

Obtenção de “combustíveis solares” a partir da redução de CO₂ em eletrodos de difusão gasosa contendo fotocatalisadores

Palavras-Chave: [Redução de CO₂], [Eletrodos semicondutores], [Energia solar]

Renata Da Silva De Souza [Instituto de Química - UNICAMP]

Dr. Miguel Tayar Galante (coorientador) [Instituto de Química - UNICAMP]

Prof.^a Dr.^a Claudia Longo (orientadora) [Instituto de Química - UNICAMP]

1. INTRODUÇÃO

A demanda global de combustíveis fósseis tem aumentado muito nos últimos anos; em 2017, p.ex., correspondeu a 14.080 milhões de toneladas.^[1] Como consequência grandes volumes de CO₂ são emitidos, gerando um aumento da concentração deste gás de efeito estufa na atmosfera terrestre. Portanto, além da ameaça de esgotamento das reservas dos combustíveis fósseis, os efeitos da sua combustão também geram grave preocupação sobre o meio ambiente, com elevação da temperatura do planeta, alteração do pH do mar, entre outros efeitos.^[2]

Diante disso, os pesquisadores tem buscado por tecnologias que permitam converter o CO₂ em produtos de maior valor agregado (p.ex. álcoois, ácido fórmico, etc) e assim, evitar sua emissão para a atmosfera.

Uma alternativa interessante consiste em utilizar eletrodos semicondutores que possam aproveitar a luz solar e promover a

reação de redução de CO₂ (CO₂ reduction reaction, CO₂RR) em uma célula fotoeletroquímica. Assim, os produtos gerados podem ser considerados combustíveis que possibilitam armazenar a energia solar, e então são denominados “combustíveis solares” (“solar fuels”).^{[2][3]}

Em um semicondutor, a Banda de Condução (BC) está separada da Banda de Valência (BV) por um intervalo de banda de energia proibido denominado de Energia de Band Gap (Eg) ^{[4] [5]} (Figura 1a). Sob irradiação, quando um fóton com energia maior que o Eg, atinge a superfície do semicondutor, um elétron da BV é excitado e transferido para a BC, deixando na BV um “buraco”, i.e., um portador de carga positiva (h⁺). Os portadores de carga fotogerados podem ser então coletados para promover reações de oxidação e de redução.

A utilização de semicondutores como eletrodos em uma célula eletroquímica permite que os processos de oxidação e redução sejam assistidos pela luz. É possível

ainda conectar uma célula (ou módulo) solar para que o processo seja totalmente conduzido por energia solar. Em uma célula eletroquímica com anodo e catodo fotoativos, como ilustrado na Fig. 1b, a CO_2RR ocorre no eletrodo constituído por um semiconductor tipo-p, i.e., semiconductor no qual os portadores de carga com maior mobilidade são os buracos. Como fotoanodo utiliza-se um semiconductor tipo-n (no qual os portadores majoritários são os elétrons) para promover uma reação de oxidação, p.ex. a reação de oxidação da água com desprendimento de O_2 (O_2 evolution reaction, OER).^[4]

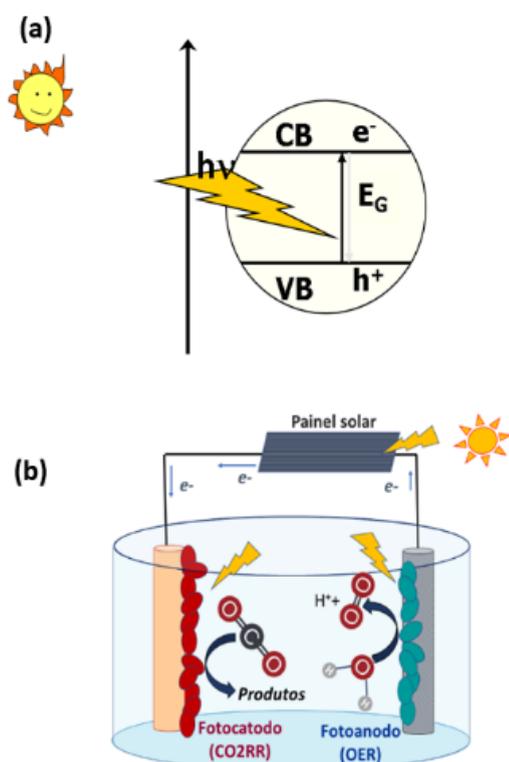


Figura 1. Esquemas ilustrativos do processo de geração de portadores de carga em semicondutores sob incidência de luz (a) e de um sistema fotoeletroquímico alimentado por energia solar, para conversão de CO_2 no fotocátodo e oxidação da água com desprendimento de oxigênio no fotoanodo (b).

De acordo com Lumley, Radmilovic, Jang, Lindberg e Choi (2019) o óxido base que compõe o eletrodo, deve apresentar as seguintes características: estreito valor de band gap, posições das bordas da BV e BC apropriadas, custos relativamente baixos de processo, estabilidade no solvente no qual será realizada a reação (preferencialmente em meios aquosos)^[3].

A CO_2RR apresenta diversos desafios, muitos relacionados à baixa solubilidade deste gás em solução aquosa. Esta limitação pode ser minimizada utilizando um Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG), um eletrodo poroso, com matriz hidrofóbica, que possibilita a inserção direta do gás através da sua estrutura tridimensional (Figura 2)^[6]. Esta configuração de eletrodo possibilita maior contato entre as fases gás/líquido/sólido e fornece um fluxo contínuo do reagente gasoso através do eletrodo, minimizando as limitações por transporte de massa do CO_2 para a superfície do eletrodo^[6].

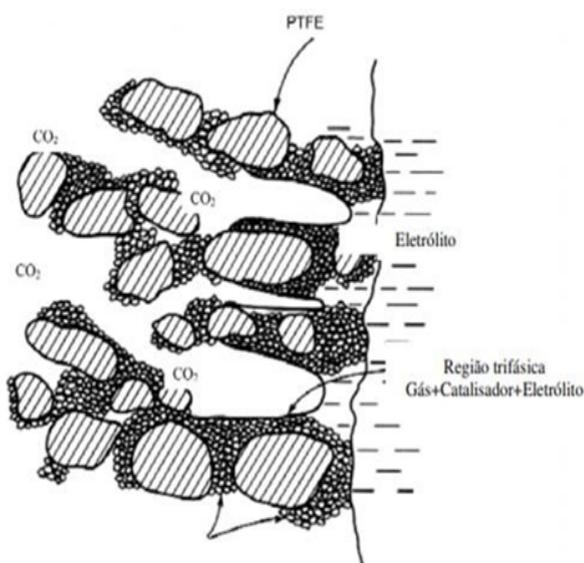


Figura 2: Estrutura porosa do EDG, onde é mostrado a interação entre as espécies nas fases sólida, líquida e gasosa na célula eletroquímica (região trifásica) Adaptado de Ferreira (2011)^[6].

Os objetivos deste projeto envolvem preparar eletrodos de difusão gasosa com óxidos semicondutores tipo-p (p.ex. óxidos e tungstatos de cobre) e investigar sua aplicação como fotocátodos em células fotoeletroquímicas para produção de “combustíveis solares” a partir da reação de redução de CO_2 .

2. METODOLOGIA

A metodologia sugerida para desenvolver este projeto consistia em

- (i) sintetizar e caracterizar novas amostras de tungstatos de bismuto e cobre e preparar os foto-EDGs (meta para o primeiro semestre) e
- (ii) Investigar as propriedades fotoeletroquímicas dos foto-EDG e sua aplicação como fotocátodo em eletrólises para redução de CO_2 . (meta para o segundo semestre)

Em decorrência da pandemia causada pelo COVID-19 as atividades presenciais na Universidade permaneceram suspensas para os alunos de graduação desde 13/março/2020 até o início de 2021, que não foram autorizados para o retorno ao laboratório durante esse período. No início de 2021, quando seria possível retornar ao IQ, fui admitida em estágio e solicitei o cancelamento da bolsa PIBIC.

Neste contexto, as atividades previstas para o desenvolvimento deste Projeto de Pesquisa foram realizadas de maneira remota.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As principais atividades desenvolvidas incluem a participação nas reuniões do nosso grupo de pesquisa, onde foram abordados e discutidos os projetos em andamento pelos integrantes do grupo, tais como a produção de artigos científicos e resultados de experimentos. Além disso, ao acompanhar o trabalho do grupo, foi possível assistir a defesa de doutorado de um dos integrantes.

Realizou-se também um trabalho de levantamento bibliográfico para um Review que está sendo elaborado. Essa investigação consistiu no uso de palavras-chave, para consultar os artigos no período de 5 anos. As plataformas de pesquisa utilizadas foram Web Of Science e o Scopus.

Seguindo as combinações de palavras-chave abaixo, foram realizadas buscas no Web of Science e no Scopus:

- CuBi₂O₄ and photoelectrode and Hydrothermal;
- CuBi₂O₄ and photoelectrode and electrodeposition;
- CuBi₂O₄ and photoelectrode and sol gel
- CuBi₂O₄ and photoelectrode and annealing
- CuBi₂O₄ and photoelectrode and precipitation

Essa busca foi realizada usando estas combinações e escolhendo-se os materiais que foram produzidos até 5 anos atrás. Uma etapa importante consiste em usar os operadores booleanos, que são os responsáveis pelas combinações quando se faz a busca. O uso do conectivo AND, nesse caso tem como função realizar uma busca restritiva das palavras-chave utilizadas. Se usados os seguintes conectivos: OR indica que uma outra combinação pode ser feita e NOT é usado quando queremos excluir uma das palavras da busca [7].

Seguindo essa forma de pesquisa avançada, foram salvos todos os materiais encontrados para cada um dos conjuntos de palavras, que depois foram repassados ao integrante do grupo que está responsável pela organização da elaboração do Review.

No período, participou-se do 3o Workshop da Dense Energy Carriers (DEC) organizado pelo Center for Innovation on New Energies (CINE). Com a finalidade de compartilhar o conhecimento científico, palestras sobre os projetos desenvolvidos e os pesquisadores foram apresentadas. O cronograma das atividades foi parcialmente cumprido devido a pandemia.

4. CONCLUSÕES

A busca por novas fontes de energias que sejam sustentáveis, tratam de temas que estão ligados diretamente com a química de materiais, de forma que já existem projetos muitos promissores, assim como ainda há muito a ser explorado. Essa questão de como as pesquisas e projetos são importantes, sempre foram demonstradas nos trabalhos apresentados pelos integrantes do grupo de pesquisa, e isso ficou ainda mais evidente com o workshop que foi realizado. Os trabalhos que estão sendo desenvolvidos pelo CINE mostram a questão do quão amplo e interessante é a pesquisa por novas fontes de energia.

5. BIBLIOGRAFIA

[1] AHMAD, Tanveer; ZHANG, Dongdong. **A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: the story told so far.** Energy Reports, [S.L.], v. 6,p.1973-1991, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egyr.2020.07.020>.

[2] IPCC, 2021: **Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis.** Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press. In Press https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_SPM.pdf. Acesso em: 23 ago. 2021

[3] LUMLEY, Margaret A.; RADMILOVIC, Andjela; JANG, Youn Jeong; LINDBERG, Ann E. CHOI, Kyoung-Shin. **Perspectives on the Development of Oxide-Based Photocathodes for Solar Fuel Production.** Journal Of The American Chemical Society, [S.L.], v. 141, n. 46, p. 18358-18369, 6 nov. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.9b07976>.

[4] GALANTE, Miguel Tayar. **Propriedades Morfológico-estruturais e foto eletroquímicas de óxidos complexos de tungstênio.** 2018. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018. Cap. 1.

[5] Galante, M. T., Fernandez, P. S., Nagao, R. & Longo, Claudia. **Trabalhando por um processo viável e sustentável para conversão de CO₂ em produtos químicos.** *ComCiência, Revista Eletrônica de Jornalismo Científic. Dossiê Novas Energias (2021)*.. <https://www.comciencia.br/trabalhando-por-um-processo-viavel-e-sustentavel-para-conversao-de-co2-em-produtos-quimicos..> Acesso em: 23 ago. 2021

[6] FERREIRA, Leticia Henn. **Eletroredução de CO₂ para geração de Metanol, Etanol e Ácido Fórmico.** 2011. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011. Cap. 2.

[7] SANTOS, Cristina Mamédio da Costa; PIMENTA, Cibele Andrucio de Mattos; NOBRE, Moacyr Roberto Cuce. **The PICO strategy for the research question construction and evidence search.** Revista Latino-Americana de Enfermagem, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 508-511, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-11692007000300023>.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Profa Claudia Longo e ao grupo como um todo. Por fim agradeço ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) que incentivam e mostram a importância da ciência nas nossas vidas, ainda mais em tempos difíceis aos quais passamos com todo o negacionismo a ciência, que parece ter sido piorado com a pandemia do COVID-19.