CO₂ – de perigoso poluente ambiental a matéria-prima para uma nova geração de combustíveis sintéticos verdes e produtos químicos

Carlos Almeida^a, Cátia Azenha^a, Cecilia Mateos-Pedrero, Adélio Mendes*

LEPABE, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

^a Os autores contribuíram de forma equitativa.

CO₂ – from dangerous environmental pollutant to a feedstock for a new generation of green synthetic fuels and chemicals – *Among the different greenhouse gases, carbon dioxide is pointed out as a major contributor to climate change in recent decades. Many strategies have been proposed to decrease the emissions of CO₂, such as its capture and sequestration and its utilization. The electrocatalytic conversion of CO₂ is a very promising process, not only due to CO₂ utilization, but also because it allows the storage of surplus electrical energy in the form of chemical energy. In recent years, great advances have been made in the field of electrocatalysts, allowing the development of more active, selective and stable catalysts. However, an electrocatalyst that meets the requirements for large-scale application has not been developed so far. Moreover, achieving high performance in CO₂ electroreduction requires not only favorable electrokinetics but also precise device engineering. The development of reactors, in particular CO₂ electrolyzers, is an area of growing scientific interest, with the expectation that in the near future it will be possible to move towards industrial scale up.*

Entre os diferentes gases com efeito de estufa, o dióxido de carbono é apontado como um dos principais responsáveis pelas alterações climáticas das últimas décadas. Muitas estratégias têm sido propostas para mitigar as emissões de CO₂, como a sua captura e armazenamento e a sua utilização. A conversão eletrocatalítica de CO₂ é um processo bastante promissor, não só por utilizar CO₂ mas também por permitir o armazenamento de energia elétrica excedente na forma de energia química. Nos últimos anos, grandes avanços têm sido feitos na área dos eletrocatalisadores, permitindo o desenvolvimento de catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis. Contudo, ainda não foi desenvolvido um eletrocatalisador que responda aos requisitos necessários a uma aplicação a grande escala. Além disso, alcançar um elevado desempenho na eletrorredução de CO₂ não requer apenas uma eletrocinética favorável, mas também o desenvolvimento de um reator apropriado. O desenvolvimento de reatores, nomeadamente eletrolisadores de CO₂, é uma área de crescente interesse científico, na expectativa de num futuro próximo ser possível avançar-se para a sua industrialização.

Trajetos para uma economia de baixo carbono

É reconhecido que o aquecimento global do planeta ameaça a prosperidade, a saúde e a segurança de todas as nações, e os efeitos nefastos das alterações climáticas irão afetar as gerações futuras. A redução do impacto das alterações climáticas requer a implementação de estratégias de redução de gases com efeito de estufa (GEE), responsáveis pela alteração da composição da atmosfera e do sistema climático. O painel intergovernamental para as alterações climáticas (IPCC) referiu que as emissões de GEE devem ser reduzidas em 80% até 2050, face a 1990, para se atingir a estabilização do sistema climático até ao final do século XXI [1].

Em Portugal, o GEE com maior representatividade é o dióxido de carbono (75% do total das emissões nacionais em 2010), sendo as emissões associadas à energia e a processos industriais responsáveis por grande parte do CO₂ emitido, representando 35% e 22% das emissões, respetivamente [2]. Portugal não possui indústria pesada significativa, razão pela qual as emissões industriais de CO₂, geradas sobretudo pela refinação de crude e produção de cimento, estão abaixo da média da EU28. No entanto, as atuais projeções indicam que são necessários esforços adicionais para atingir os ob-

jetivos europeus de mitigação de CO₂ acordados para 2030 (EU 2030 climate & energy framework) [3], bem como a ambição de reduzir as emissões de GEE em 80% até 2050 (EU 2050 low-carbon economy) [4,5].

As tecnologias de conversão de energia de fontes renováveis como o sol, o vento e os recursos hídricos para a produção de energia elétrica têm vindo a contribuir para diminuir substancialmente a nossa dependência dos combustíveis fósseis e a assim reduzir o impacto ambiental e as correspondentes emissões de CO₂. Em 2017, 23% da eletricidade produzida em Portugal teve origem no vento, 10% teve origem hídrica, 5% teve origem na biomassa e 2% teve origem solar, perfazendo um total de 40% de eletricidade produzida a partir de fontes renováveis [6]. Contudo, verifica-se que os períodos de produção não acompanham os períodos de maior consumo. Além disso, existe a questão da intermitência do recurso que está dependente das condições meteorológicas. Por este motivo, a aposta em sistemas de armazenamento de energia é fundamental e inevitável para a sustentabilidade do sistema energético [7].

A captura e armazenamento de CO₂ (CAC) tem sido reconhecida como parte necessária da solução para a mitigação de GEE a nível global e europeu, uma vez que permite uma redução radical das emissões provenientes de grandes

fontes de emissão (e.g. centrais termoelétricas e processos industriais) [4]. No entanto, este é um método dispendioso que não permite fechar o ciclo de utilização do carbono. Em alternativa, surge o conceito de captura e utilização de CO_2 (CUC), no qual o CO_2 não é apenas capturado, mas também utilizado com matéria-prima para a produção de diversos produtos químicos [8]. Neste contexto, a conversão do dióxido de carbono em combustíveis carbonáceos e produtos químicos mimetizando os processos naturais de fotossíntese é apontada como uma excelente opção (Figura 1). Esta tecnologia, além de contribuir para uma redução dos níveis de CO_2 na atmosfera, permite também aliviar as necessidades de energia fóssil, altamente poluente, e fornecer recursos indispensáveis para aplicações industriais [9].

Figura 1 – A eletrorredução de CO_2 acoplada a fontes de energia renováveis, como a eólica e a solar, pode possibilitar um ciclo energético livre de CO_2 , no qual o CO_2 é convertido em combustíveis e produtos químicos de forma renovável e sustentável.

O CO_2 pode ser convertido em outros produtos químicos por via química, fotoquímica, eletroquímica ou ainda fotoeletroquímica; todos os métodos baseiam-se na clivagem da ligação C=O [7]. Em particular, nas últimas décadas, os processos de redução eletroquímica de CO_2 (ERCO₂, de *Electrochemical Reduction of CO₂*) têm sido alvo de grande interesse científico, sendo esta a mais promissora das alternativas existentes. Entre outros fatores, por não ser necessário operar em condições de temperatura e pressão elevadas, por os produtos de reação poderem ser controlados ajustando as condições de operação, e ainda pela possibilidade de utilização de energia proveniente de fontes renováveis (e.g. solar, eólica) como força motriz de forma a não produzir CO_2 adicional [9]. Contudo, apesar de promissora e de poder fornecer um meio de armazenar o excedente elétrico na forma de combustíveis químicos, esta é uma tecnologia que ainda se encontra em fase embrionária, existindo vários desafios a serem ultrapassados antes de poder ser transferida para uma aplicação industrial de larga escala [10]. Em particular, o desenvolvimento de eletrocatalisadores com elevada seletividade, atividade e estabilidade, e de eletrolisadores capazes de integrar a redução de CO_2 (cátodo) com uma reação anódica adequada, foi identificado como crucial para a implementação prática desta tecnologia disruptiva. Este artigo aborda estes dois pontos-chave para o desenvolvimento da tecnologia de ERCO₂ e realça os principais avanços nesta área nos últimos anos.

Eletrocatalisadores

O calcanhar de Aquiles da ERCO₂ é a baixa seletividade e atividade da reação [10]. O desenvolvimento de

eletrocatalisadores de elevado desempenho é então fulcral para o sucesso da tecnologia, sendo este um tópico que tem atraído o interesse da comunidade científica nos últimos anos [11]. De facto, os eletrocatalisadores são parte crucial nestas tecnologias de conversão uma vez que aumentam a velocidade de reação, eficiência e seletividade das transformações químicas envolvidas [10]. De acordo com a seletividade do eletrocatalisador, a ERCO₂ pode ocorrer pela transferência de 2, 4, 6, 8 ou 12 eletrões por cada molécula de CO_2 , dando origem a diferentes produtos conforme ilustrado na Figura 2. Entre os produtos de reação mais comuns podem destacar-se pequenas moléculas de carbono como o ácido fórmico (HCOOH), o monóxido de carbono (CO), o metanol (CH_3OH) e o metano (CH_4) [9]. Além da mistura de produtos que pode resultar desta reação, é ainda necessário ter em conta que durante a eletrorredução existem reações secundárias que competem com a formação dos produtos desejados, baixando a eficiência energética e seletividade do processo. A reação secundária mais comum é a eletrólise da água, que leva à formação de hidrogénio no cátodo [12]. Fica então evidente que um dos grandes desafios para a penetração desta tecnologia no mercado é o desenvolvimento de eletrocatalisadores de elevado desempenho (i.e., com elevada atividade, seletividade e estabilidade) [10].

Figura 2 – Ilustração do processo de redução eletroquímica do CO_2 e dos possíveis produtos de reação numa célula eletroquímica.

Estão descritos vários tipos de eletrocatalisadores para esta reação, sendo os catalisadores baseados em metais de transição os mais estudados uma vez que possuem elevada atividade eletrocatalítica, são fáceis de sintetizar e apresentam baixa toxicidade [9,13]. A produção do intermediário $\text{CO}_2^{\cdot-}$ tem sido apontada como o passo limitante da velocidade de redução do CO_2 ; deste modo uma das principais funções dos eletrocatalisadores é a estabilização deste intermediário chave [14]. Os metais de transição possuem orbitais incompletos e eletrões *d* ativos. Acredita-se que esta característica facilita a ligação entre o CO_2 e o metal para a formação do aduto, e posterior dessorção dos produtos de reação [15]. Usualmente os eletrocatalisadores metálicos são divididos em três grupos tendo em conta as diferentes

rotas sintéticas e produtos de reação (Figura 3). Eletrocatalisadores que possuem uma energia de ligação baixa ao intermediário da reação ($\text{CO}_2^{\cdot-}$), como o Sn e o Pb, produzem maioritariamente HCOO^- . Em contrapartida, Au, Ag, Pd, Zn e Bi ligam-se fortemente a intermediários $^*\text{COOH}$ mas têm pouca afinidade a espécies $^*\text{CO}$, resultando em CO como produto predominante. O terceiro grupo de metais é formado apenas pelo Cu; este metal apresenta afinidade a espécies $^*\text{CO}$ que são posteriormente convertidas em álcoois ou hidrocarbonetos através da dimerização de intermediários $^*\text{COH}$ ou $^*\text{CHO}$. É ainda importante referir que outros metais como Pt ou Ni apresentam uma capacidade de ligação a intermediários $^*\text{CO}$ tão forte que impossibilita a sua posterior redução, promovendo então a reação de evolução de H_2 na presença de água (HER, de *Hydrogen Evolution Reaction*) [9].

Figura 3 – Mecanismo da reação de redução eletroquímica do CO_2 em eletrodos metálicos e solução aquosa adaptado de [14].

Como se pode inferir, um dos parâmetros chave no desenvolvimento de eletrocatalisadores é a modulação da energia de ligação dos intermediários da reação ao catalisador de forma a aumentar a atividade e seletividade para o produto pretendido, de acordo com o princípio de Sabatier [14]. No caso de eletrocatalisadores metálicos a estratégia passa pelo ajuste da localização da banda d (em relação ao nível de Fermi) através de diferentes abordagens: otimização do tamanho de partícula, alteração da superfície, exposição de diferentes planos cristalinos, entre outros [9]. Tendências na energia de ligação aos intermediários da reação são comparadas e desta forma identificados os materiais mais promissores para a ERCO_2 [16,17].

Como já referido, o Cu é capaz de converter o CO_2 numa grande variedade de hidrocarbonetos e álcoois. Estes são os produtos mais interessantes pois podem ser diretamente usados nas infraestruturas existentes e possuem uma elevada densidade energética. A baixa seletividade e rápida desativação típica destes eletrocatalisadores são as principais barreiras à sua utilização [9,14]. Diversos estudos demonstram que vários fatores afetam o desempenho catalítico dos eletrocatalisadores de Cu, nomeadamente a morfologia, as propriedades da superfície, o tamanho das partículas e os planos cristalinos expostos. Catalisadores com uma morfologia rugosa são mais ativos pois apresentam uma área superficial superior, e consequentemente um maior número de centros ativos [14]. A presença de uma subcamada oxidada melhora a energia de ligação das moléculas de CO_2 na superfície modificada do Cu, baixando a energia de ativação [14]. A atividade dos eletrocatalisadores de Cu aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho das partículas, especialmente abaixo de 5 nm. Por seu lado, a seletividade é também fortemente afetada

pelo tamanho das nanopartículas; abaixo dos 10 nm a formação de hidrocarbonetos é suprimida e a produção de CO e H_2 (reação HER) intensifica-se [14].

Metais preciosos como Au e Ag têm também sido amplamente estudados, devido à sua capacidade de conversão do CO_2 em CO. No entanto, o seu elevado custo e escassez pode limitar a sua aplicação comercial. Em linha com o observado no caso do Cu, a morfologia e tamanho de partículas influenciam significativamente a atividade e seletividade deste tipo de catalisadores. A produção de CO é intensificada em catalisadores que exibem um elevado número de arestas, enquanto a HER encontra-se favorecida em superfícies mais côncavas [14]. A diminuição do tamanho das nanopartículas de Au resulta num aumento da atividade. No entanto, este aumento de atividade é sobretudo consequência de um aumento drástico da atividade da HER (produção de H_2) [18]. Estudos semelhantes foram realizados com eletrocatalisadores baseados em Ag. Verificou-se que a atividade aumenta com a diminuição do tamanho das nanopartículas de Ag até aos 5 nm, valor a partir do qual a atividade diminui drasticamente. Este comportamento é explicado pela força da ligação dos intermediários da reação à superfície do metal; i.e., a força de ligação aumenta consideravelmente para partículas pequenas (< 5 nm), dificultando a dessorção dos produtos de reação [19].

Óxidos de metais de transição como o TiO_2 , e o FeO_x foram também identificados como potenciais eletrocatalisadores para a redução do CO_2 . Todavia, a maioria destes eletrocatalisadores apenas exibiu desempenhos catalíticos aceitáveis na presença de solventes orgânicos [14]. Catalisadores isentos de metais, em particular com base em nanopartículas de carbono, têm atraído atenção devido às suas propriedades intrínsecas, i.e., elevada área superficial, excelente condutividade elétrica e elevada estabilidade química e mecânica. Estes materiais são ainda económicos, ambientalmente seguros e estão disponíveis em abundância [20]. As nanopartículas de carbono puras apresentam átomos de carbono neutros, logo possuem uma insuficiente capacidade de ativação das moléculas de CO_2 e de adsorção do intermediário $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Porém, a estrutura e estado químico dos nanomateriais de carbono é facilmente manipulada pela introdução de heteroátomos (e.g., B, N, P e S) durante ou após a síntese, criando sítios ativos para a redução do CO_2 . De uma perspetiva de engenharia de materiais, esta é a classe de materiais ideal para a projeção de futuros eletrocatalisadores, capazes de converter o CO_2 nos produtos desejados com elevada eficiência e seletividade [14].

Complexos organometálicos têm também sido explorados como eletrocatalisadores. O primeiro estudo foi publicado nos anos 70, onde se propõe a utilização de um complexo composto por um átomo de um metal de transição (Co ou Ni) e um ligando de ftalocianina para a ERCO_2 [21]. Deste então, esta tem sido uma classe de eletrocatalisadores amplamente estudada. Vários complexos de ferro e porfirinas estão descritos na literatura, em particular o complexo FeTDHPP [5,10,15,20-tetraquis(2,6-di-hidroxi-fenil)porfirinatoferro] que mostrou ser interessante para a produção de CO com uma eficiência faradaica acima de 90%. Resultados semelhantes estão também descritos para eletrocatalisadores baseados em complexos de Co-protó-

porfirina em condições ácidas [22]. Todavia, as possibilidades de conjugação entre átomos metálicos e ligantes orgânicos são inúmeras e na literatura encontram-se descritos muitos outros ligantes como bipyridinas, fosfinas, carbenos N-heterocíclicos, polianilinas, oxalatos e hidretos, entre outros [9].

Nos últimos cinco anos tem-se observado um crescente interesse científico no desenvolvimento de eletrocatalisadores para a ERCO_2 , devido essencialmente às políticas de proteção ambiental e enorme potencialidade desta tecnologia. Os estudos computacionais e experimentais têm acelerado o desenvolvimento deste tipo de materiais. Contudo ainda não foi desenvolvido um eletrocatalisador que responda aos requisitos necessários a uma aplicação a grande escala. Neste sentido é necessário continuar o investimento nesta área e várias estratégias para o desenvolvimento de eletrocatalisadores de elevado desempenho são propostas: (i) controlo das características da superfície dos catalisadores (e.g., morfologia, impurezas, sobreposição de camadas de metal); (ii) modificações químicas (e.g., produção de ligas metálicas que alteram a estrutura geométrica e eletrônica dos seus elementos); (iii) produção de catalisadores nanoestruturados (e.g., estruturas do tipo *core-shell*, filmes mesoporosos); (iv) materiais compósitos (e.g., metal-carbono, metal-óxido de metal); e, (v) estudo aprofundado do mecanismo da reação [14].

O desenvolvimento de eletrocatalisadores para a ERCO_2 é de facto um desafio ambicioso, porém o potencial que a tecnologia apresenta justifica que um elevado investimento seja feito nesta área de investigação. Deste modo, é expectável que num futuro próximo a reciclagem fácil e limpa de recursos de carbono produzindo combustíveis renováveis e produtos químicos de alto valor seja uma realidade.

Eletrolisadores

O desenvolvimento de eletrolisadores de conversão de CO_2 é outra aposta importante para tornar a ERCO_2 viável. Apesar de não ser relevante à escala laboratorial, a confi-

guração do reator torna-se crucial para qualquer processo eletroquímico e para a sua industrialização. O desempenho do eletrolisador pode ter limitações de diferentes naturezas como a própria configuração do eletrolisador ou restrições impostas pela termodinâmica. Outros fatores como a cinética, dissipação de calor e limitações ao transporte de calor são dependentes das condições de operação e requerem maiores potenciais da célula eletroquímica – sobrepotenciais. Até ao momento não existe nenhum tipo de eletrolisador de referência para a ERCO_2 e na literatura é referenciada a utilização de diferentes tipos que podem ser agrupados em dois grandes grupos: os eletrolisadores de processo descontínuo e os eletrolisadores de escoamento [11,23,24].

Até ao momento são os eletrolisadores de tipo descontínuo os mais utilizados para a ERCO_2 , em particular as células eletroquímicas de três elétrodos. Estes são recorrentemente utilizados no estudo de processos eletroquímicos e caracterização eletroquímica de catalisadores (Figura 4 A). A outra via consiste no uso de reatores como autoclaves que permitem atingir pressões elevadas (Figura 4 B). Mas, ambos se baseiam no mesmo procedimento, que consiste na saturação do eletrólito com CO_2 ou pressurizar o reator até à pressão pretendida e seguidamente cessar o fornecimento de gás e desencadear a reação. Este tipo de abordagem apresenta limitações claras: (i) estamos perante configurações de semi-célula eletroquímica que permitem estudar apenas a reação que ocorre no cátodo; (ii) estão limitados à capacidade máxima de solubilização de CO_2 no eletrólito e por isso apresentam baixas densidades de corrente; (iii) possuem baixas taxas de conversão; (iv) favorecem a HER; (v) requerem materiais mecanicamente resistentes; (vi) são sistemas difíceis de escalar; (vii) e requerem interrupção no processo de eletrólise. Apesar das limitações, é deste sistema que a maioria das conclusões são tiradas para o processo de ERCO_2 [23].

Mais recentemente têm sido adotadas outras abordagens que recorrem a sistemas de escoamento, evitando os sistemas descontínuos e as suas limitações. A tecnologia

Figura 4 – Reatores de tipo descontínuo para ERCO_2 : A - célula eletroquímica de três elétrodos para ERCO_2 ; B – reator de alta pressão para a ERCO_2 .

que tem suscitado maior interesse, e tem sido considerada como a mais viável, consiste num reator em que o elemento fundamental é uma membrana de permuta protónica (PEM - *proton exchange membrane*) que separa ambas as câmaras, a do ânodo e do cátodo, de maneira semelhante às células de combustível ou eletrolisadores para a produção de hidrogénio [25].

Nesta aplicação, o eletrolisador de CO_2 PEM de escoamento requer condições de operação, uso de materiais específicos e desenhos apropriados. Mas permitem aumentar a taxa de conversão de CO_2 para níveis de maior interesse e permitem o aumento de escala, colmatando a maioria das limitações dos reatores descontínuos também designados por reatores de partidas. Tipicamente este eletrolisador de escoamento segue uma configuração de dois canais, um para o anólito e outro para o católito, separados por uma membrana polimérica de permuta protónica, frequentemente NafionTM (Figura 5 A). Os eletrocatalisadores do cátodo e do ânodo juntamente com ionómero de NafionTM encontram-se imobilizados no eletrodo de difusão de gás (GDE - *gas diffusion electrode*), que é um substrato poroso de elevada área superficial como demonstrado na Figura 5. O contacto entre o eletrocatalisador, GDE e ionómero forma a chamada tripla interface (TPB - *three phase boundary*), garantindo o transporte iónico e elétrico até ao catalisador. Nesta configuração, o CO_2 passa através da GDE até ao católito onde contacta com o catalisador, nesta superfície o CO_2 reage recebendo eletrões e os prótons conforme ilustrado na Figura 6 [26].

Este arranjo permite um conjunto de vantagens comparativamente aos reatores em descontínuo, nomeadamente: (i) aumentar o transporte de massa; (ii) diminuir as resistências ao transporte de cargas na célula devido à configuração em que o espaçamento entre o eletrodo e a membrana é quase nulo; (iii) um melhor controlo da temperatura; (iv) controlar o tempo de residência da mistura de reação dentro do eletrolisador; (v) obter maiores densidades de corrente devido à maior concentração de CO_2 , uma vez que o católito à entrada do eletrolisador é sempre fresco; (vi) evita a permeação dos produtos em fase líquida do cátodo para o ânodo. Apesar deste tipo de dispositivo existir à escala laboratorial, tipicamente com áreas ativas entre 1–10 cm^2 , até ao momento não existe nenhum à escala industrial e a construção de pilhas (*stacks*) seguindo este modelo é ainda mais desafiante. Contudo, muitos materiais utilizados neste tipo de aplicação podem ser atualmente produzidos facilmente à escala industrial como membranas de permuta catiónica, GDE e eletrocatalisadores [23].

Diferentes estratégias têm sido adotadas para executar a ERCO_2 mantendo o mesmo desenho do eletrolisador variando apenas o estado físico do eletrólito, tendo sido reportadas pelo menos três tipos: (i) alimentação do católito e anólito ao eletrolisador na fase líquida, onde o CO_2 está solubilizado no católito (Figura 5.B) [27]; (ii) CO_2 humidificado alimentado ao cátodo na fase gasosa e o anólito é alimentado na fase líquida (Figura 5.C) [28]; (iii) o católito e o anólito são alimentados humidificados na fase gasosa (Figura 5.D) [29,30].

Figura 5 – Esboço e princípio de operação do tipo de célula eletroquímica usada mais frequentemente para a ERCO_2 (A) e o esboço de três configurações variando o estado do eletrólito (GDE – *gas diffusion electrode*) (B–D.). Adaptada de [21].

Figura 6 – Esquema de um eletrolisador PEM para a ERCO_2 na fase gasosa e em detalhe o efeito fronteira de tripla interface.

A principal desvantagem dos eletrolisadores PEM é a presença da membrana de permuta protônica que leva à acidificação do católito e, conseqüentemente, favorece a HER ao invés da redução do CO_2 [31]. Tem sido referido na literatura que membranas de permuta aniônica podem ser utilizadas como alternativa. Neste caso, íons OH^- , são transportados através da membrana, resultando num perfil de produtos completamente diferente [32]. Recentemente, membranas poliméricas contendo imidazol e grupos piridínicos demonstraram ter elevada durabilidade e densidades de corrente relevantes ($100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para a formação de CO) [33]. Muito se pode fazer na área das membranas para favorecer a ERCO_2 , desde modificações químicas de polímeros bem conhecidos a mediadores orgânicos que podem abrir uma nova linha de investigação. Para além dos fatores químicos, a capacidade de resistir a variações de pressão que possam ocorrer entre o ânodo e o cátodo e a durabilidade são outros dois fatores a ter em conta [32,34]. Outro passo limitante, também referido, consiste na utilização de soluções aquosas para o católito onde o CO_2 apresenta baixa solubilidade. Estratégias para contornar esta problemática passam pela utilização de líquidos iônicos ou por recorrer a eletrolisadores que operem a elevada pressão, nomeadamente na fase gasosa em que não é necessário solubilizar o CO_2 e o aumento de pressão favorece termodinamicamente a reação [35].

Outro requisito importante dos eletrolisadores é a sua estabilidade mecânica, esta é assegurada pelo próprio corpo da célula, coletores de corrente e pratos bipolares. Como o corpo da célula é um elemento passivo, os únicos requisitos consistem na sua estabilidade química e mecânica. Este aspeto torna-se relevante quando se opera a alta pressão, a qual pode ser fundamental para a ERCO_2 na fase gasosa. O corpo da célula consiste normalmente em dois pratos de aço quimicamente resistentes que são comprimidos e unidos por vários parafusos. Existem ainda os pratos bipolares que normalmente são feitos à base de grafite. Quando o reator se encontra montado, estes tornam-se parte do GDE permitindo a alimentação dos reagentes pelos canais neles entalhados [36].

O desenvolvimento de eletrolisadores para a ERCO_2 é uma parte fundamental para que todo o processo se torne viável industrialmente num futuro próximo. Para além disso, esta tecnologia tem a enorme vantagem de se poder apoiar em tecnologias já bem estudadas e desenvolvidas como os eletrolisadores para a produção de hidrogénio e células de combustível. A arquitetura e a configuração do reator são fundamentais para um ótimo desempenho e todos os parâmetros devem ser claramente definidos de acordo com: i) o tipo de eletrólito (gás/líquido); ii) o tipo de membrana; iii) a compatibilidade entre os materiais da célula e o processo eletroquímico; iv) a compressibilidade e resistência dos materiais; v) a temperatura, pressão e caudal aplicados à célula; vi) e a existência ou não de eletrodo de referência que permite fixar um potencial no caso de envelhecimento e desativação do eletrocatalisador. A área da ERCO_2 carece ainda de muita investigação, havendo espaço para o desenvolvimento de novos materiais, modelação computacional e transposição da escala de protótipos laboratoriais para a escala industrial [7]. Uma aposta clara no desenvolvimento de eletrolisadores poderá permitir chegar à tão desejada fotoeletrorredução de CO_2 em processo contínuo. Atualmente, existem poucos casos de estudo que provam o conceito deste tipo de aplicação para a conversão direta de energia solar em produtos químicos, com pegada carbónica reduzida ou mesmo nula.

Conclusão

A redução eletroquímica do CO_2 é uma tecnologia limpa e promissora que permite não só lidar com o problema das emissões excessivas de CO_2 para a atmosfera, mas também armazenar o excedente energético sob a forma de energia química. Contudo, esta tecnologia está ainda numa fase embrionária existindo diversos desafios a serem ultrapassados, especialmente ao nível dos eletrocatalisadores e eletrolisadores. A baixa atividade e seletividade e a insuficiente estabilidade dos eletrocatalisadores desenvolvidos até ao momento foram identificadas por diversos autores como grandes limitações desta tecnologia.

No que diz respeito à evolução dos reatores para ERCO_2 , esta está dependente do desenho, montagem e fabricação

do reator; das condições de operação; da eficiência na conversão de CO₂ e, acima tudo, da capacidade de transferir a tecnologia da escala laboratorial para a escala industrial. Além dos eletrolisadores de membranas, reatores de três eletrodos ou reatores de alta pressão apresentados neste artigo, têm também sido estudados outros para a conversão do CO₂, nomeadamente eletrolisadores de óxidos sólidos e eletrolisadores microbianos. Esta diversificação nos reatores poderá catapultar a tecnologia de conversão de CO₂ de forma mais célere e com maior versatilidade para diversos setores onde a redução das emissões de GEE e o armazenamento de energia renovável excedentária são cruciais.

Apesar dos grandes desafios existentes, é expectável que com investigação contínua e extensiva nesta área, sejam desenvolvidos eletrocatalisadores e eletrolisadores altamente eficientes, robustos e economicamente acessíveis, possibilitando a criação de um ciclo energético livre de carbono para as gerações futuras.

Agradecimentos

C. Almeida e C. Azenha agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) pelas bolsas de doutoramento SFRH/BD/131230/2017 e SFRH/BD/128768/2017, respetivamente. Este trabalho foi realizado ao abrigo do projeto "SunStorage – Recolha e armazenamento de energia solar", com referência POCI-01-0145-FEDER-016387, financiado pelo FEDER, através do COMPETE 2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização, e por fundos nacionais, através da FCT. Os autores agradecem ao POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo FEDER, através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da FCT e NORTE-01-0145-FEDER-000005 – LE-PABE-2-ECO-INNOVATION, financiado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE2020), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização e FEDER.

Referências

- [1] IPPC, *Summary for Policymakers*, in T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.), "Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change", Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido e Nova Iorque, USA, 2013, 3-30.
- [2] APPA, "National low carbon roadmap", Agência Portuguesa para o Ambiente, Alfragide, Portugal, 2012.
- [3] Comissão Europeia, "COM (2013) 169 - Green Paper: A 2030 climate & energy framework", Bruxelas, 2013.
- [4] P.F. J. Seixas, L. Dias, J. Carneiro, P. Mesquita, D. Boavida, R. Aguiar, F. Marques, V. Fernandes, J. Helseth, J. Ciesielska, K. Whiriskey, "Captura e armazenamento de CO₂ em Portugal. Uma ponte para uma economia de baixo carbono", Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Lisboa, 2015.
- [5] Comissão Europeia, "COM (2011) 112 - A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050", Bruxelas, 2011.
- [6] REN, "Dados Técnicos 2017", 2018.
- [7] J. Qiao, Y. Liu, J. Zhang, "Electrochemical reduction of carbon dioxide: fundamentals and technologies", CRC Press, Boca Raton, 2016.
- [8] D.H. Apaydin, S. Schlager, E. Portenkirchner, N.S. Sariciftci, *ChemPhysChem* **18** (2017) 3094–3116.
- [9] W. Zhang, Y. Hu, L. Ma, G. Zhu, Y. Wang, X. Xue, R. Chen, S. Yang, Z. Jin, *Adv. Sci. (Weinh)* **5** (2018) 1700275.
- [10] Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C.F. Dickens, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, *Science* **355** (2017) eaad4998.
- [11] Y. Wang, J. Liu, Y. Wang, A.M. Al-Enizi, G. Zheng, *Small* **13** (2017) 1701809.
- [12] D. Du, R. Lan, J. Humphreys, S. Tao, *J. Appl. Electrochem.* **47** (2017) 661–678.
- [13] P.A. Alaba, A. Abbas, W.M.W. Daud, *J. Clean Prod.* **140** (2017) 1298–1312.
- [14] D.D. Zhu, J.L. Liu, S.Z. Qiao, *Adv. Mater.* **28** (2016) 3423–3452.
- [15] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 631–675.
- [16] A.A. Peterson, J.K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 251–258.
- [17] K.P. Kuhl, T. Hatsukade, E.R. Cave, D.N. Abram, J. Kibsgaard, T.F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 14107–14113.
- [18] H. Mistry, R. Reske, Z. Zeng, Z.-J. Zhao, J. Greeley, P. Strasser, B.R. Cuenya, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 16473–16476.
- [19] A. Salehi-Khojin, H.-R.M. Jhong, B.A. Rosen, W. Zhu, S. Ma, P.J.A. Kenis, R.I. Masel, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 1627–1632.
- [20] S. Tonda, S. Kumar, M. Bhardwaj, P. Yadav, S. Ogale, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 2667–2678.
- [21] S. Meshitsuka, M. Ichikawa, K. Tamaru, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1974) 158–159.
- [22] J. Shen, R. Kortlever, R. Kas, Y.Y. Birdja, O. Diaz-Morales, Y. Kwon, I. Ledezma-Yanez, K.J.P. Schouten, G. Mul, M.T.M. Koper, *Nat. Commun.* **6** (2015) 8177.
- [23] B. Endrődi, G. Bencsik, F. Darvas, R. Jones, K. Rajeshwar, C. Janáky, *Prog. Energy Combust. Sci.* **62** (2017) 133–154.
- [24] E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazabal, J. Perez-Ramirez, *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 3112–3135.
- [25] I. Merino-Garcia, E. Alvarez-Guerra, J. Albo, A. Irabien, *Chem. Eng. J.* **305** (2016) 104–120.
- [26] S. Ma, M. Sadakiyo, R. Luo, M. Heima, M. Yamauchi, P.J.A. Kenis, *J. Power Sources* **301** (2016) 219–228.
- [27] M. Alvarez-Guerra, A. Del Castillo, A. Irabien, *Chem. Eng. Res. Des.* **92** (2014) 692–701.
- [28] I. Merino-Garcia, J. Albo, A. Irabien, *Energy Technol.* **5** (2017) 922–928.
- [29] S. Pérez-Rodríguez, F. Barreras, E. Pastor, M.J. Lázaro, *Int. J. Hydrog. Energy* **41** (2016) 19756–19765.
- [30] N. Gutiérrez-Guerra, L. Moreno-López, J.C. Serrano-Ruiz, J.L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, *Appl. Catal. B-Environ.* **188** (2016) 272–282.
- [31] J. Wu, F.G. Risalvato, P.P. Sharma, P.J. Pellechia, F.-S. Ke, X.-D. Zhou, *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) F953–F957.
- [32] L.M. Aeshala, S.U. Rahman, A. Verma, *Sep. Purif. Technol.* **94** (2012) 131–137.
- [33] Z. Liu, R.I. Masel, Q. Chen, R. Kutz, H. Yang, K. Lewinski,

- M. Kaplun, S. Luopa, D.R. Lutz, *J. CO₂ Util.* **15** (2016) 50–56.
- [34] L.M. Aeshala, R.G. Uppaluri, A. Verma, *J. CO₂ Util.* **3-4** (2013) 49–55.
- [35] M. Alvarez-Guerra, J. Albo, E. Alvarez-Guerra, A. Irabien, *Energy Environ. Sci.* **8** (2015) 2574–2599.
- [36] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, Y. Hasegawa, N. Yokoi, C.M. Hwang, M. Ishida, A. Kato, T. Yoshida, *Int. J. Hydrog. Energy* **35** (2010) 9550–9560.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Catalisador para metátese de olefinas com elevada seletividade Z

Durante as últimas duas décadas, a metátese de olefinas evoluiu para se tornar uma ferramenta altamente versátil para a formação de ligações C=C. O desenvolvimento de catalisadores de metais de transição robustos e eficientes para este fim tem sido alvo de intensa pesquisa. Entre os principais avanços, o uso de carbenos N-heterocíclicos (NHC) como ligandos permitiu obter novas gerações de catalisadores de rutênio com propriedades melhoradas. Mais recentemente, tem sido dada especial atenção ao desenvolvimento de complexos de Ru capazes de promover a metátese estereosseletiva Z de olefinas, como alternativa aos catalisadores de W e Mo, mais sensíveis. Ligandos NHC assimétricos têm-se mostrado particularmente úteis para este tipo de reações, sendo conhecidos catalisadores de Ru com capacidade de promover níveis excepcionais de estereosseletividade Z. No entanto, aqueles ligandos são difíceis de sintetizar, tornando-se inadequados para aplicação industrial.

Olivier Baslé e Marc Mauduit, da *Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes*, França, e colegas reportaram a síntese de um catalisador para a metátese estereosseletiva de olefinas para o isômero Z. Esse catalisador, que contém um ligando NHC assimétrico, pode ser preparado numa escala multigrama através de uma reação multicomponente, eficiente e prática. Esse catalisador apresenta excelente atividade para a metátese de olefinas, elevada seletividade Z e altas taxas de conversão. O catalisador pode também ser usado na reação de metátese de abertura de anel (ROMP) para a síntese controlada de polímeros baseados em norborneno, norbornadieno e ciclopropeno.

Fontes:

Improved Z-selective metathesis catalyst,
http://www.chemistryviews.org/details/news/10926456/Improved_Z-Selective_Metathesis_Catalyst.html?elq_mid=26536&elq_cid=3941189 (Acedido em 28/03/2018)

A. Dumas, R. Tarrieu, T. Vives, T. Roisnel, V. Dorcet, O. Baslé, M. Mauduit. A versatile and highly Z-selective olefin metathesis ruthenium catalyst based on a readily accessible N-heterocyclic carbene. *ACS Catal.* **8** (2018) 3257–3262.

Paulo Mendes
 (pjgm@uevora.pt)