

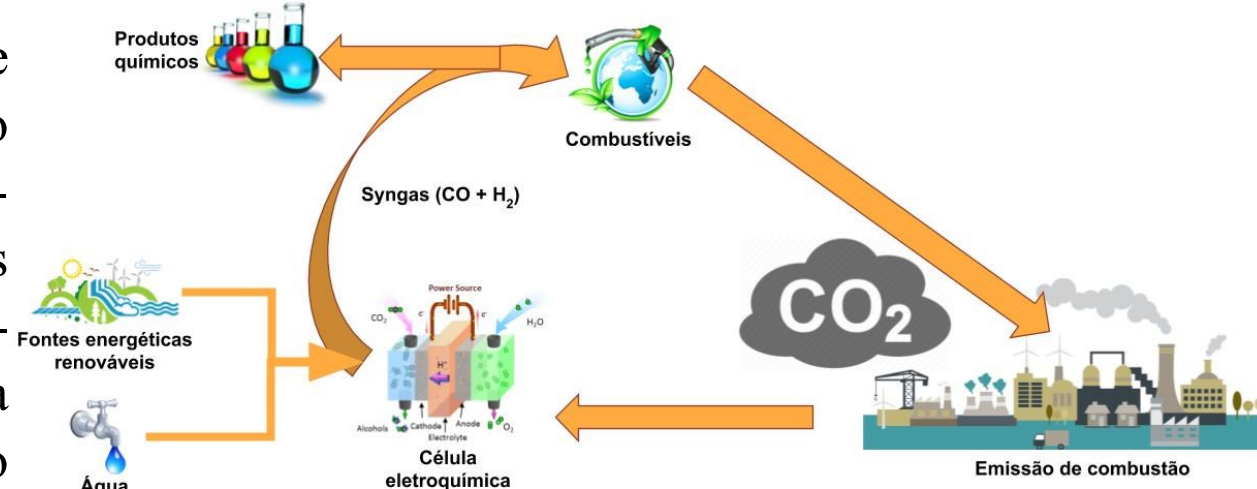
Produção de Syngas e modulação da proporção de CO e H₂ através de misturas com características tamponantes de dimetilsulfóxido água e líquido iônico.

Luciane Machado RUTZEN; Jairton DUPONT

Introdução

A crescente emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, oriunda da matriz energética mundial, ainda muito dependente da utilização de combustíveis fósseis, tem impulsionado cada vez mais o interesse no armazenamento e na conversão deste gás, visando a diminuição dos efeitos causados pelo seu acúmulo na atmosfera.

Neste âmbito, o processo de redução eletroquímica do CO₂, vem sendo foco de diversos trabalhos relacionados a CO₂. Possibilitando a diminuição desta elevada energia de ativação sem a utilização de temperatura, pressão ou sistemas complexos.



Metodologia

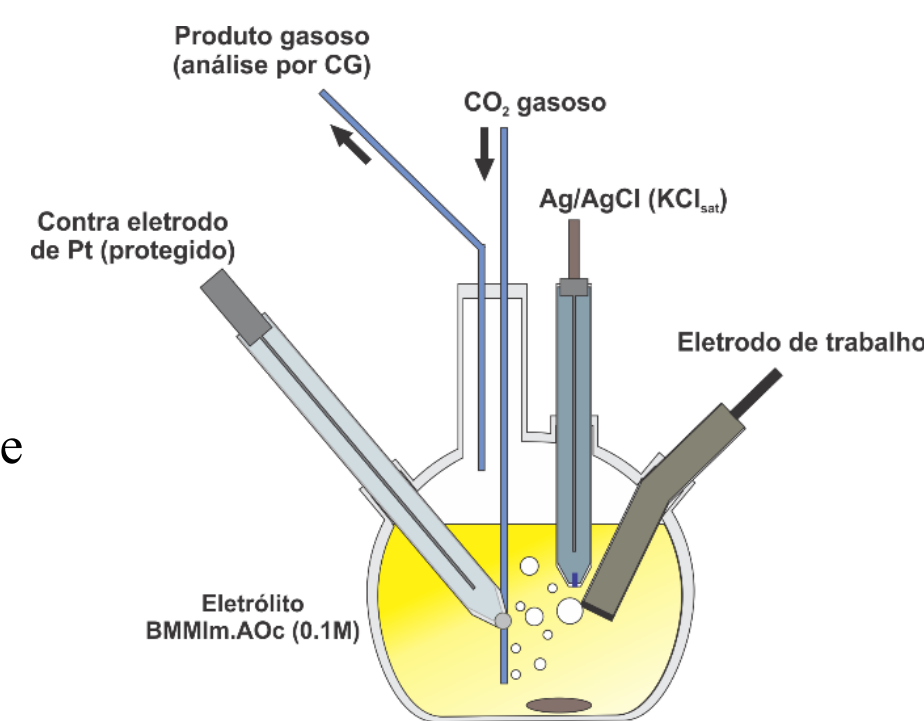
Soluções eletrolíticas: acetato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMIm.AOc) a 0,1 mol.L⁻¹, variando-se a concentração de H₂O em DMSO. Solventes: **(a) 0.2% H₂O em DMSO, (b) 5.2v% de água em DMSO e (c) 100% Água**

Caracterizações: RMN ¹³C

Análises: Voltametria linear, cronoamperometria e tafel.

Sistema de três eletrodos:

Au (Eletrodo de trabalho), Pt (contra eletrodo) e Ag/AgCl (referência).



Resultados

A adsorção máxima de CO₂ na forma de bicarbonato foi maximizada através da variação da concentração de água em DMSO.

Tabela 01 - Variação da proporção de H₂O em DMSO e sua relação com a adsorção de CO₂ na forma de bicarbonato.

Entrada	Concentração de LI (mol.L ⁻¹)	H ₂ O/DMSO (água v%)	mol HCO ₃ ⁻ / mol LI	mol CO ₂ / mol LI	[HCO ₃ ⁻] (mol.L ⁻¹)
1	1,0	100,0	0,01	0,02	0,01
2	1,0	50,2	0	0,04	0
3	1,0	5,2	0,41	n.d.	0,41
4	1,0	0,2	0,35	0,12	0,35

Os efeitos na RECO₂ desta máxima concentração de bicarbonato em função da concentração de H₂O foi observada através do decréscimo do potencial onset catódico.

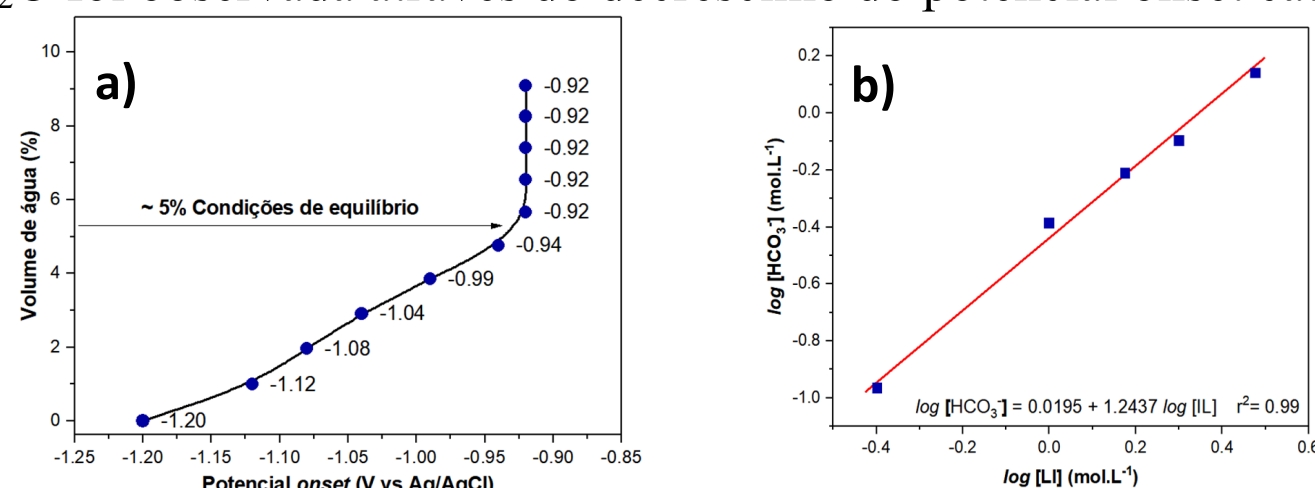


Figura 01 - a) Deslocamento do potencial onset de redução eletroquímica do CO₂ em função da concentração de água; b) variação da concentração de CO₂ adsorvido na forma de bicarbonato [HCO₃⁻] em função da concentração de líquido iônico [LI], onde a linearidade apresentada sugere um sistema tamponado.

Medidas de voltametria linear foram realizadas a fim de verificar-se a influencia do alcance do sistema tamponado DMSO/H₂O no deslocamento do potencial onset da RECO₂

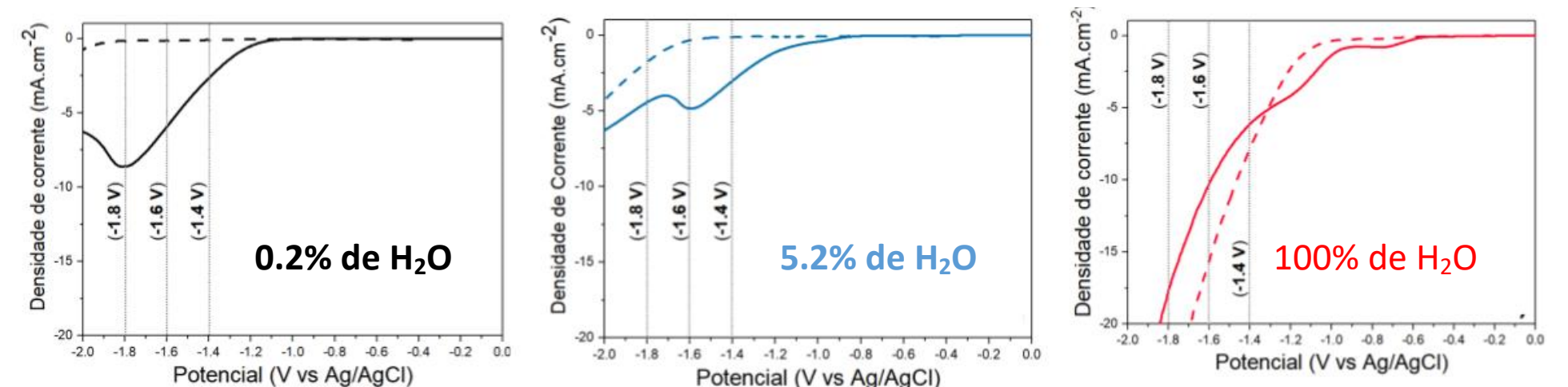


Figura 02 - Voltametrias lineares nos sistemas descritos na metodologia.

A eficiência faradáica para produção de CO foi de 98%, 91% e 2% (em -1,80 V vs Ag/AgCl) respectivamente para soluções contendo: DMSO (0,2 v% H₂O), condições semelhantes a tampão (DMSO/água 95/5.2 v%) e em água pura.

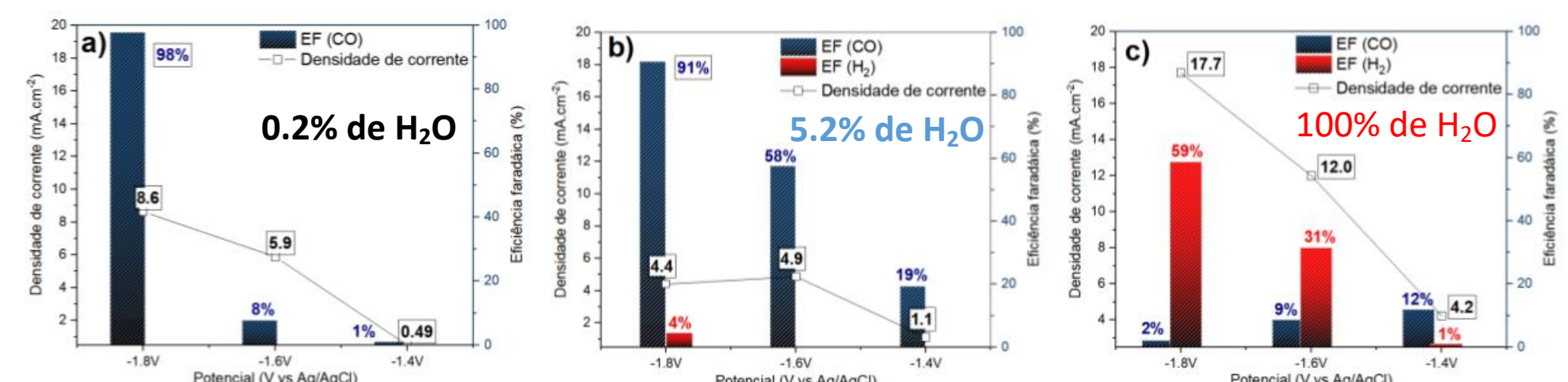


Figura 03 - Eficiências faradáicas obtidas através de cronoamperometria nos pontos apresentados pela Figura 02.

A diminuição da inclinação de Tafel, ao se atingir o estado tamponado e sua consequente aproximação a 56mV.dec⁻¹, sugere que nestas condições ocorre uma diminuição da energia necessária para a formação do radical CO₂^{•-}. Tal diminuição proporciona o decréscimo do potencial onset observado, acarretando em menores sobrepotenciais necessários para a produção de CO a partir da redução eletroquímica do CO₂.

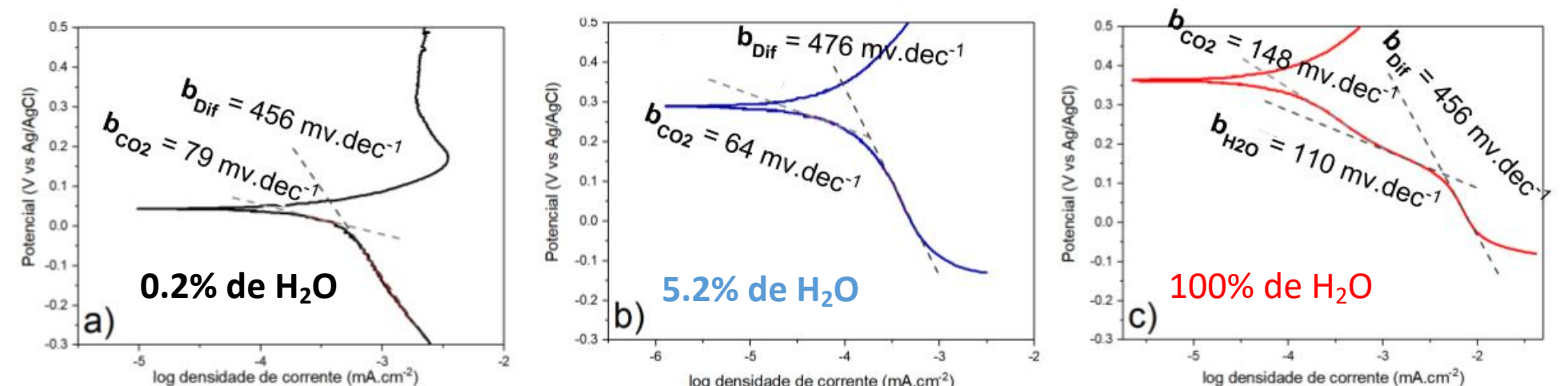
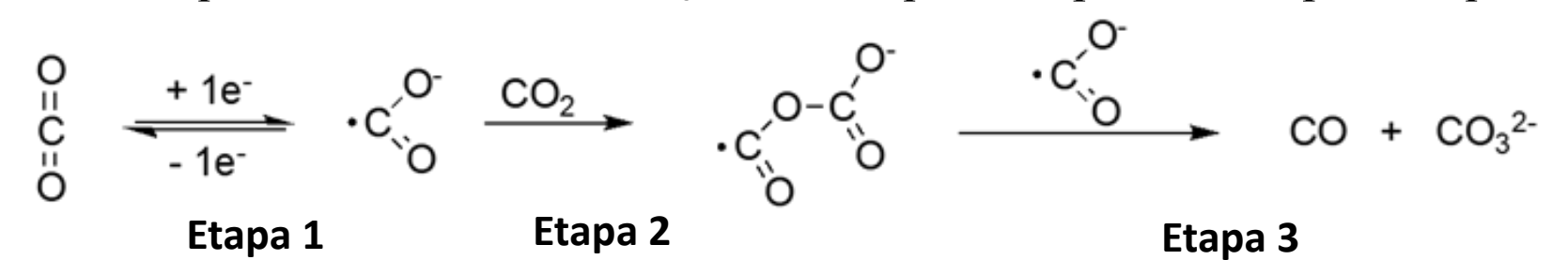


Figura 04 - Gráficos de Tafel obtidos em nos sistemas em diferentes concentrações de água em DMSO

A confirmação da presença de carbonato em solução e a produção de CO com alta eficiência faradáica neste tipo de reação (5,2% de água em DMSO), propõe o mecanismo comum de redução eletroquímica do CO₂ em soluções não-aquosas, apresentado pelo Esquema 01:



Esquema 01 - Etapas químicas propostas para redução eletroquímica do CO₂ em solução de H₂O/DMSO

Conclusões

Soluções contendo simples misturas LI/DMSO/H₂O adsorvem CO₂ à pressão atmosférica, produzindo soluções de bicarbonato através de um sistema tamponado. O equilíbrio CO₂/bicarbonato atua como fonte de CO₂ à superfície do eletrodo, diminuindo a energia necessária para a formação do radical CO₂^{•-}. O CO₂ adsorvido pode ser seletivamente convertido em CO. A redução da água e produção de H₂ em diferentes potenciais e diferentes concentrações de água. Esta modulação da razão CO/H₂ propõe um método simples de produção de Syngas através de uma metodologia simples, utilizando-se de eletrodos comerciais de ouro

Agradecimentos

CNPq, LAMOCA, UFRGS.