuras 27 e 28.

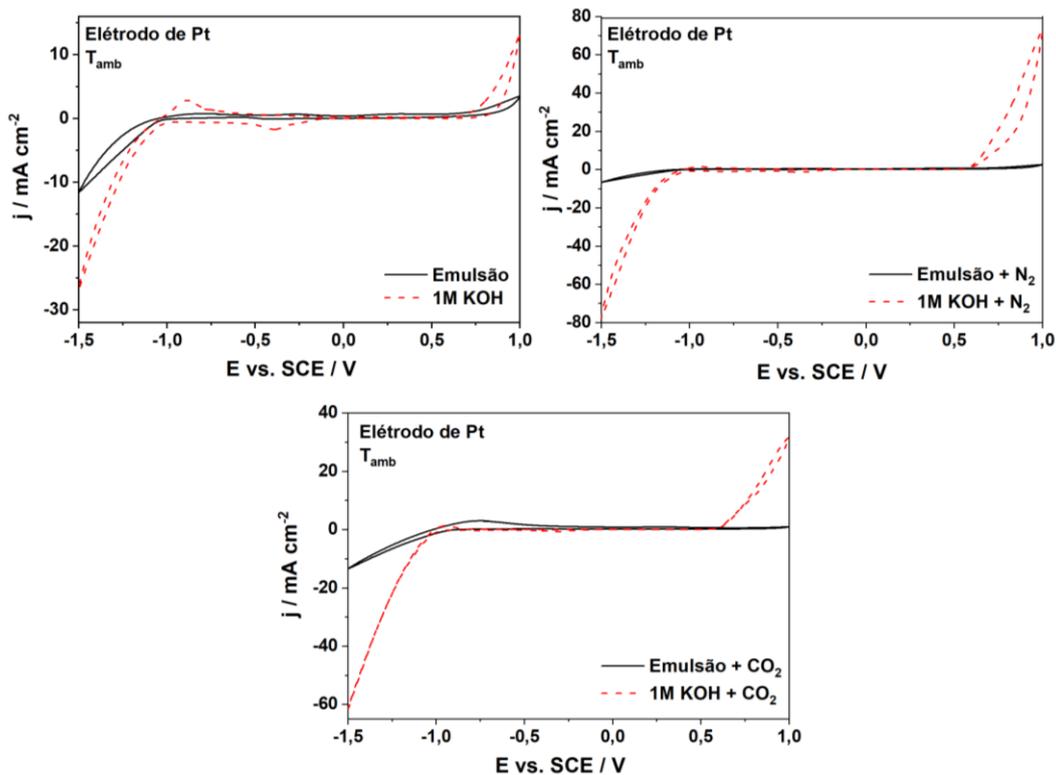


Figura 27- CVs da platina a T_{amb} e 50 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.

Na Figura 27 é possível comparar as correntes geradas nos dois tipos de eletrólitos usados. É possível concluir que as correntes anódicas e catódicas em meio aquoso (1 M KOH) são sempre muito superiores às correntes obtidas em meio orgânico (emulsão), o que é concordante com os resultados obtidos na literatura [38].

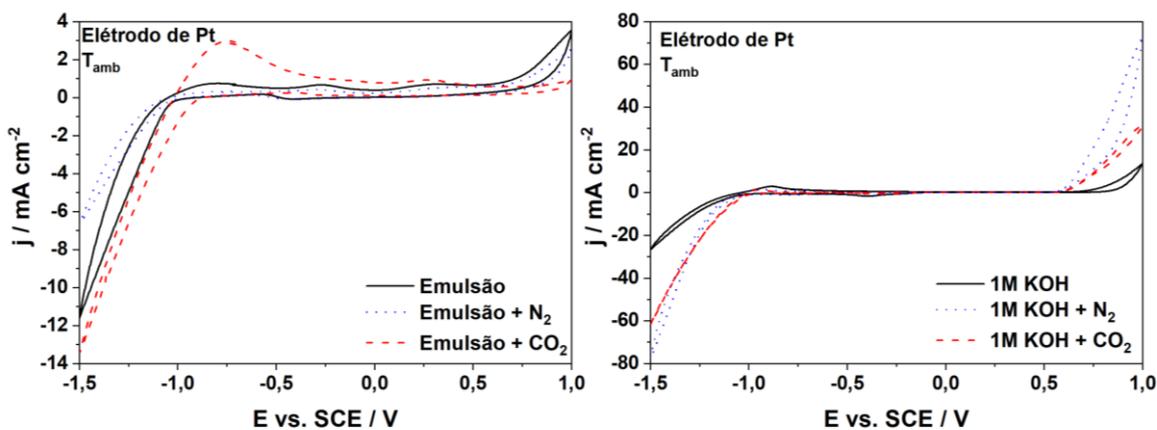


Figura 28- CVs da platina a T_{amb} e 50 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1 M KOH nas várias condições estudadas.

Na Figura 28 é possível observar alguma atividade electrocatalítica entre -0,5 e -1 V vs. SCE nos meios de emulsão e emulsão + CO₂. É possível observar um pico de oxidação apenas na curva da emulsão + CO₂. Não se observa nos resultados obtidos nenhum pico de redução, mesmo com o borbulhamento do dióxido de carbono na solução. Para se concluir que a atividade provinha apenas das reações ocorridas no liquefeito e não da solução de 2 M KOH, efetuaram-se CVs apenas da solução de 1 M KOH. Como se pode observar esta solução aquosa não apresenta nenhuma atividade catalítica semelhante à atividade observada na emulsão. Nos eléctrodos de platina, na zona catódica, é possível observar correntes características da reacção de evolução do hidrogénio tanto na emulsão como na solução de 1 M KOH e em todas as condições de borbulhamento.

Nas Figuras 29 e 30 encontram-se as voltametrias cíclicas realizadas utilizando o níquel como eléctrodo de trabalho nos dois meios estudados.

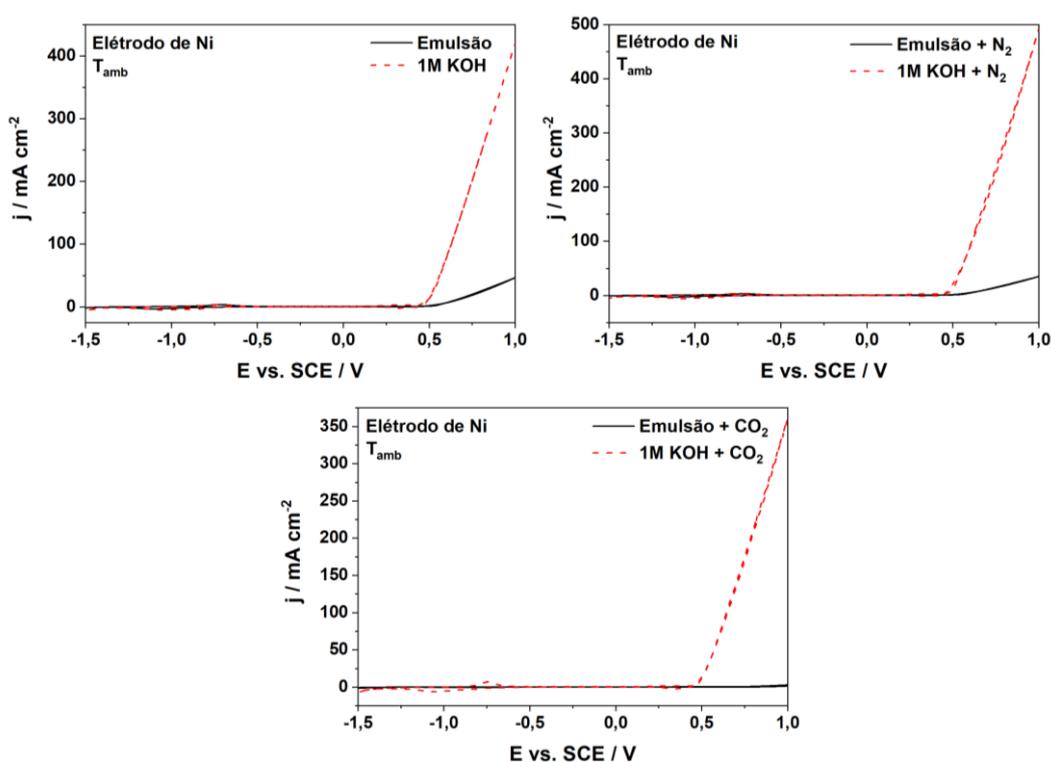


Figura 29- CVs do níquel a T_{amb} e 50 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.

Na Figura 29 é possível observar que na solução de 1 M KOH na zona anódica, utilizando o eléctrodo de níquel as correntes são muito superiores às correntes observadas na emulsão de liquefeito. No eletrólito com o borbulhamento de N₂ atinge-se a corrente mais elevada dos CVs realizados utilizando o níquel como cátodo, atingindo quase os 500 mA cm^{-2} .

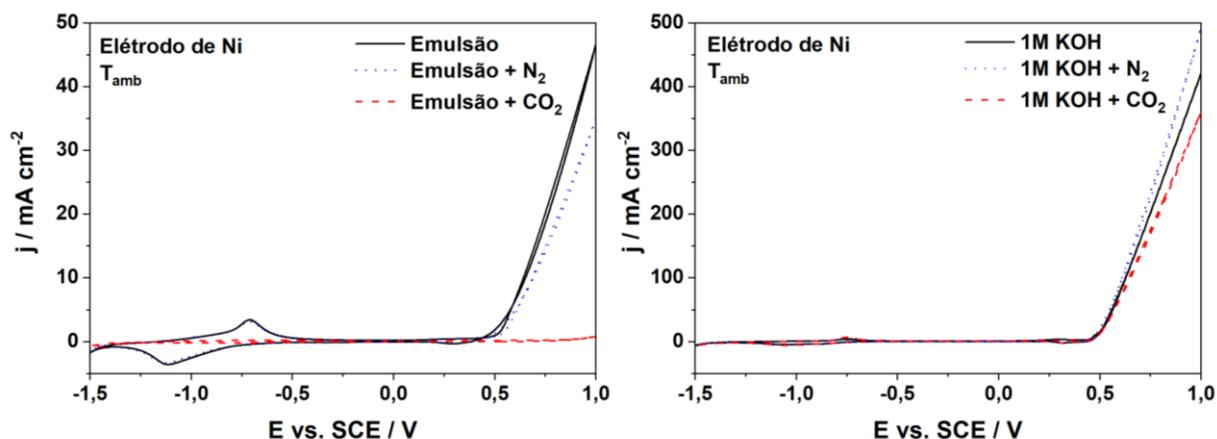


Figura 30- CVs do níquel a T_{amb} e 50 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1M KOH nas várias condições estudadas.

Na Figura 30 é possível observar na zona anódica correntes características da reação de evolução do oxigénio a partir dos $0,5 \text{ V vs. SCE}$ para todas as condições estudadas, exceto no meio com a emulsão borbulhada com o CO_2 . Ao borbulhar o dióxido de carbono no meio com um caudal aproximadamente constante, observamos uma inibição da OER. A emulsão sem borbulhamento e com borbulhamento de azoto, demonstra alguma atividade catalítica. Ocorre um pico de oxidação aproximadamente aos $-0,7 \text{ V vs. SCE}$ e um pico de oxidação aproximadamente a $-1,2 \text{ V vs. SCE}$ exatamente igual nos dois eletrólitos. Os picos obtidos podem ser a oxidação de alguma matéria presente no eletrólito, dado que não aparecem na solução de 1 M KOH . Como os picos obtidos não aparecem na voltametria com a emulsão com CO_2 , é possível que essa matéria orgânica reaja com o dióxido de carbono e forme um composto que não oxida a estes potenciais, não ocorrendo assim os picos observados anteriormente nas outras condições estudadas (Emulsão e Emulsão + N_2).

Os voltamogramas cíclicos efetuados com o cobre como eletrodo de trabalho encontram-se nas Figuras 31 e 32.

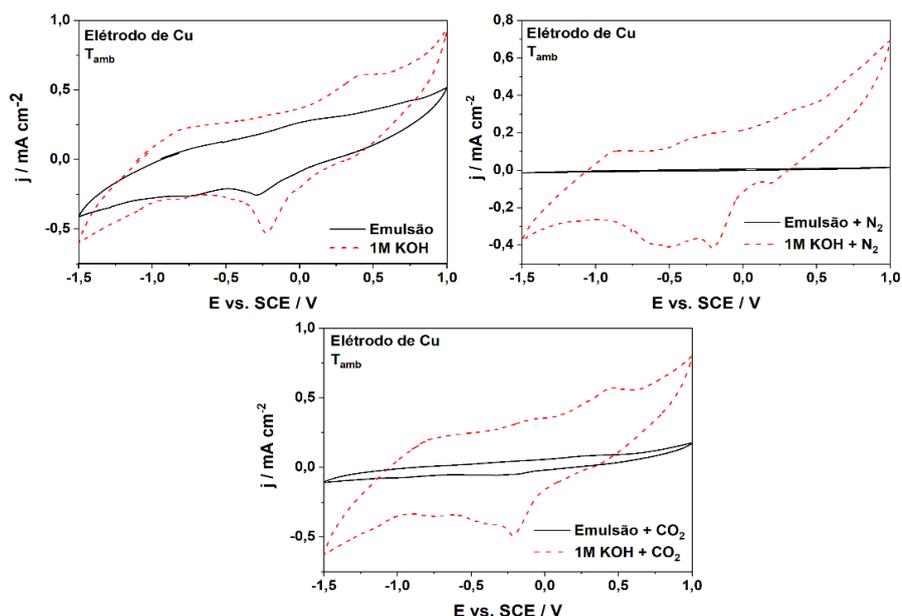


Figura 31- CVs do cobre a T_{amb} e 50 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.

Nas CVs dos elétrodos de cobre é possível observar, à semelhança dos outros dois materiais um aumento das correntes na emulsão de 1 M KOH com o borbulhamento de N_2 e CO_2 , contudo na emulsão sem borbulhamento de gás as correntes geradas são muito semelhantes. Utilizando este eletrodo é possível verificar que as correntes geradas não são muito elevadas, não atingindo os 1 mA cm^{-2} em nenhuma das 6 condições estudadas.

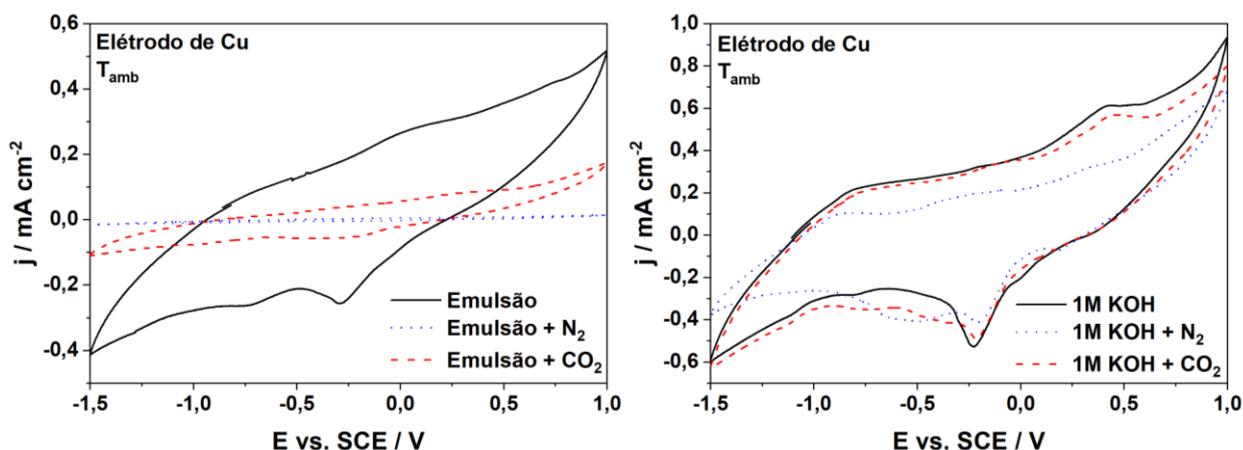


Figura 32- CVs do cobre a T_{amb} e 50 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1M KOH nas várias condições estudadas.

Na Figura 32, na solução de 1 M KOH é possível observar um pico de redução a aproximadamente $-0,2 \text{ V vs. SCE}$ nos três ensaios realizados. Apesar de ser sempre efetuado um polimento da amostra antes da utilização do eletrodo é possível que o eletrodo ainda tenha presente uma camada de oxidação do próprio metal que é reduzida nos ensaios, o que dá origem aos picos presentes nos resultados. Nas curvas obtidas com a emulsão como eletrólito, é possível observar esse pico apenas na emulsão sem borbulhamento de gás, a aproximadamente $-0,3 \text{ V vs. SCE}$.

Não se verifica em nenhum dos ensaios realizados o pico de redução eletroquímica do CO_2 em nenhum dos ensaios realizados.

Nas Figuras 33 e 34 apresentam-se os resultados obtidos nas voltametrias cíclicas efetuadas com o elétrodo de grafite nas diferentes condições estudadas.

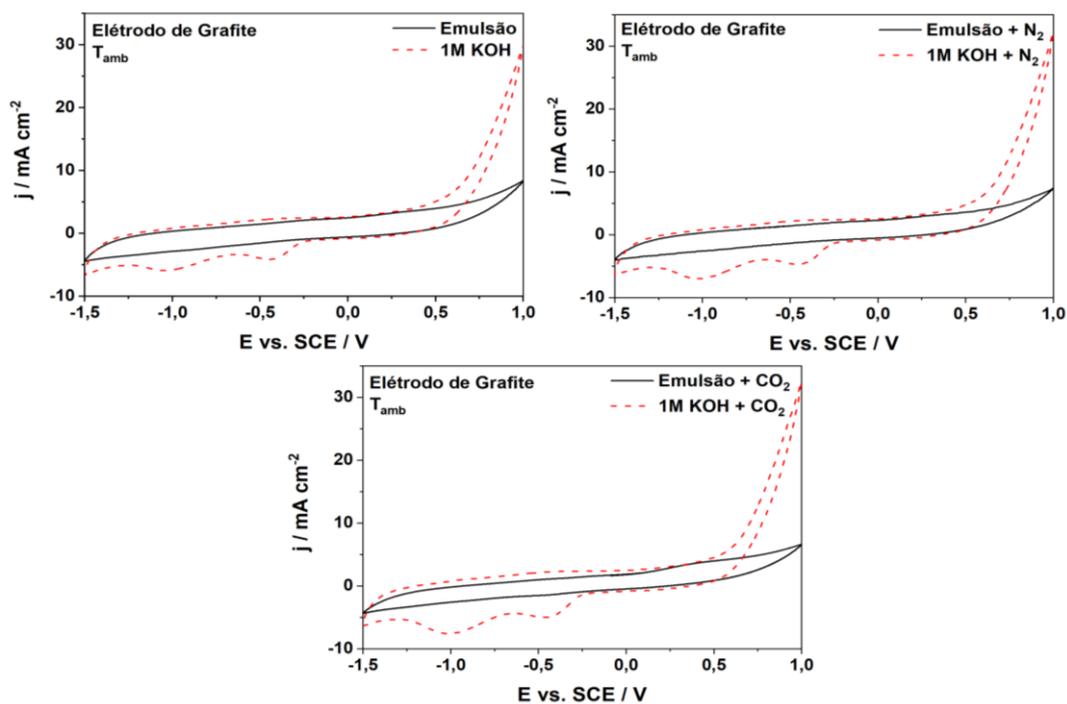


Figura 33- CVs da grafite a T_{amb} e 50 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.

Na Figura 33 é possível observar que as correntes obtidas na zona anódica na solução de 1 M KOH são muito superiores às correntes observadas na emulsão de liquefeito, entre os -1,5 V vs. SCE e os 0,5 V vs. SCE as correntes obtidas são semelhantes.

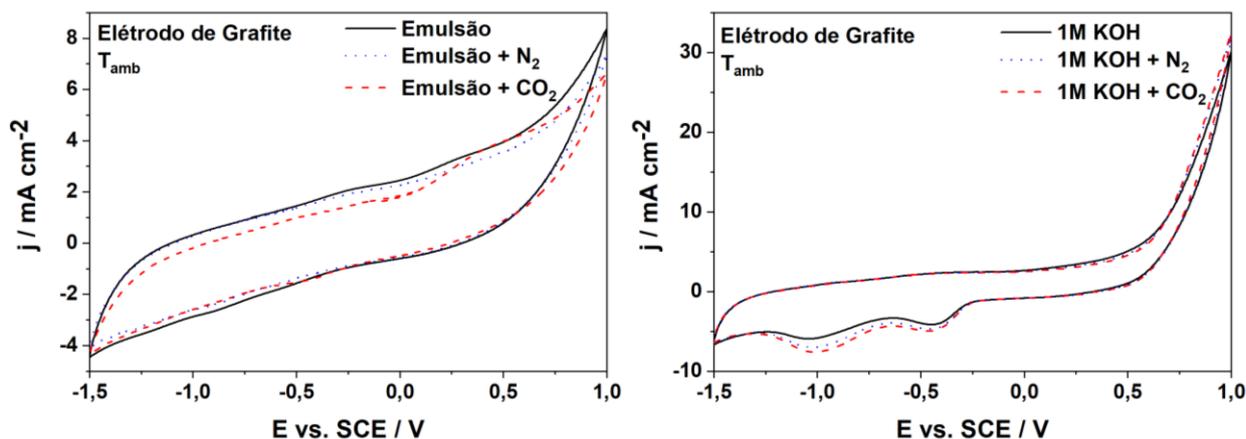


Figura 34- CVs da grafite a T_{amb} e 50 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1M KOH nas várias condições estudadas.

Nas curvas de voltametria cíclica obtidas para o elétrodo de grafite (Figura 34) é possível observar dois picos de redução, um a aproximadamente $-0,4 \text{ V vs. SCE}$ e outro a -1 V vs. SCE , estes picos ocorrem apenas na solução aquosa de 1 M KOH . Isto poderá ocorrer devido à presença de uma camada depositada no elétrodo que já não se verifica na solução com a emulsão. Na solução de 1 M KOH é possível observar as correntes associadas à reação evolução do oxigénio a partir de $0,6 \text{ V vs. SCE}$, o que não se verifica na emulsão de liquefeito.

9.2.2. Estudo da Zona Anódica

No estudo da zona anódica estudou-se os potenciais materiais a ser utilizados como ânodo. Nas Figuras 35, 36 e 37 encontram-se os ensaios de voltametria cíclica realizados a várias velocidades com elétrodos de platina, níquel e grafite, respetivamente.

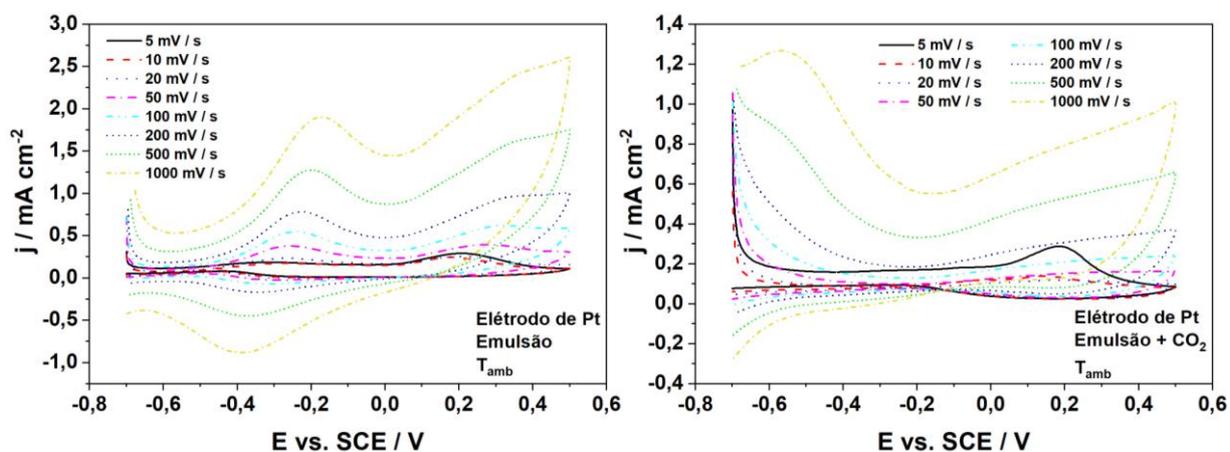


Figura 35- CVs a várias velocidades com e sem borbulhamento de CO_2 , utilizando elétrodo de platina.

Nas voltametrias cíclicas efetuadas com o elétrodo de platina sem borbulhamento de gás, é possível observar um pico de oxidação a aproximadamente $-0,2$ V vs. SCE e um pico de redução a aproximadamente $-0,4$ V vs. SCE. Estes dois picos podem ser resultado de uma reação redox de algum composto carbonáceo presente na emulsão de liquefeito, onde o composto é primeiramente oxidado e de seguida reduzido. O mesmo não é reproduzível na emulsão com borbulhamento de CO_2 . Neste caso é apenas possível observar um pico de oxidação a aproximadamente $0,2$ V vs. SCE apenas na velocidade correspondente a 5 mV s^{-1} , este pico poderá ser desprezado porque não ocorre a nenhuma velocidade superior. Como foram realizados vários ensaios de seguida na mesma célula, é possível que este pico de oxidação inicial seja o resultado que algum depósito que estava na superfície do elétrodo provocado pelos ensaios anteriores e que saiu após a primeira voltametria cíclica.

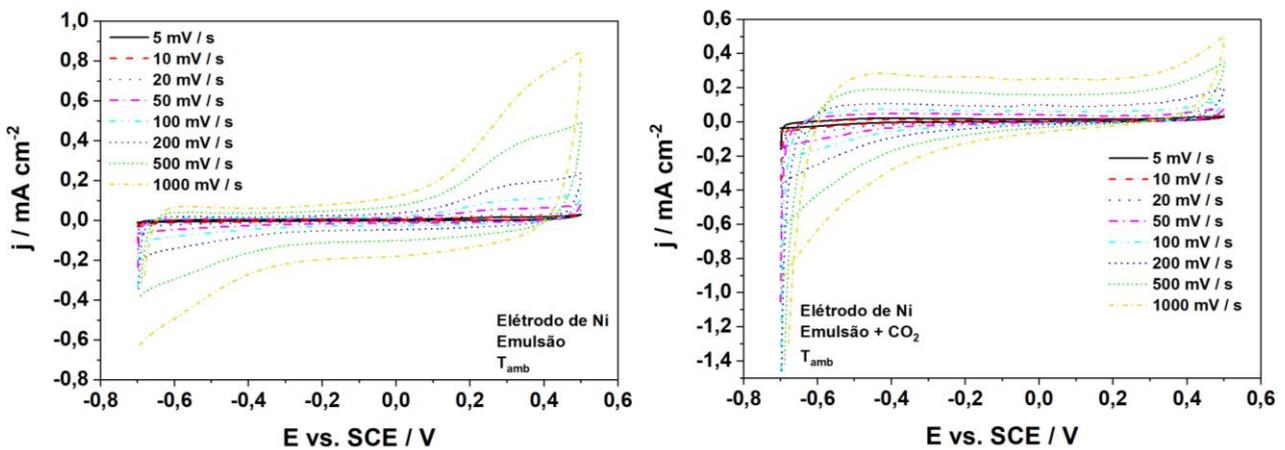


Figura 36- CVs a várias velocidades com e sem borbulhamento de CO_2 , utilizando elétrodo de níquel.

Na Figura 36 não é observado nenhum pico de oxidação ou redução no sistema, nem na emulsão, nem na emulsão com borbulhamento. Na emulsão com dióxido de carbono as correntes catódicas a $-0,7$ V vs. SCE atingem uma densidade de corrente superior.

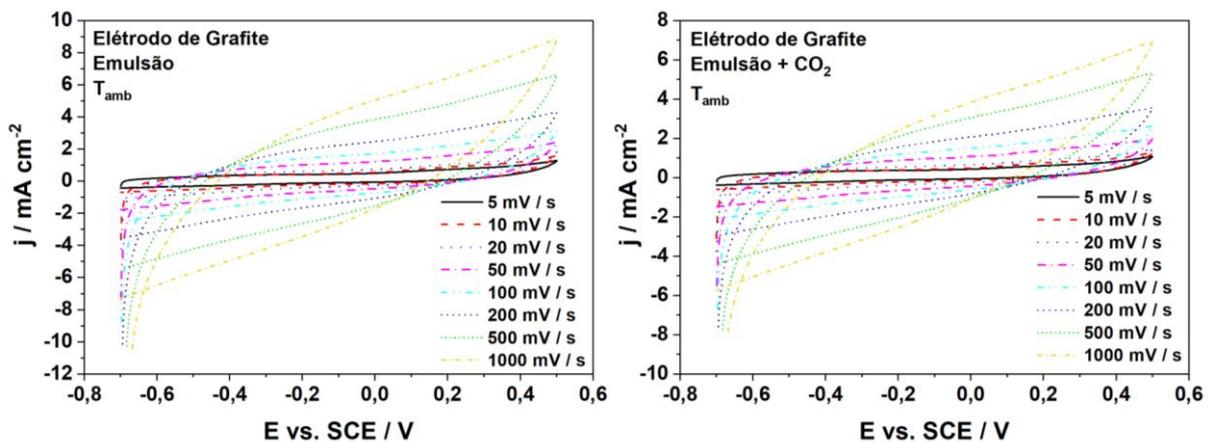


Figura 37- CVs a várias velocidades com e sem borbulhamento de CO_2 , utilizando elétrodo de grafite.

À semelhança do eletrodo de níquel também não é possível observar nenhum pico de oxidação ou redução no sistema na Figura 37. Contudo neste eletrodo é na emulsão sem borbulhamento de CO_2 que ocorrem as densidades de corrente mais elevadas.

9.2.3. Estudo da Zona Catódica e Análise de *Tafel*

De modo a estudar os processos que ocorrem no cátodo efetuaram-se voltametrias de varrimento linear e aplicou-se a análise de *Tafel* aos resultados obtidos. Com as curvas de *Tafel*, onde a sobretensão é representada em função logaritmo da densidade de corrente, calculou-se o coeficiente de *Tafel*, o coeficiente de transferência de carga e o valor da densidade de corrente de troca através das Equações 11, 12 e 13 para os três potenciais materiais para utilizar no cátodo.

Na Figura 38 e 39 é possível observar as voltametrias de varrimento linear da platina a T_{amb} e mV s^{-1} nas várias condições estudadas.

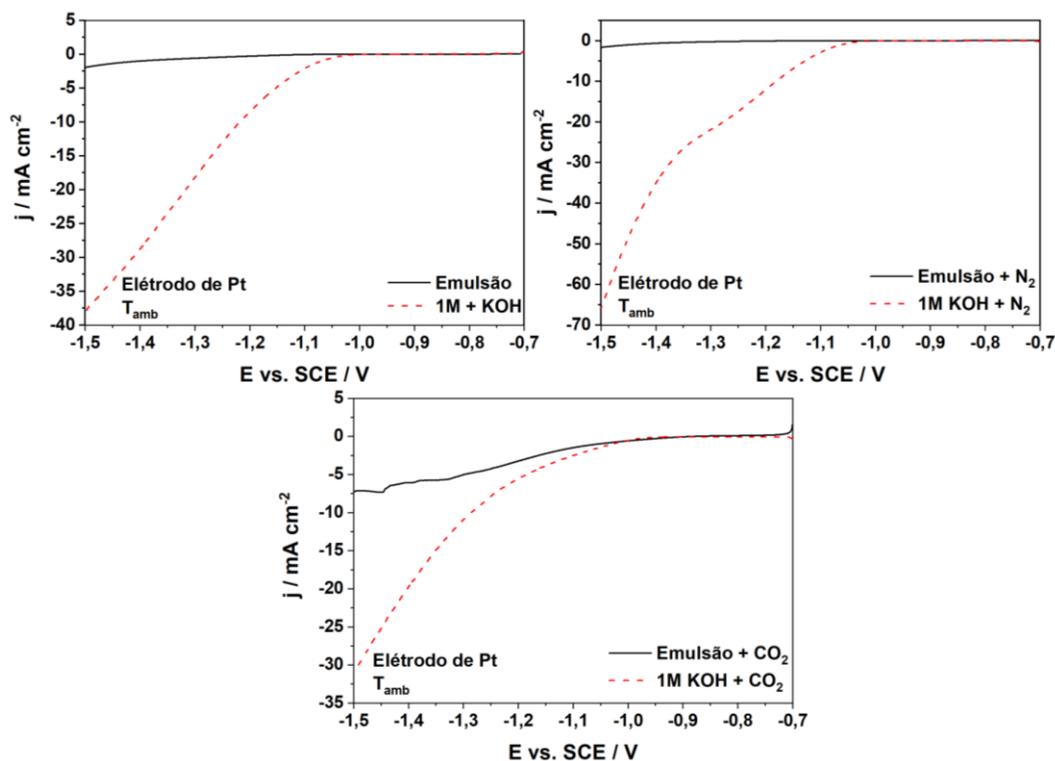


Figura 38- LSVs da platina a T_{amb} e 1 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.

No eletrodo de platina verifica-se uma diferença nas correntes geradas no meio orgânico (emulsão) e no meio aquoso (1 M KOH), sendo as densidades de corrente geradas no meio aquoso muito superiores. Essa variação é particularmente visível no LSVs com borbulhamento de N_2 , o meio aquoso atinge correntes de aproximadamente -60 mA cm^{-2} , enquanto o meio orgânico atinge apenas densidades de corrente de aproximadamente -2 mA cm^{-2} .

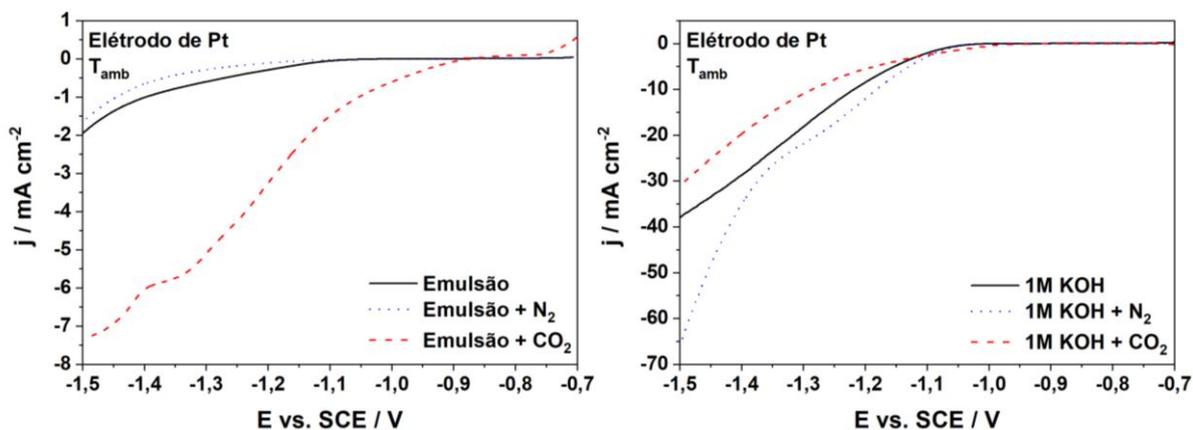


Figura 39- LSVs da platina a T_{amb} e 1 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1M KOH nas várias condições estudadas.

Nas curvas LSV para o eletrodo de platina observou-se uma mudança na curva característica da HER na emulsão com o borbulhamento de CO_2 , existe um aumento da densidade de corrente a potenciais menos negativos ($-0,9 \text{ V vs. SCE}$), comparando com as outras condições estudadas.

No meio aquoso não existe mudanças significativas entre as várias condições estudadas, no entanto no meio com borbulhamento de N_2 atinge-se correntes muito superiores na zona catódica, chegando-se a atingir os -64 mA cm^{-2} , enquanto nas outras condições atinge-se no máximo -38 mA cm^{-2} .

As curvas de *Tafel* do eletrodo de platina, obtidas a partir das voltametrias de varrimento linear da Figura 39 encontram-se na Figura 40. Os parâmetros calculados a partir das curvas de *Tafel* encontram-se resumidos na Tabela 10.

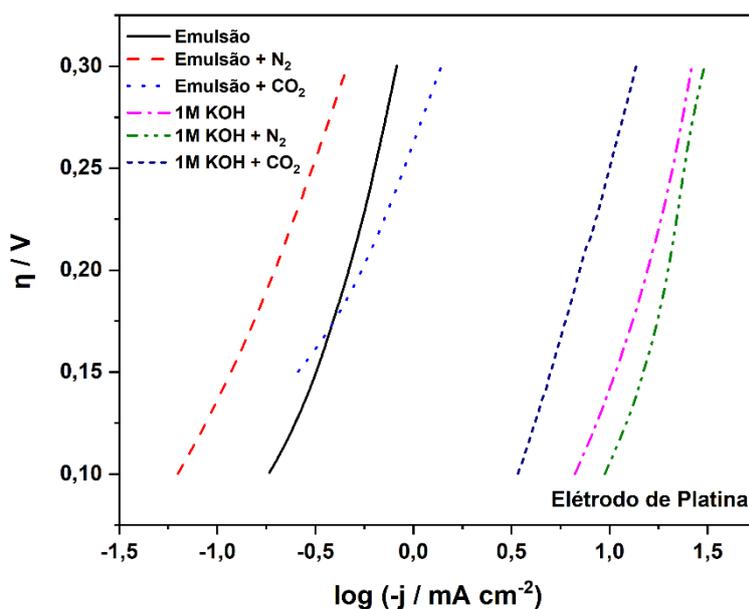


Figura 40- Curvas de Tafel do níquel obtidas através dos LSVs para todas as condições estudadas.

Tabela 10- Determinação do coeficiente de Tafel, do coeficiente de transferência de carga e a densidade de corrente de troca para o eletrodo de platina nas várias condições estudadas nos dois eletrólitos.

	b (mV dec⁻¹)	j₀ (mA cm⁻²)	α
Emulsão	317	0,103	0,19
Emulsão + N₂	235	0,026	0,25
Emulsão + CO₂	335	0,060	0,28
1 M KOH	335	3,178	0,98
1 M KOH + N₂	422	6,300	0,97
1 M KOH + CO₂	332	0,568	0,99

Nas curvas e parâmetros obtidos é possível observar claramente uma semelhança nos valores correspondentes ao coeficiente de *Tafel*, independentemente do meio onde está a ocorrer a reação. Existe, contudo, um decréscimo deste parâmetro na Emulsão + N₂ e um aumento no 1 M KOH + N₂. No meio aquoso o coeficiente de transferência de carga não sofre variações significativas, assim como no meio orgânico.

A densidade de corrente de troca é muito superior no meio aquoso, isto significa que a reação da evolução de hidrogénio é muito mais fácil cineticamente neste meio, comparando com os valores do mesmo parâmetro na emulsão. O valor desce nos meios aquosos e orgânicos com N₂ e CO₂, o que significa que a HER não ocorre com tanta facilidade nestes meios. No meio com N₂ o meio foi desareado e no meio com CO₂ esta reação compete com a reação de redução do dióxido de carbono, o que torna mais difícil a ocorrência da HER comparando apenas com o eletrólito sem borbulhamento.

O coeficiente de transferência de carga é semelhante para cada meio em todas as condições estudadas.

Os valores obtidos de coeficiente de *Tafel* para a emulsão e emulsão + CO₂ estão ligeiramente acima dos valores reportados por A. Ferreira [22] para um eletrodo de platina na mesma emulsão a 70 °C (b= 320 mV dec⁻¹). Na emulsão + N₂ o valor do coeficiente de *Tafel* é inferior ao valor reportado pela mesma literatura para o mesmo material e eletrólito a 25 °C (b= 284 mV dec⁻¹). O coeficiente de transferência calculado na emulsão para as 3 condições estudadas é semelhante ao reportado na mesma referência. A densidade de corrente de troca é superior à calculada na mesma literatura, no entanto continua a ser um valor extremamente reduzido.

As voltametrias de varrimento linear do níquel a T_{amb} e 1 mV s^{-1} nas várias condições estudadas encontram-se na Figuras 41 e 42.

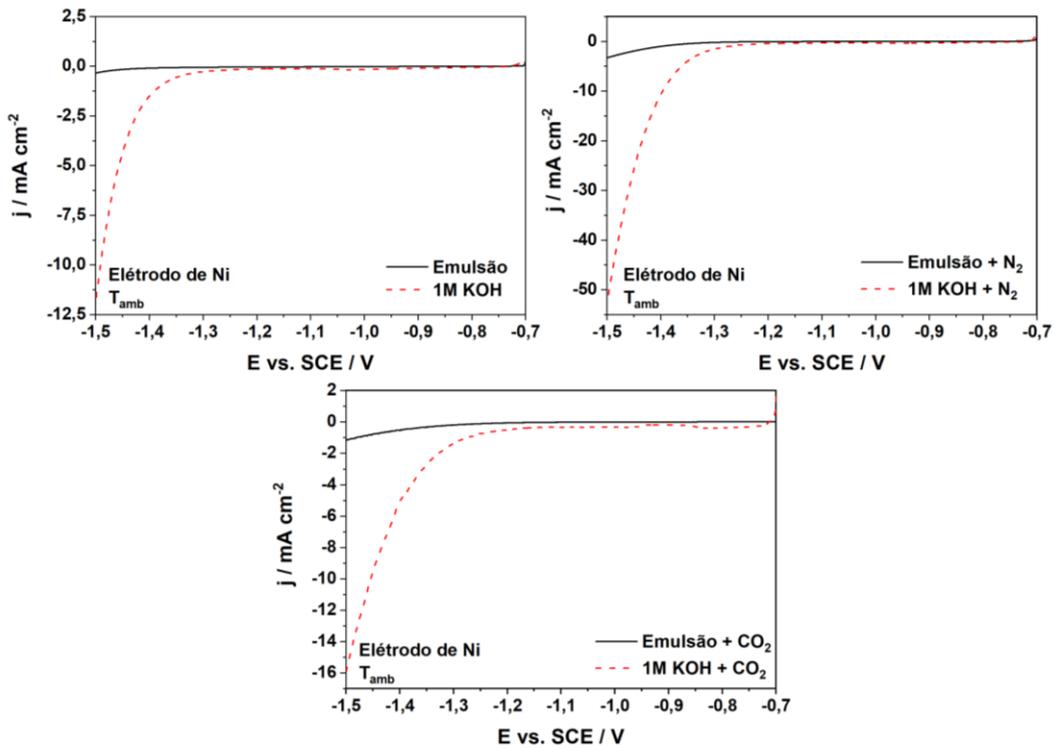


Figura 41- LSVs do níquel a T_{amb} e 1 mV s^{-1} nas várias condições estudadas.

A densidade de corrente com borbulhamento de N_2 aumenta claramente nas correntes associadas à reação de evolução do hidrogénio, isto é esperado porque a condutividade do meio aquoso é muito superior à condutividade do meio orgânico.

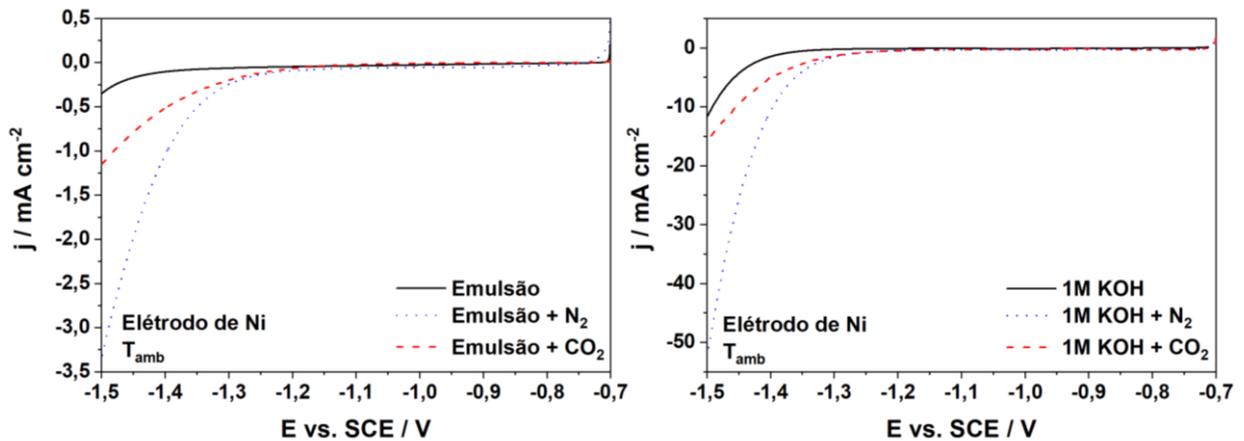


Figura 42- LSVs do níquel a T_{amb} e 1 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1 M KOH nas várias condições estudadas.

Nos LSVs efetuados é possível observar uma ligeira diferença nas curvas realizadas, atingindo-se correntes catódicas superiores nos eletrólitos com borbulhamento de N_2 , tanto na emulsão como na solução de 1 M KOH.

As curvas de Tafel obtidas a partir das voltametrias de varrimento linear da Figura 42 encontram-se na Figura 43. Os parâmetros calculados a partir das curvas de *Tafel* para o eletrodo de níquel encontram-se resumidos na Tabela 11.

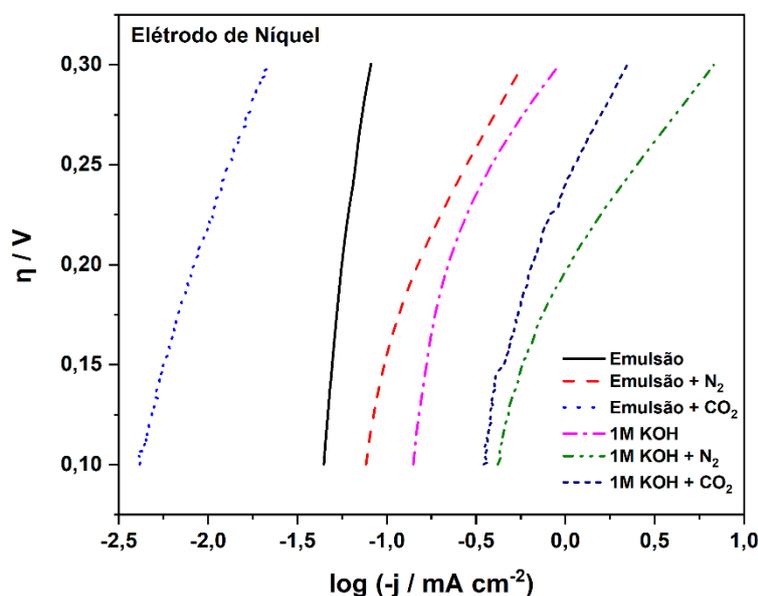


Figura 43- Curvas de Tafel do níquel obtidas através dos LSVs para todas as condições estudadas.

Tabela 11- Determinação do coeficiente de Tafel, do coeficiente de transferência de carga e a densidade de corrente de troca para o eletrodo de níquel nas várias condições estudadas nos dois eletrólitos.

	b (mV dec⁻¹)	j₀ (mA cm⁻²)	α
Emulsão	1144	0,216	0,05
Emulsão + N₂	215	0,020	0,28
Emulsão + CO₂	276	0,002	0,21
1 M KOH	273	0,038	0,25
1 M KOH + N₂	173	0,065	0,38
1 M KOH + CO₂	239	0,106	0,25

O coeficiente de *Tafel* no meio aquoso apresenta valores semelhantes entre 1 M KOH e 1M KOH + CO₂, no entanto no meio com borbulhamento de N₂ ocorre um decréscimo deste parâmetro. Na emulsão destaca-se o valor do coeficiente de *Tafel*, este valor é muito superior aos valores apresentados na emulsão + N₂ e emulsão + CO₂.

O valor de densidade de corrente apresenta-se muito reduzido em todos os meios e condições apresentadas, o que significa que a reação de evolução de hidrogénio não ocorre com facilidade utilizando o eletrodo de níquel.

Nos parâmetros obtidos é possível observar uma semelhança nos valores correspondentes ao coeficiente de transferência de carga, independentemente do meio onde está a ocorrer a reação. Existe, contudo, um decréscimo deste parâmetro na emulsão sem borbulhamento e um aumento no 1 M KOH + N₂.

Comparando os parâmetros obtidos com os reportados por A.P. Ferreira [23] para um eletrodo de níquel na mesma emulsão a 25 °C é possível concluir que todos os declives de *Tafel* obtidos experimentalmente neste trabalho para a emulsão, são superiores. O coeficiente de transferência calculado na emulsão para as 3 condições estudadas é superior ao reportado na mesma referência, exceto na emulsão sem borbulhamento. A densidade de corrente de troca na literatura tem valores ligeiramente superiores do que os calculados para os eletrólitos com borbulhamento de N₂ e CO₂, no entanto o valor deste parâmetro na emulsão é superior. O coeficiente de transferência de carga calculado neste trabalho para as três condições é ligeiramente inferior ao reportado.

Na Figura 44 e 45 é possível observar as voltametrias de varrimento linear do cobre a T_{amb} e 1 mV s⁻¹ nas várias condições estudadas.

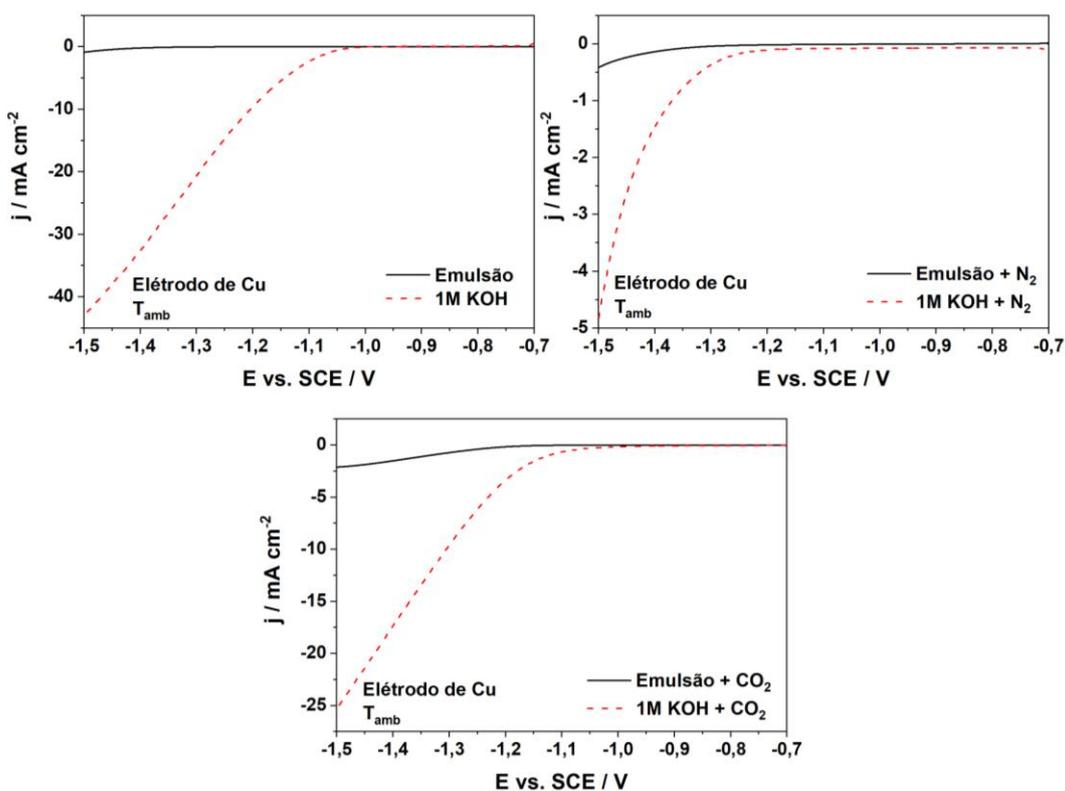


Figura 44- LSVs do cobre a T_{amb} e 1 mV s⁻¹ nas várias condições estudadas.

À semelhança do comportamento descrito nos ensaios previamente discutidos, o cobre também apresenta densidades de corrente na zona catódica muito superiores no meio aquoso (1 M KOH), comparando com o meio orgânico (emulsão), para todas as condições estudadas.

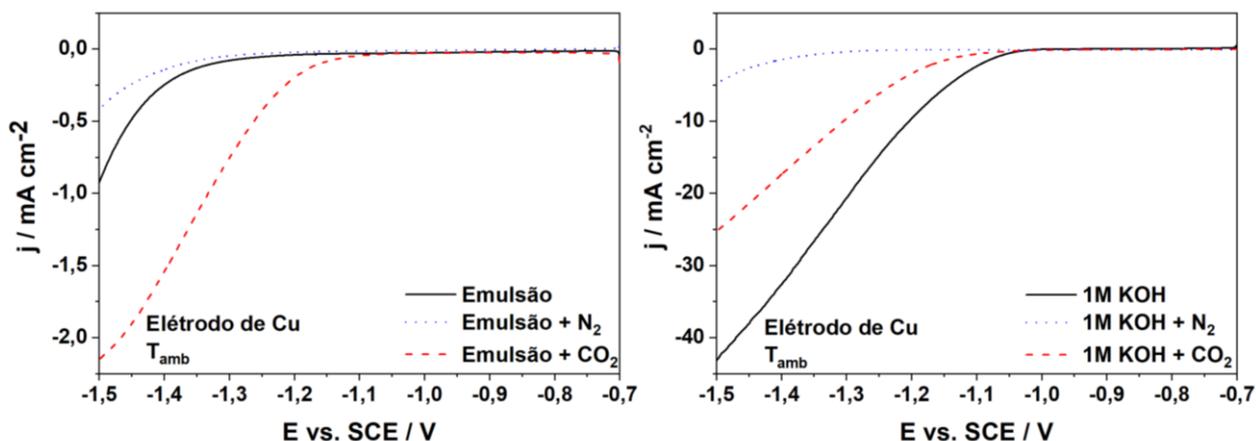


Figura 45- LSVs do cobre a T_{amb} e 1 mV s^{-1} , na emulsão e na solução 1M KOH nas várias condições estudadas.

No elétrodo de cobre é possível observar uma diferença na curva com borbulhamento de CO_2 na emulsão, esta atinge correntes catódicas mais elevadas do que nas outras condições. Na solução de 1 M KOH a curva que atinge maior densidade de corrente é a curva da solução sem borbulhamento.

As curvas de *Tafel* obtidas a partir das voltametrias de varrimento linear da figura 45 encontram-se resumidas na Figura 46. Os parâmetros calculados a partir das curvas de *Tafel* para o elétrodo de cobre encontram-se resumidos na Tabela 12.

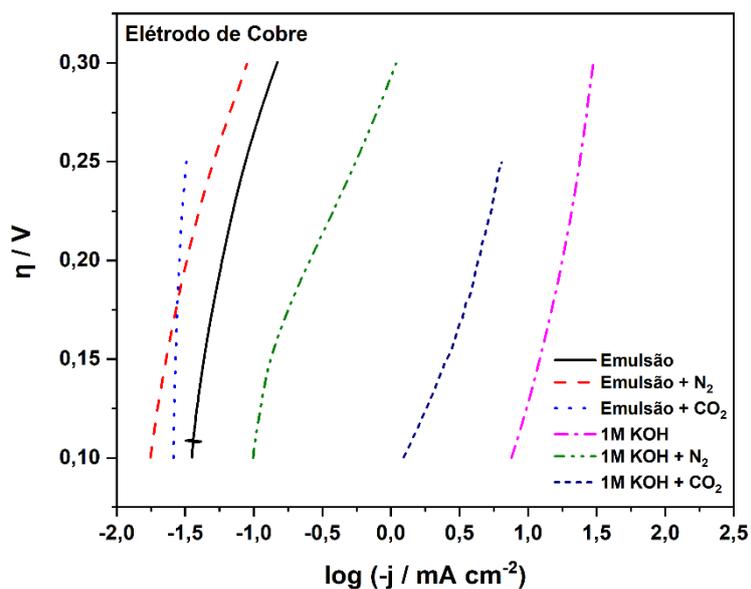


Figura 46- Curvas de Tafel do cobre obtidas através dos LSVs para todas as condições estudadas.

Tabela 12- Determinação do coeficiente de Tafel, do coeficiente de transferência de carga e a densidade de corrente de troca para o eletrodo de cobre nas várias condições estudadas nos dois eletrólitos.

	b (mV dec⁻¹)	j₀ (mA cm⁻²)	α
Emulsão	318	0,015	0,19
Emulsão + N₂	281	0,007	0,21
Emulsão + CO₂	1591	0,022	0,04
1 M KOH	335	4,254	0,18
1 M KOH + N₂	174	0,020	0,34
1 M KOH + CO₂	209	0,466	0,28

No eletrodo de cobre foi possível observar uma grande variação do coeficiente de *Tafel* entre os dois meios utilizados e também entre as condições estudadas. No meio orgânico é possível observar um grande aumento deste parâmetro quando ocorre o borbulhamento de dióxido de carbono. Da emulsão para a emulsão + N₂ é possível observar um decréscimo que pode ser devido ao desarejamento do meio.

A densidade de corrente de troca calculada é bastante reduzida em todas as condições realizadas, nos dois eletrólitos. A ocorrência destes valores de j₀ reduzidos indica a dificuldade cinética da ocorrência da HER. Contudo, o valor obtido na solução aquosa de 1 M KOH é superior aos restantes, neste meio a condutividade é elevada e existe ainda oxigênio dissolvido no meio porque não foi borbulhado qualquer outro gás.

O coeficiente de transferência de carga apresenta valores aproximadamente constantes para o eletrodo de cobre nas várias condições, no entanto ocorre uma diminuição significativa na emulsão + CO₂.

Comparando os vários eletrodos, é possível observar que os eletrodos com os coeficientes de *Tafel* mais elevados são o Ni e o Cu. O níquel atinge um valor de 1143,9 mV dec⁻¹ na emulsão sem borbulhamento e com o borbulhamento de CO₂ atinge apenas 276,0 mV dec⁻¹. O cobre apresenta o comportamento contrário, atinge um valor de 1590,7 mV dec⁻¹ na emulsão com borbulhamento de CO₂ e um valor de 317,6 mV dec⁻¹ na emulsão sem borbulhamento.

A densidade de corrente de troca calculada é na maioria dos ensaios bastante reduzida, o que indica uma dificuldade cinética na ocorrência da reação de evolução de hidrogênio. Verifica-se também que este parâmetro é mais reduzido, tanto nos meios aquosos como orgânicos, quando ocorre o borbulhamento de N₂ e CO₂ na solução. No meio com N₂ o meio foi desareado e no meio com CO₂ esta reação compete com a reação de redução do dióxido de carbono, o que torna mais difícil a ocorrência da HER comparando apenas com o eletrólito sem borbulhamento. Os valores mais elevados atingidos neste parâmetro ocorrem na solução de 1 M KOH, no eletrodo de platina com um valor de 563,11 mA cm⁻² e no eletrodo de cobre com um valor de 4,25 mA cm⁻².

O coeficiente de transferência de carga mantém-se aproximadamente constante nos diferentes eletrodos estudados.

9.2.4. Curvas de polarização

Nas curvas de polarização efetuadas estudou-se o efeito da temperatura nas correntes geradas com e sem borbulhamento de dióxido de carbono. Estudou-se dois sistemas, utilizou-se o cobre como cátodo e variou-se o material do ânodo. Na Figura 47 encontram-se as curvas de polarização do sistema Cu-Grafite e na Figura 48 as curvas de polarização do sistema Cu-Níquel.

Em todos os ensaios realizados a densidade de corrente aumenta com a temperatura. Atinge-se correntes mais elevadas sem o borbulhamento de CO_2 independentemente do material ou da temperatura à qual ocorre o ensaio. Comparando o sistema Cu-Grafite e o sistema Cu-Níquel é possível concluir que a densidade de corrente no segundo sistema é sempre superior à densidade de corrente do primeiro sistema, independentemente da temperatura da emulsão ou das condições de borbulhamento.

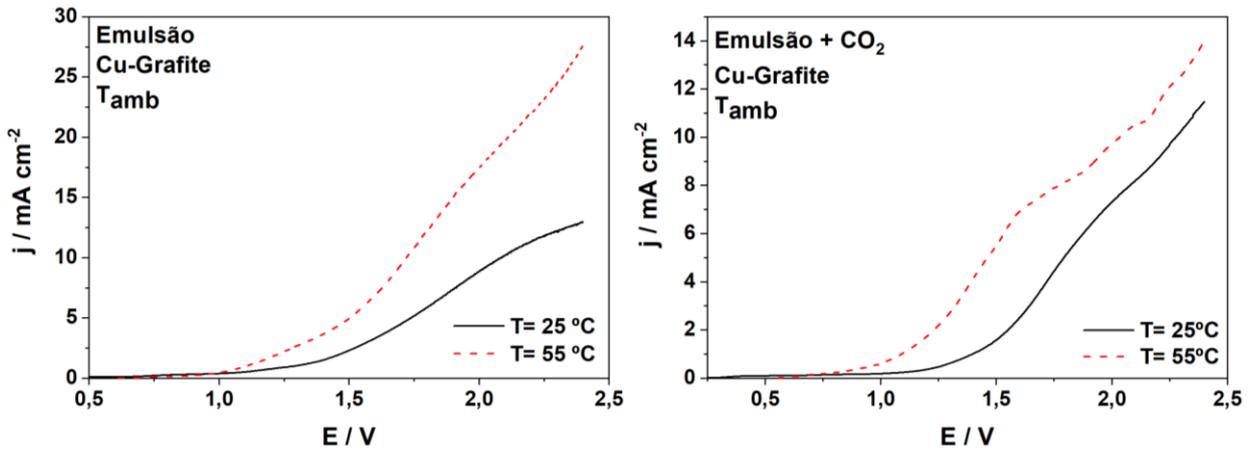


Figura 47- Curva de polarização do sistema Cu-Grafite às temperaturas de 25 °C e 55 °C, com e sem CO_2 .

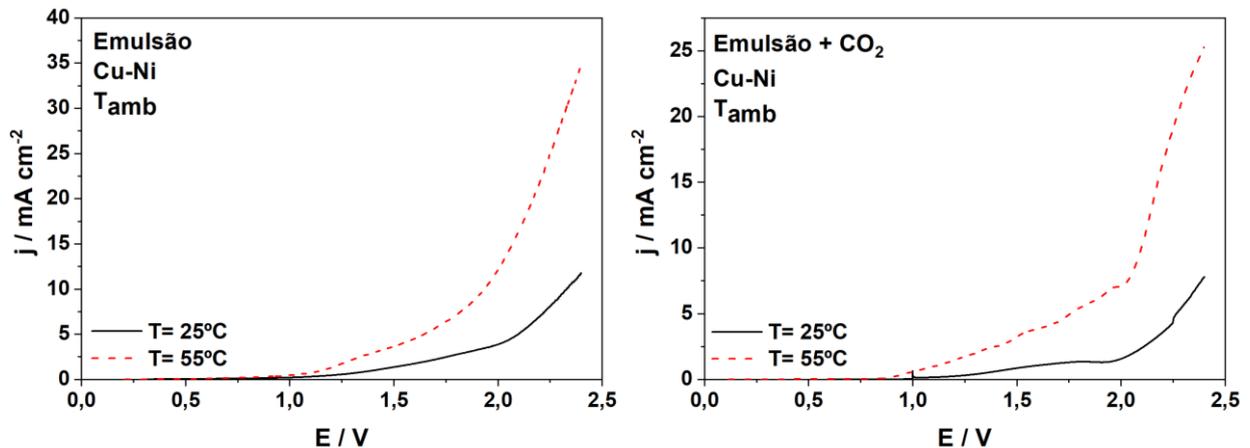


Figura 48- Curva de polarização do sistema Cu-Ni às temperaturas de 25 °C e 55 °C, com e sem CO_2 .

9.2.5. Cronoamperometria

De modo a verificar a estabilidade do elétrodo de cobre efetuaram-se ensaios de cronoamperometria a um potencial de $-0,6\text{ V vs. SCE}$, com duração de 1 hora com e sem borbulhamento de CO_2 , as curvas obtidas encontram-se nas Figuras 49 e 50.

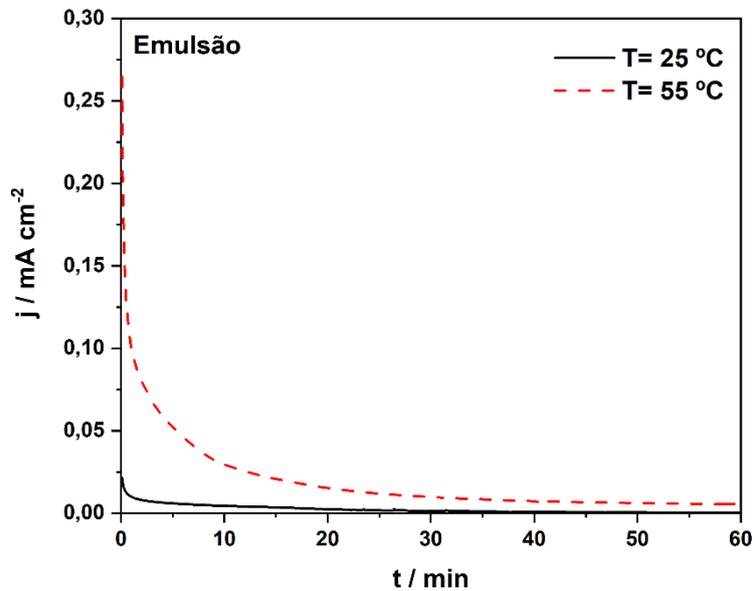


Figura 49- Cronoamperometria do cobre na emulsão às temperaturas de $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $55\text{ }^\circ\text{C}$

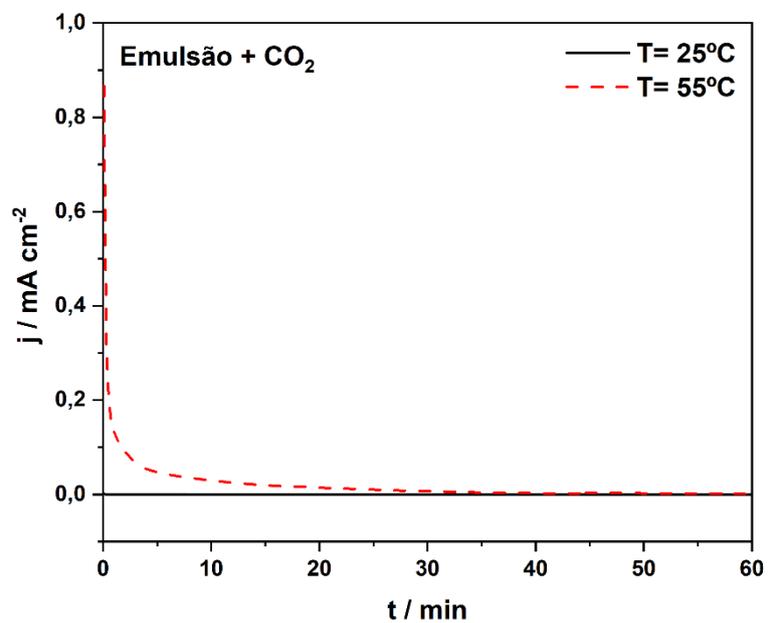


Figura 50- Cronoamperometria do cobre na emulsão às temperaturas de $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $55\text{ }^\circ\text{C}$, com borbulhamento de CO_2

Nas quatro cronoamperometrias realizadas é possível ver imediatamente um decréscimo acentuado da corrente, seguido de uma estabilização da mesma. Nas duas condições estudadas (com e sem borbulhamento de CO₂), nas curvas a 55 °C é possível observar que a densidade de corrente gerada é superior à densidade de corrente gerada a 25 °C. Nas curvas de 25 °C, nas duas condições estudadas a densidade de corrente é praticamente nula ao fim de pouco tempo. Na emulsão a 25 °C essa estabilização ocorre aproximadamente aos 10 minutos, no entanto a corrente inicial já é extremamente reduzida. Na emulsão a 25 °C com borbulhamento de CO₂ a estabilização da corrente ocorre aproximadamente aos 25 minutos. Nas curvas correspondentes à temperatura de 55 °C, a estabilização da corrente ocorre a tempos superiores. A 55 °C e sem borbulhamento de CO₂ a estabilização ocorre apenas aos 35 min com um valor de 0,006 mA cm⁻². À mesma temperatura, mas com borbulhamento de CO₂ a corrente estabiliza aos 40 minutos, a uma densidade de corrente de 0,001 mA cm⁻². Apesar da corrente a que ocorre a estabilização ser inferior nos ensaios com borbulhamento de CO₂, a densidade de corrente gerada nos minutos iniciais dos ensaios com borbulhamento de CO₂ é superior à dos ensaios sem borbulhamento. As correntes obtidas são reduzidas em todas as curvas, no entanto é sempre atingida a estabilização da corrente no ensaio de 60 min. Embora a redução do CO₂ se possa iniciar nesta zona de potenciais, estes ensaios mostram que não ocorrem processos eletroquímicos relevantes a -0.6 V vs. SCE.

9.3. Eletrólise

Depois dos estudos fundamentais efetuados efetuaram-se eletrólises com duração de 9h, a duas temperaturas: 25 °C e 55 °C, com duas condições de borbulhamento, com e sem CO₂. Utilizou-se como cátodo o eletrodo de cobre e como ânodo o eletrodo de grafite. Antes de dar início às eletrólises sem borbulhamento de CO₂, desareou-se as emulsões com N₂.

Na eletrólise a 25 °C o equipamento não detetou a produção de nenhum gás durante as 9 horas. Na eletrólise a 55 °C produziu-se um total de 160,23 mL de gás durante as 9 horas. Na Figura 51 encontra-se o gás produzido por tempo decorrido de eletrólise com borbulhamento de N₂ e uma temperatura de 55 °C.

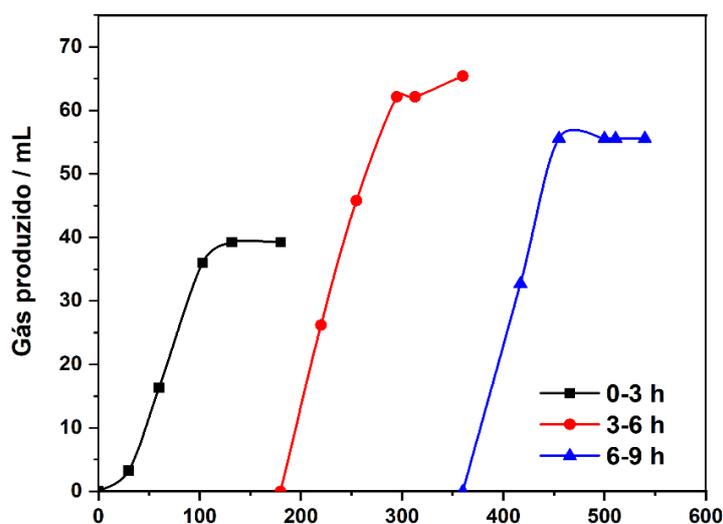


Figura 51- Gás produzido por tempo decorrido de eletrólise com borbulhamento de N₂ e T=55 °C.

A eletrólise foi dividida em 3 partes de modo a ser possível retirar-se uma amostra a cada 3 h do eletrólito. Nas três partes é visível uma produção constante de gás aproximadamente até aos primeiros 100 minutos, após isso não se verifica nenhuma produção de gás.

9.3.1. Cromatografia Gasosa

Utilizou-se o método da cromatografia gasosa para determinar quais os compostos produzidos durante as eletrólises efetuadas. Antes de qualquer utilização do equipamento, é efetuada uma calibração, utilizando os compostos puros para determinar o tempo de retenção na coluna de cromatografia. O tempo de retenção para cada composto esperado encontra-se na Tabela 13.

Tabela 13- Tempo de retenção de compostos esperados.

Composto	Tempo de retenção (min)
H ₂	~1,8 min
CO	~3,5 min
CH ₄	~8 min
CO ₂	~12,6 min
Hidrocarbonetos	Acima de 20 min

Os três cromatogramas obtidos para cada conjunto de condições estudada encontram-se na Figura 52.

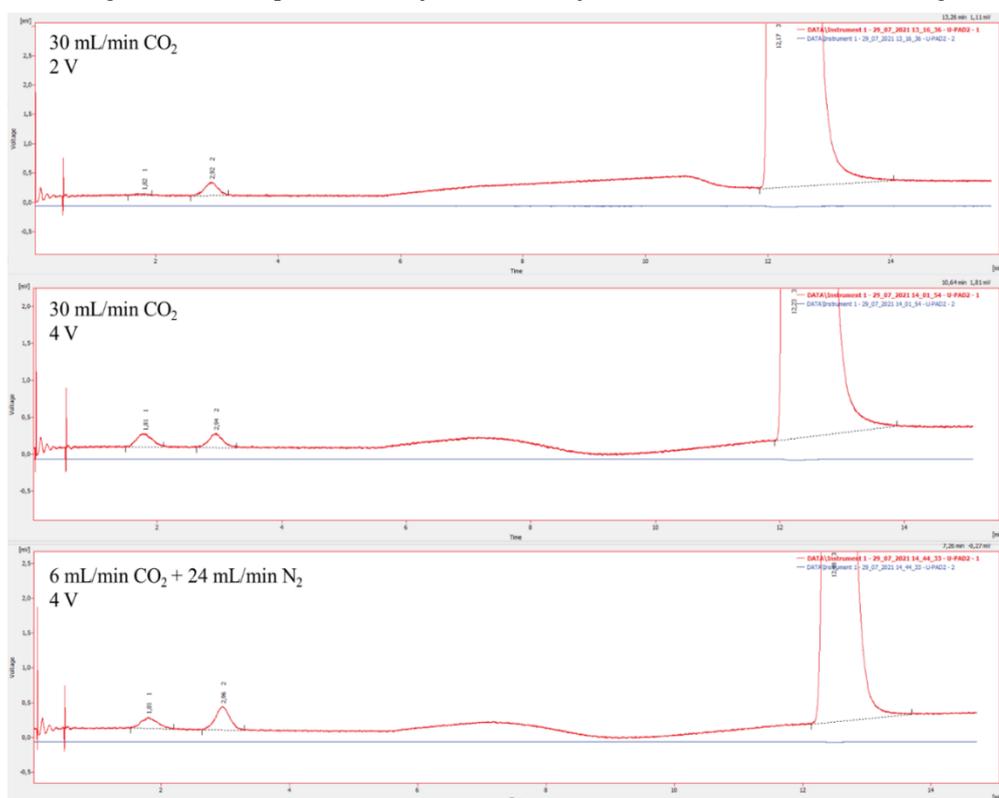


Figura 52- Cromatogramas dos ensaios efetuados e respetivas condições.

Nos 3 ensaios realizados verificou-se a existência de 3 picos semelhantes: a ~1,8 min, a ~2,9 min e aos ~12 min que correspondem aos compostos de hidrogénio, oxigénio e dióxido de carbono, respetivamente. Efetuou-se a integração dos picos observados e obteve-se a área de cada pico obtido, os resultados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14- Área dos picos obtidos no cromatograma.

Caudal de gás na célula	ΔE (V)	Área pico H ₂ (mV.s)	Área pico O ₂ (mV.s)	Área pico CO ₂ (mV.s)
30 mL/min CO ₂	2	0,38	3,51	2234
30 mL/min CO ₂	4	3,17	3,07	2063
6 mL/min CO ₂ + 24 mL/min N ₂	4	2,38	5,31	535

Observando os resultados obtidos na integração dos picos identificados, é possível verificar que a área correspondente ao pico de H₂ aumenta quase 10 vezes quando duplicada a tensão de 2 V para 4 V. Quando se efetua uma mudança no caudal de gás na célula, diminuindo o caudal de CO₂, existe uma diminuição do H₂ na amostra obtida pelo cromatograma.

O pico do oxigénio é aproximadamente constante entre o primeiro e o segundo ensaio, apesar de aumentar a tensão no sistema, o que indica que existe uma fuga no sistema e que o O₂ atmosférico está a contaminar a amostra produzida. Ao mudar o caudal do gás a área do pico aumenta o que poderá ser resultado de alguma movimentação do sistema que poderá ter aumentado ainda mais a fuga. O facto da fuga ter aumentado entre o segundo e terceiro ensaios poderá também justificar a diminuição da área do pico correspondente ao H₂ entre os mesmos ensaios, apesar da tensão continuar a mesma. Devido à elevada fugacidade do hidrogénio é possível que tenha ocorrido perda de alguma quantidade do composto. Esta fuga deve-se à utilização de tubos não apropriados para correntes gasosas que originam fugas no sistema.

O pico do dióxido de carbono no cromatograma apresenta uma área de integração muito elevada comparando com os outros compostos. A área do pico atribuído ao CO₂ do primeiro e o segundo ensaio são aproximadamente iguais, no terceiro ensaio a área do pico de CO₂ reduz como consequência da diminuição do caudal de entrada do CO₂.

Nos três ensaios realizados não foi detetado nenhum composto descrito pela literatura como produto obtido na redução eletroquímica do dióxido de carbono. É possível que a reação tenha gerado produtos na emulsão do liquefeito. A análise dessa hipótese será estudada na secção 9.4. onde serão efetuadas análises ao eletrólito após as eletrólises.

9.3.2. Eléttodos

Na figura 53 encontram-se imagens dos eléttodos de cobre utilizados antes e após as eletrólises nas várias condições.

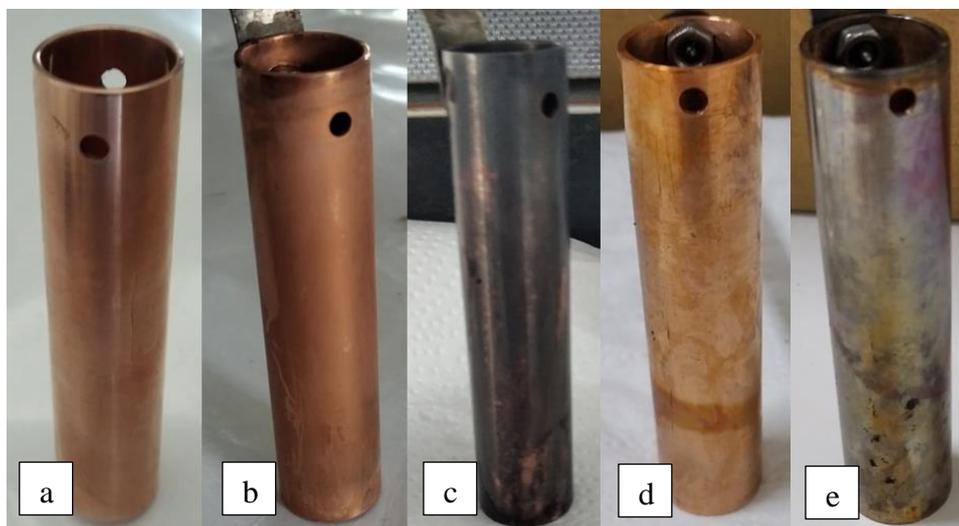


Figura 53- Eléttodo de cobre inicial (a), eléttodos de cobre após 9h de eletrólise a 25°C (b) e 55°C (c) com borbulhamento de N₂ e eléttodos de cobre após 9h de eletrólise a 25°C (d) e 55°C (e) com borbulhamento de CO₂ (da esquerda para a direita).

Nas duas eletrólises à temperatura de 25 °C não se observou alterações visíveis nos eléttodos de cobre (b e d na Figura 53), comparando com o eléttodo inicial. Após as duas eletrólises de 9h a uma temperatura de 55 °C verificou-se alterações significativas no eléttodo de cobre. Estes apresentam depósitos com uma coloração escura, como se pode verificar nos eléttodos c e e presentes na Figura 53.

Apesar de não ser visível a um nível macroscópico como no eléttodo de cobre, o eléttodo de grafite também sofreu alterações durante as 9 h de eletrólise. Na Tabela 15, pode ser observada uma variação considerável na massa do eléttodo.

Tabela 15- Variação da massa do eléttodo de grafite em cada eletrólise realizada

Gás borbulhado	Temperatura (°C)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Variação (g)
N ₂	25	110,6474	112,3750	+ 1,7276
N ₂	55	112,3750	112,180	-0,195
CO ₂	25	112,180	112,9401	+0,7601
CO ₂	55	112,9401	112,0845	-0,8916

A diminuição de massa do eléttodo de grafite poderá ser a razão dos compostos com uma coloração escura presentes no tubo de cobre. A grafite pode estar a sofrer alguma dissolução no meio orgânico e altamente básico a uma temperatura de 55 °C o que poderá originar que alguma grafite se liberte do eléttodo e deposite no tubo de cobre. O aumento do eléttodo de grafite poderá ser justificado por alguma absorção de humidade do meio no eléttodo de grafite

9.4. Análises ao eletrólito

Para estudar a possibilidade da formação de compostos provenientes da redução eletroquímica do CO₂ no liquefeito, efetuaram-se análises ao eletrólito resultante de 9 horas de eletrólises nas diversas condições estudadas. Na Tabela 16 encontra-se a variação da condutividade e do pH da solução antes e depois das eletrólises realizadas.

Tabela 16- Condutividade e pH da emulsão final após 9 h de eletrólise com condições variáveis.

Condições eletrólise	Condutividade (mS cm ⁻¹)	pH
Sem eletrólise	82,4 (T=24,9 °C)	14,06
T=25 °C com N ₂	93,6 (T=22,3 °C)	14,05
T=55 °C com N ₂	122,4 (T=22,3 °C)	14,06
T=25 °C com CO ₂	130,6 (T=22,2 °C)	13,86
T=55 °C com CO ₂	121,8 (T=24,9 °C)	14,02

Na Tabela 16 é possível observar que o pH da emulsão se mantém aproximadamente constante nas várias condições de eletrólise estudadas. A maior variação encontra-se no eletrólito resultante da eletrólise a 25 °C com borbulhamento de CO₂ e é apenas uma variação de 0,2 no valor de pH. Esta diminuição ligeira do pH pode ser devido à solubilização do dióxido de carbono no meio, que afeta as espécies carbonáceas nele dissolvidas, de acordo com as Equações 10 a 13 da secção 6.1. O mesmo não acontece na eletrólise a 55 °C porque de acordo com a literatura os eletrólitos utilizados solubilizam melhor o CO₂ a uma temperatura inferior.

A condutividade aumenta em todos os eletrólitos analisados. O aumento da condutividade pode ser justificado pela produção do hidrogénio, que diminui a concentração de água na solução, aumentando a concentração do KOH em solução e aumentando consequentemente a condutividade.

Na Figura 54 encontram-se as voltametrias cíclicas da emulsão inicial e das emulsões finais, das diferentes eletrólises realizadas.

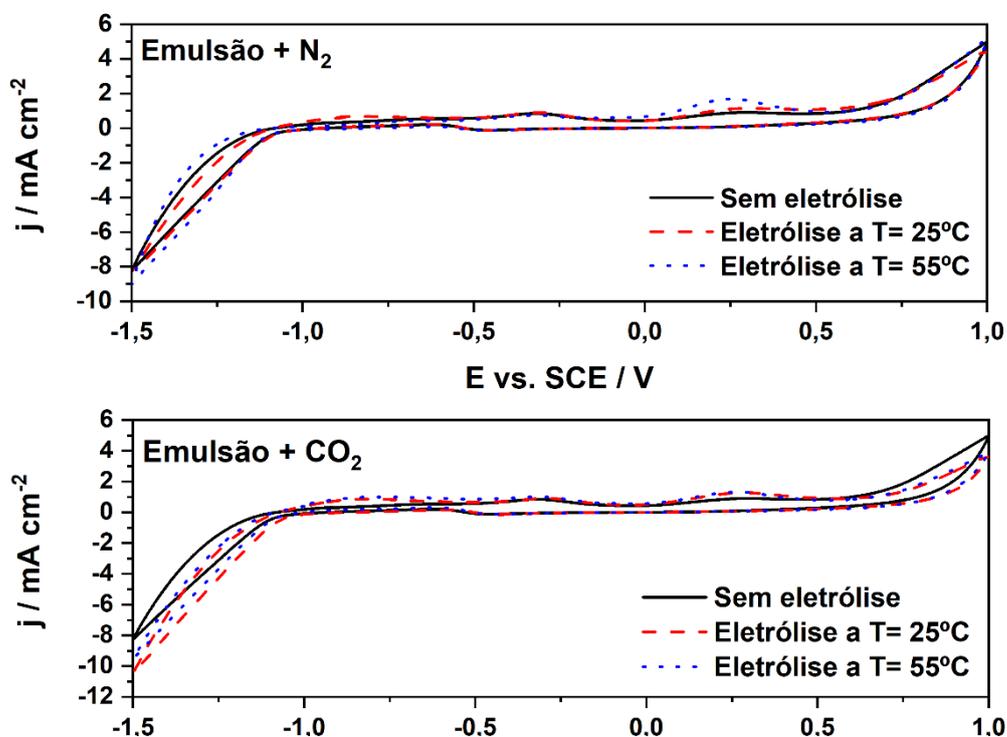


Figura 54- CVs da emulsão inicial e das emulsões finais das diferentes eletrólises realizadas.

Como é possível observar nos CVs presentes na Figura 54, as voltametrias não apresentam uma mudança significativa nas curvas, apesar das diferentes condições a que o eletrólito foi sujeito. É possível observar dois picos de oxidação a aproximadamente -0,25 V vs. SCE e -0,4 V vs. SCE. Devido à presença desses dois picos efetuaram-se voltametrias cíclicas a diferentes velocidades de varrimento para poder observar com mais detalhe os picos detetados.

Os resultados das voltametrias cíclicas a várias velocidades de varrimento da emulsão inicial e das emulsões finais das diferentes eletrólises realizadas encontram-se na Figura 55.

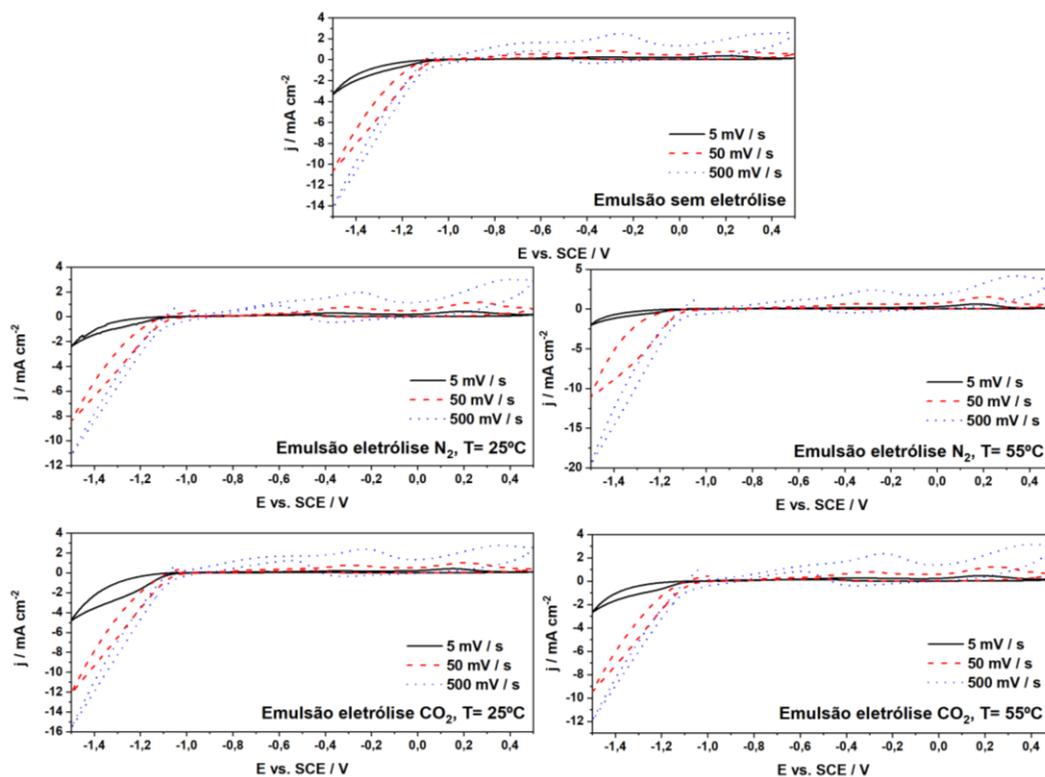


Figura 55- CVs a várias velocidades da emulsão inicial e das emulsões finais das diferentes eletrólises realizadas.

As curvas presentes na Figura 55 continuam a ser muito semelhantes entre as várias amostras estudadas, no entanto é possível observar um ligeiro desvio para a direita com o aumento da velocidade de rendimento dos picos observados o que indica a irreversibilidade da reação que ocorre.

9.4.1. FTIR

Nas eletrólises efetuadas retirou-se amostras a cada 3 horas decorridas para posteriormente analisar por FTIR. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 56, 57, 58 e 59 para a eletrólise com N₂ a 25 °C, eletrólise com N₂ a 55 °C, eletrólise com CO₂ a 25 °C e eletrólise com CO₂ a 55 °C, respetivamente.

Todos os ensaios apresentam seis picos semelhantes, ao mesmo número de onda, esses picos encontram-se resumidos na Tabela 17, assim como a ligação associada a esse pico e o composto a que são associados.

Tabela 17-Associação de picos de absorvância determinados experimentalmente com picos de absorvância da literatura [22, 57].

Número de onda / cm ⁻¹ Pico absorvância experimental	Número de onda / cm ⁻¹ Pico absorvância referência	Ligação associada	Composto
~3300	3421	Ligação O-H	Lenhina
~2900	2840	Ligação C-H	Lenhina
~1650	1682	Ligação C=O	Lenhina
~1450	1465	Deformação da ligação C-H	Lenhina
~1100	1160	Ligação C-O-C	Celulose
~850	875	Ligação Glicosídica	Hemicelulose

Em quase todos os ensaios os picos de absorvância mantêm-se inalterados, excetuando no espectro correspondente à emulsão da eletrólise com borbulhamento de CO₂ à temperatura de 25 °C, onde é possível observar uma ligeira diminuição do pico de absorvância associado à ligação C-H aproximadamente a 2900 cm⁻¹, um ligeiro aumento da ligação a aproximadamente 1450 cm⁻¹ que corresponde à deformação da ligação C-H e o desaparecimento do ombro da ligação correspondente à ligação C=O a aproximadamente 1650 cm⁻¹.

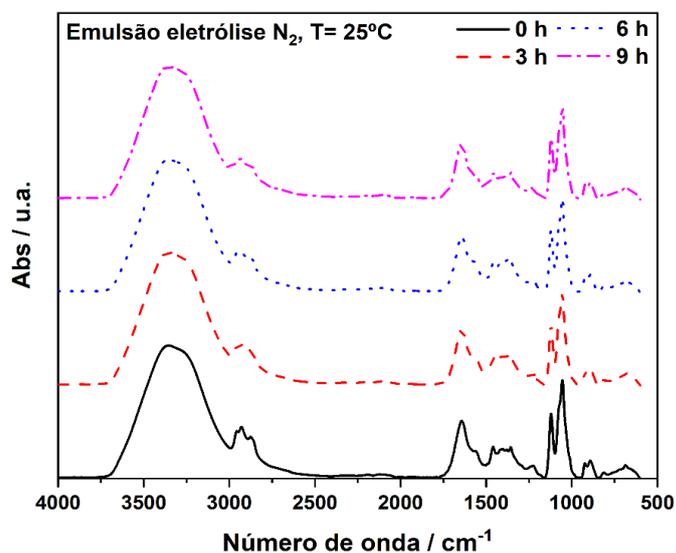


Figura 56- FTIR da emulsão após 9 h de eletrólise com borbulhamento de N₂ à temperatura de 25 °C.

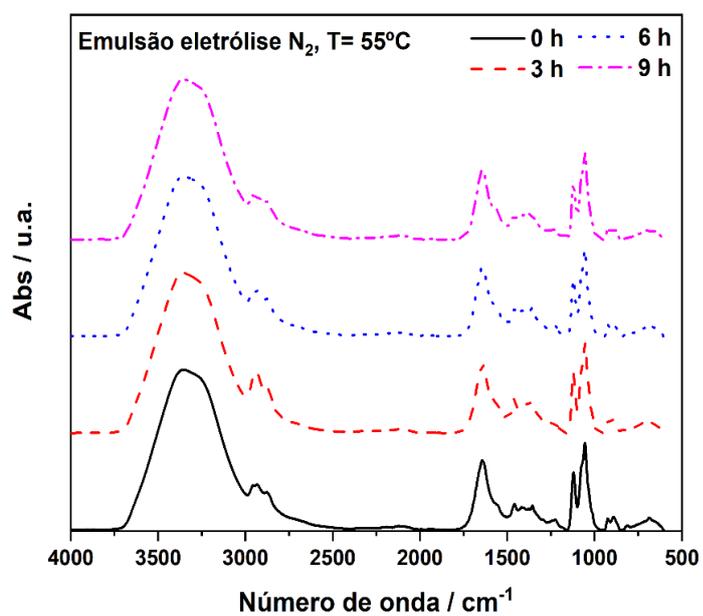


Figura 57- FTIR da emulsão após 9h de eletrólise com borbulhamento de N₂ à temperatura de 55 °C.

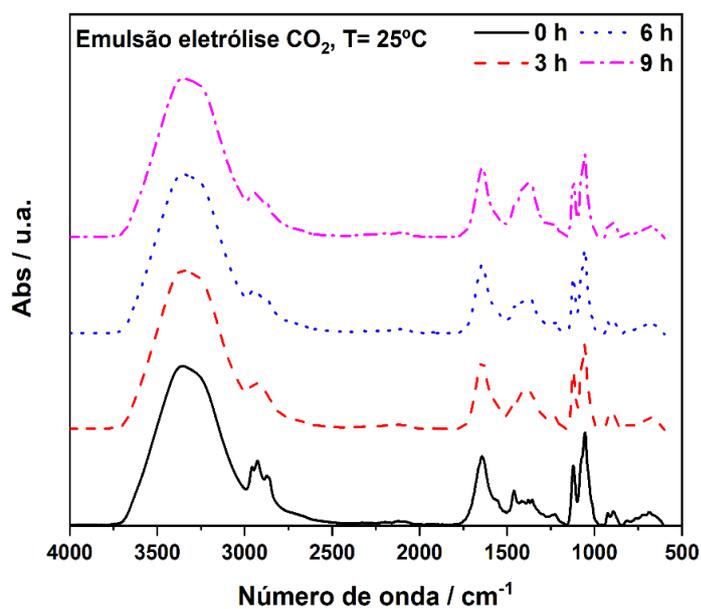


Figura 58- FTIR da emulsão após 9h de eletrólise com borbulhamento de CO₂ à temperatura de 25 °C.

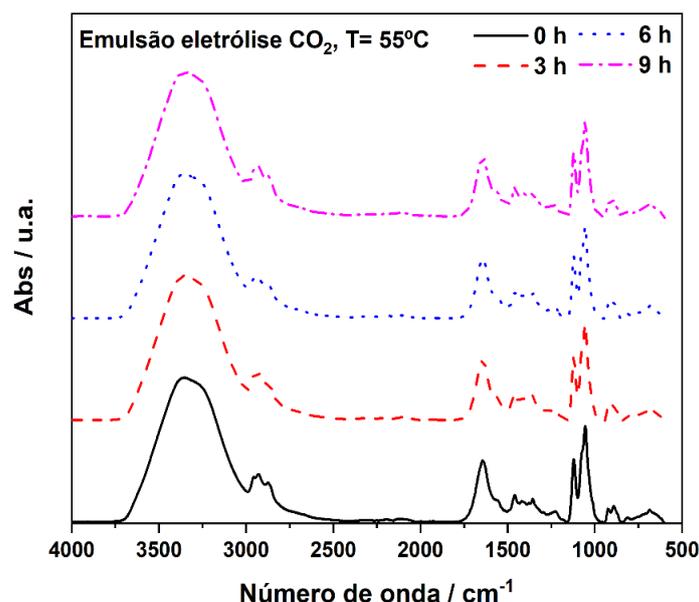


Figura 59- FTIR da emulsão após 9h de eletrólise com borbulhamento de CO₂ à temperatura de 55 °C.

9.4.2. Teor de humidade

Os resultados do teor de humidade da emulsão após 9 h de eletrólise com condições variáveis encontram-se resumidos na Tabela 18.

Tabela 18- Percentagem de humidade da emulsão após 9h de eletrólise com condições variáveis.

Condições eletrólise	% humidade (m/m)
Sem eletrólise	77,46
T=25 °C com N ₂	72,19
T=55 °C com N ₂	76,48
T=25 °C com CO ₂	83,74
T=55 °C com CO ₂	71,82

Nas várias condições de eletrólise realizadas estudou-se não só o efeito da temperatura, mas também o efeito do borbulhamento de dois gases, N₂ e CO₂. Comparando as eletrólises a diferentes temperaturas com o borbulhamento de N₂ não é possível observar uma diferença significativa entre os valores obtidos antes e após as eletrólises de 9 h, tendo em consideração que a emulsão é efetuada com um liquefeito industrial de composição variável. No entanto comparando os valores de teor de humidade das amostras com borbulhamento de CO₂ é possível observar um aumento no ensaio à temperatura de 25 °C , onde se verificou um aumento no teor de humidade.

Este aumento pode decorrer da oxidação de algumas ligações ou ocorrência de reações de despolimerização de algumas moléculas presentes no eletrólito. Estas reações podem gerar como subproduto moléculas de água, o que contribui para o aumento de teor de humidade do eletrólito.

10. Conclusões

Nos estudos fundamentais realizados procurou-se perceber quais os melhores materiais para serem usados como elétrodos, tanto no cátodo como no ânodo para realizar eletrólises com o objetivo de realizar a redução eletroquímica do CO₂ em simultâneo com a oxidação da matéria orgânica presente numa emulsão 50:50 (vol.) de liquefeito industrial com solução 2 M KOH.

Nos estudos iniciais de voltametrias cíclicas realizados o objetivo foi perceber quais os processos que poderiam ocorrer, assim como as gamas de potencial ao qual poderiam ocorrer. Em nenhum dos ensaios com borbulhamento de dióxido de carbono foi observado um pico de redução característico da redução do CO₂. Foi possível observar que as correntes geradas na solução de 1 M KOH foram superiores às correntes geradas na emulsão de liquefeito em todos os ensaios realizados, o que é concordante com a literatura [38]. Apenas nos CVs da platina é possível observar as correntes características da HER. Nos elétrodos de platina, níquel e grafite foi possível observar as correntes características da reação de evolução do oxigénio nos ensaios com 1 M KOH. Na platina e na grafite é possível observar que essas correntes não se verificam quando se utiliza a emulsão como eletrólito, o que pode significar que em vez de ocorrer a reação de OER pode ocorrer a oxidação da matéria carbonácea presente na emulsão de liquefeito.

Nas voltametrias lineares efetuadas, o cobre e a platina apresentavam valores semelhantes dos parâmetros de *Tafel* e semelhantes aos valores reportados por *A.P. Ferreira* [16] nos estudos eletroquímicos em emulsão de liquefeito industrial. Apesar da platina apresentar valores de densidade de correntes mais elevados escolheu-se o cobre para utilizar como ânodo devido aos resultados reportados na literatura de maior produção de hidrocarbonetos com este elétrodo.

Apesar das correntes geradas pelo sistema Cu-Grafite serem inferiores à do sistema Cu-Níquel nas curvas de polarização realizadas, concluiu-se que o melhor material a ser utilizado como ânodo para as eletrólises realizadas seria a grafite. Este material não mostra mudanças nos CVs nas várias condições estudadas e consegue funcionar como ânodo não produzindo oxigénio, utilizando como eletrólito a emulsão de liquefeito.

Nas eletrólises realizadas sem borbulhamento de dióxido de carbono, registou-se apenas produção de gás à temperatura de 55 °C. Apesar de não ter sido analisado esse caudal de gás de saída, é possível concluir que o gás produzido tenha sido hidrogénio puro, isto porque nas análises de cromatografia gasosa, mesmo reduzindo o caudal de dióxido de carbono a produção de hidrogénio não era afetada. O que quer dizer que a produção de hidrogénio ocorre sem o borbulhamento de CO₂ e que o gás produzido nas eletrólises sem borbulhamento de CO₂ seria hidrogénio puro.

Ao analisar o eletrólito não foi possível observar uma diferença distinta nos resultados nos métodos de análise realizados, excetuando na condutividade, em todas as eletrólises realizadas. No entanto na eletrólise com borbulhamento de CO₂ a 25 °C foi possível observar uma mudança no espetro de FTIR depois da eletrólise, particularmente uma diminuição do pico associado às ligações C-H, um ligeiro aumento do pico que corresponde à deformação da ligação C-H e o desaparecimento do ombro da ligação correspondente à ligação C=O. Estes resultados obtidos por FTIR são concordantes com os resultados obtidos nos ensaios

de teor de humidade da amostra. A mesma amostra é a única que aumenta a percentagem de humidade após a eletrólise, o que indica a oxidação de algumas ligações ou ocorrência de reações de despolimerização durante a eletrólise, que aumentam o teor de humidade da emulsão.

Através das análises efetuadas não é possível concluir que tenha ocorrido a produção de compostos através da redução eletroquímica do CO₂, no entanto é possível concluir que ocorreu o electrocracking do liquefeito na eletrólise a 25 °C com borbulhamento de CO₂.

Apesar de não ter sido observada a redução eletroquímica nas eletrólises efetuadas, o sistema estudado pode ser utilizado para a produção de hidrogénio sem o borbulhamento de CO₂. O facto do gás gerado ser apenas hidrogénio puro permite a utilização de uma célula eletroquímica muito mais simples, sem membranas ou separadores. A não utilização destas peças de equipamento no processo diminui os custos da produção porque estas peças além de apresentarem um custo elevado, também precisam de ser substituídas com regularidade.

11. Trabalhos Futuros

A redução eletroquímica do CO_2 é um processo com inúmeras variáveis que carece de estudos acrescidos que poderão ser feitos no seguimento desta tese.

Na primeira vertente poderão ser estudados materiais mais complexos, como ligas ou materiais *MOF* que tenham uma área de superfície muito superior à dos elétrodos utilizados neste trabalho e com uma maior seletividade para os compostos produzidos na redução do dióxido de carbono.

Na linha de seguimento deste trabalho seria pertinente analisar por cromatografia gasosa não só os gases produzidos na eletrólise a $55\text{ }^\circ\text{C}$ com borbulhamento de CO_2 mas também os gases da eletrólise à mesma temperatura mas sem borbulhamento de CO_2 . Analisar também os possíveis produtos que se formem no eletrólito com um meio de análise mais detalhado, antes e depois das eletrólises realizadas.

De modo a verificar a viabilidade da célula utilizada seria necessário analisar os depósitos de coloração escura no tubo de cobre e estudar a estabilidade do elétrodo de grafite na eletrólise, visto que este sofre uma variação de massa significativa.

12. Referências Bibliográficas

- [1] D. H.-J. Leimkühler, *Managing CO₂ Emissions in the Chemical Industry*, Alemanha: Wiley-VCH Verlag & Co., 2010.
- [2] T. Blasing, “Recent Greenhouse Gas Concentrations,” US Department of Energy, Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC), 3- 2016. [Online]. Available: https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/pns/current_ghg. [Acedido em 8- 2021].
- [3] H. Ritchie e M. Roser, “CO₂ and Greenhouse Gas Emissions,” *Our World In Data*, Oxford Martin School, University of Oxford, 2020. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>. [Acedido em 8- 2021].
- [4] “What is the United Nations Framework Convention on Climate Change?,” United Nations-Climate Change, [Online]. Available: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-convention/what-is-the-united-nations-framework-convention-on-climate-change>. [Acedido em Outubro 2021].
- [5] A. Savaresi, “The Paris Agreement: a new beginning?,” *Journal of Energy & Natural Resources Law*, vol. 34, nº 1, pp. 16-26, 2016.
- [6] “The Paris Agreement,” United Nations-Climate Change, [Online]. Available: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>. [Acedido em Outubro 2021].
- [7] “A new energy economy is emerging – but much too slowly to reach net zero emissions by 2050,” Newsletter of the International Energy Agency, [Online]. Available: <https://sg-mktg.com/MTYzNDA5ODEwNnxLTmVXYWZwejBHZ3ZraDBWdU9Ja3gyWC1rTGpZU3V4LUFmbWFOZzY0N3IwOFg0cF83R000SVFuTDBXV2J2LWxiRkttX1Z0RGpqrFppOXBLbzh3R21jejJzWV9GaC1qVm9OZzcwZjg0NHRFSVZBVmhVdXBUS1ZrY3dRWUF3S0EzQVhMVUpWcE9YbXM5RVFBbXc1VzVheFNnNjdLRnAwZm9zZHIZQWZ>. [Acedido em Outubro 2021].
- [8] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov e W. I. F. David, “Hydrogen energy,” *Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences*, vol. 365, p. 1043–1056, 2007.
- [9] “Estratégia do Hidrogénio para uma Europa com Impacto Neutro no Clima,” *Comissão Europeia- Comunicação da comissão ao parlamento europeu, ao conselho, ao comité económico e social europeu e ao comité das regiões*, 7 Agosto 2020.
- [10] “New hydrogen economy- Hope or Hype?,” World Energy Council, [Online]. Available: <https://www.worldenergy.org/assets/downloads/WEInsights-Brief-New-Hydrogen-economy-Hype-or-Hope-ExecSum.pdf>. [Acedido em Outubro 2021].

- [11] A. G. Olabi, A. Saleh Bahri, A. A. Abdelghafar, A. Baroutaji, E. T. Sayed, A. H. Alami, H. Rezk e M. A. Abdelkareem, "Large-scale hydrogen production and storage technologies: Current status and future directions," *International journal of hydrogen energy*, vol. 46, n° 45, pp. 23498-23528, 2021.
- [12] C. Acar e I. Dincer, "Review and evaluation of hydrogen production options for better environment," *Journal of Cleaner Production*, n° 218, pp. 835-849, 2019.
- [13] "Hydrogen use in EU decarbonisation scenarios," European Commission-The European Commission's science and knowledge service, [Online]. Available: https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/final_insights_into_hydrogen_use_public_version.pdf. [Acedido em Outubro 2021].
- [14] Energy Technology perspectives 2020, International energy agency, 2021.
- [15] "Portugal subscreve «Iniciativa Hidrogénio» para descarbonizar economia," República Portuguesa, [Online]. Available: <https://www.portugal.gov.pt/pt/gc21/comunicacao/noticia?i=portugal-subscreve-iniciativa-hidrogenio-para-descarbonizar-economia>. [Acedido em Outubro 2021].
- [16] "Quais são as vantagens do hidrogénio verde para a Europa?," Parlamento europeu, [Online]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/news/pt/headlines/society/20210512STO04004/quais-sao-as-vantagens-do-hidrogenio-verde-para-a-europa>. [Acedido em Outubro 2021].
- [17] B. Silva, "EDP, Galp, Martifer, REN e dinamarquesa Vestas avançam em mega-consórcio para o hidrogénio verde em Sines," Capital Verde, [Online]. Available: <https://eco.sapo.pt/2020/07/27/galp-edp-martifer-ren-e-vestas-estudam-criacao-de-cluster-de-hidrogenio-verde-em-sines/>. [Acedido em Outubro 2021].
- [18] H. Ritchie e M. Roser, "Renewable Energy," Our World In Data, Oxford Martin School, University of Oxford, 2020. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/renewable-energy#biofuel-production>.
- [19] D. M. Alonso, J. Q. Bond e J. A. Dumesic, "Catalytic conversion of biomass to biofuels," *Green Chemistry*, n° 12, p. 1493–1513, 2010.
- [20] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett e T. Welton, "Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids," *Green Chemistry*, vol. 15, n° 3, pp. 550-583, 2012.
- [21] H. C. Ong, W.-H. Chen, A. Farooq, Y. Y. Gan, K. T. Lee e A. Ashokkumar, "Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 113, 2019.

- [22] I. S. S. Fernandes, *ALFAGREEN – Caracterização do Biocombustível produzido por Liquefação da Biomassa (Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química)*, Instituto Superior Técnico, 2018.
- [23] A. P. Ferreira, *Desenvolvimento de um processo de eletrocracking de biomassa liquefeita - Aplicação à biorefinaria (Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química)*, Instituto Superior Técnico, 2020.
- [24] P. C. Hewlett e M. Liska, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Butterworth-Heinemann, 2019.
- [25] Secil, “Relatório de Sustentabilidade,” 2017.
- [26] Secil, “Processo de Fabrico de Cimento,” 2016.
- [27] Secil, “Declaração Ambiental Secil-Outão,” 2017.
- [28] Â. Nunes, J. Salva, A. Guilherme, B. Mina, J. Bordado, J. N. Correia, R. Lopes e M. Mateus, “Processo e instalação de conversão de materiais Lignocelulósicos em biocombustível líquido”. Patente PT108816, Julho 2015.
- [29] Â. Nunes, J. Bordado, J. N. Correia, M. Mateus, F. Oliveira e R. Lopes, “Processo termoquímico catalítico e contínuo de produção de derivados valorizáveis a partir de materiais orgânicos”. Patente EP18398010, 15 Novembro 2018.
- [30] A. J. Bard, G. Inzelt e F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*, Springer, 2012.
- [31] C. M. A. Brett e A. M. O. Brett, *Electrochemistry-Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, 1994.
- [32] G. Inzelt, A. Lewenstam e F. Scholz, *Handbook of Reference Electrodes*, Springer, 2013.
- [33] D. A. C. Brownson e C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer, 2014.
- [34] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical methods- Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [35] R. C. P. Oliveira, *Valorização energética de efluentes da indústria papelreira-Estudos fundamentais de electrólise de licor negro (Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química)*, Instituto Superior Técnico, 2015.
- [36] S. Nitopi, E. Bertheussen, S. B. Scott, X. Liu, A. K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. E. L. Stephens, K. Chan, C. H. J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo e I. Chorkendorff, “Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte,” *Chemical reviews*, vol. 119, pp. 7610-7672, 2019.

- [37] H.-R. M. Jhong, S. Ma e P. J. Kenis, “Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities,” *Current Opinion in Chemical Engineering*, n° 2, p. 191–199, 2013.
- [38] M. König, J. Vaes, E. Klemm e D. Pant, “Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO₂,” *iScience*, vol. 19, pp. 135-160, 2019.
- [39] Á. Vass, B. Endr}odi e C. Janáky, “Coupling electrochemical carbon dioxide conversion with value-added anode processes: An emerging paradigm,” *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 25, n° 100621, 2021.
- [40] N. P. Martínez, M. Isaacs e K. K. Nanda, “Paired Electrolysis for Simultaneous Generation of Synthetic Fuels and Chemicals,” *New Journal of Chemistry*, vol. 44, n° 15, pp. 5617-563, 2020.
- [41] T. Saeki, K. Hashimoto e A. Fuji, “Electrochemical Reduction of CO₂ with High Current Density in a CO₂-Methanol Medium,” *J. Phys. Chem*, vol. 99, pp. 8440-8446, 1995.
- [42] S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno e A. Saji, “Electrochemical reduction of CO₂ on Au in KOH + methanol at low temperature,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n° 441, pp. 215-220, 1998.
- [43] S. Kaneco, K. Iiba, N.-h. Hiei, T. Mizuno e T. Suzuki, “Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene with high Faradaic efficiency at a Cu electrode in CsOH/methanol,” *Electrochimica Acta*, vol. 44, p. 4701–4706, 1999.
- [44] S. Kaneco, K. Iiba, S.-k. Suzuki, K. Ohta e T. Mizuno, “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Hydrocarbons with High Faradaic Efficiency in LiOH/Methanol,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 7456-7460, 1999.
- [45] D.-H. Wang, K. M. Engle e B.-F. Shi, “Electrocatalytic CO₂ Conversion to Oxalate by a Copper Complex,” *SCIENCE*, vol. 327, pp. 313-315, 2010.
- [46] W. Lv, R. Zhang, P. Gao e C. Gong, “Electrochemical reduction of carbon dioxide with lead cathode and zinc anode in dry acetonitrile solution,” *J. Solid State Electrochem*, vol. 17, p. 2789–2794, 2013.
- [47] Q. Zhu, J. Ma, X. Kang, X. Sun, J. Hu, G. Yang e B. Han, “Electrochemical reduction of CO₂ to CO using graphene oxide/carbon nanotube electrode in ionic liquid/acetonitrile system,” *Science China*, vol. 59, n° 5, p. 551–556, 2016.
- [48] F.-x. Shena, J. Shia, T.-y. Chena, F. Shib, Q.-y. Lia, J.-z. Zhena, Y.-f. Li, Y.-n. Daia, B. Yanga e T. Qua, “Electrochemical reduction of CO₂ to CO over Zn in propylene carbonate/tetrabutylammonium perchlorate,” *Journal of Power Sources*, vol. 378, pp. 555-561, 2018.

- [49] H. Zhong, K. Fujii, Y. Nakano e F. Jin, “Effect of CO₂ Bubbling into Aqueous Solutions Used for Electrochemical Reduction of CO₂ for Energy Conversion and Storage,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 1, n° 119, pp. 55-61, 2014.
- [50] T. Hatsukade, *Investigating the effects of chemical composition and surface structure of catalysts on the electrochemical reduction of carbon dioxide (A dissertation submitted to the department of chemical engineering and the committee on graduate studies)*, Stanford University, 2016.
- [51] R. A. Tufa, D. Chanda, M. Ma, D. Aili, T. B. Demissie, J. Vaes, Q. Li, S. Liu e D. Pant, “Towards highly efficient electrochemical CO₂ reduction: Cell designs, membranes and electrocatalysts,” *Applied Energy*, vol. 277, 2020.
- [52] D. M. Weekes, D. A. Salvatore, A. Reyes, A. Huang e C. P. Berlinguette, “Electrolytic CO₂ Reduction in a Flow Cell,” *Accounts of chemical research*, vol. 51, pp. 910-918, 2018.
- [53] T. A. R. Silva, *Electrochemical Conversion of Liquefied Forest Biomass (Thesis to obtain the Master of Science Degree in Chemical Engineering)*, Instituto Superior Técnico, 2018.
- [54] L. Guerra, K. Moura, J. Rodrigues, J. Gomes, J. Puna, J. Bordado e T. Santos, “Synthesis gas production from water electrolysis, using the Electrocracking concept,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, n° 1, pp. 604-609, 2017.
- [55] D. A. Skoog, F. J. Holler e S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [56] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, 2011.
- [57] F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell e D. Wang, “Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review,” *Applied Energy*, n° 104, p. 801–809, 2013.
- [58] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram e T. F. Jaramillo, “New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces,” *Energy & Environmental Science*, n° 5, p. 7050–7059, 2012.
- [59] S. Bewick, R. Parsons, T. Forsythe, S. Robinson e J. Dupon, “Standard Hydrogen Electrode,” LibreTexts, [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_\(CK-12\)/23%3A_Electrochemistry/23.05%3A_Standard_Hydrogen_Electrode](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_(CK-12)/23%3A_Electrochemistry/23.05%3A_Standard_Hydrogen_Electrode). [Acedido em 2 Junho 2021].
- [60] J. Lee, “Electrochemical Sensing of Oxygen Gas in Ionic Liquids on Screen Printed Electrodes- Research Gate,” [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/figure/A-comparison-of-cyclic>

voltammetric-wave-shapes-for-reversible-quasireversible-and_fig2_301647753. [Acedido em Setembro 2021].

[61] F. C. Macazo, “Merck-Electrochemistry on the Bench and in the Field,” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/wet-chemical-analysis/electrochemistry-on-the-bench-and-in-the-field>. [Acedido em Setembro 2021].

[62] “What is the Process of Electrolysis,” [Online]. Available: <https://www.aplustopper.com/process-electrolysis/>. [Acedido em Setembro 2021].

[63] R. G. Compton, E. Kätelhön, K. R. Ward e E. Laborda, “Introduction,” em *Understanding voltammetry: simulation of electrode processes*, World Scientific, 2014, pp. 1-24.

Anexos

Anexo A

Para aplicar a equação de Tafel foi necessário efetuar uma regressão linear das retas de *Tafel*, os parâmetros obtidos para cada elétrodo encontram-se da Tabela A1 à Tabela A3.

Tabela A1- Parâmetros obtidos na regressão linear do gráfico η vs. $\log(-j)$ para o elétrodo de platina.

	a	b	R²
Emulsão	0,312	317	0,98
Emulsão + N₂	0,371	235,1	0,99
Emulsão + CO₂	0,262	213,5	0,99
1M KOH	-0,922	335,2	0,98
1M KOH + N₂	-0,337	422,1	0,97
1M KOH + CO₂	0,082	332,3	0,99

Tabela A2- Parâmetros obtidos na regressão linear do gráfico η vs $\log(-j)$ para o elétrodo de níquel.

	a	b	R²
Emulsão	0,761	1144	0,99
Emulsão + N₂	0,366	215	0,97
Emulsão + CO₂	0,768	276	0,99
1M KOH	0,338	273	0,92
1M KOH + N₂	0,185	154	0,97
1M KOH + CO₂	0,233	0,239	0,97

Tabela A3- Parâmetros obtidos na regressão linear do gráfico η vs $\log(-j)$ para o elétrodo de cobre.

	a	b	R²
Emulsão	0,582	317,6	0,98
Emulsão + N₂	0,609	280,5	0,98
Emulsão + CO₂	0,262	213,5	0,99
1M KOH	-0,211	335,2	0,98
1M KOH + N₂	0,296	173,7	0,99
1M KOH + CO₂	0,069	209,1	0,98

Anexo B



Figura B1- Resultados do teor de humidade da emulsão antes da eletrólise.

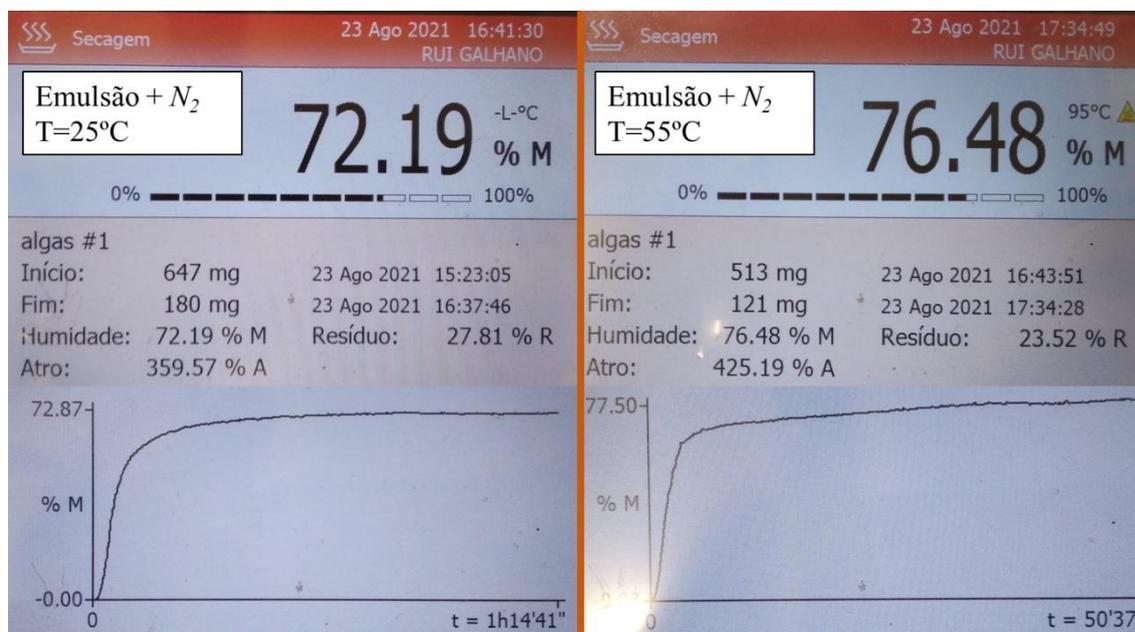


Figura B2- Resultados do teor de humidade do eletrólito após 9h de eletrólise a 25 e 55°C com borbulhamento de N₂.

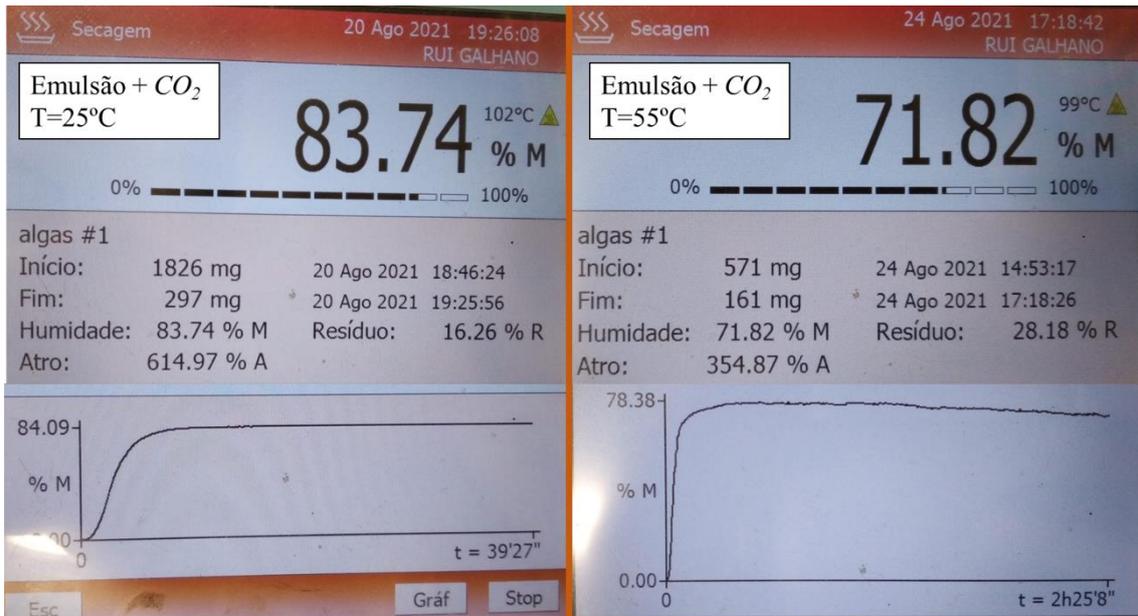


Figura B3- Resultados do teor de humidade do eletrólito após 9h de eletrólise a 25 e 55°C com borbulhamento de CO₂.