

Eletroxidação de metano utilizando eletrodos de difusão gasosa de óxidos superiores

Luciana M. Camargo¹ (IC), Robson S. Rocha¹ (PG), Marcos R. V. Lanza² (PQ), Rodnei Bertazzoli¹ (PQ)

1 - Laboratório de Engenharia Eletroquímica – FEM, UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas- 13083-970, Campinas – S.P.

2 - Laboratório de Pesquisa em Eletroquímica e Eletroanalítica – IQSC, USP

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo – S.P.

*rbertazzoli@fem.unicamp.br

Palavras Chave: óxido rutênio, eletrodos de difusão gasosa, metanol.

Introdução

Novas pesquisas na área ambiental visam à redução da emissão dos gases prejudiciais a camada de ozônio. Neste contexto, a eletroquímica pode oferecer um meio para controlar as emissões de gases de efeito estufa através da transformação, em produtos úteis. Neste trabalho foi estudado um processo de oxidação do metano para metanol usando eletrodos de difusão gasosa (EDG). Os EDG para oxidação foram produzidos a partir de pó de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, prensados com PTFE.

Resultados e Discussão

Para a preparação dos eletrodos, utilizou-se o método dos precursores poliméricos. A proporção molar escolhida entre os reagentes foi de 1:1:3 (Isopropóxido de Titânio:Ácido Cítrico:Etilenoglicol) e cloreto de rutênio. Esta solução foi calcinada a 450 °C por 1 h com atmosfera de O_2 . Para obtenção da massa catalítica adicionou-se aos óxidos, água, PTFE e álcool isopropílico. A mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos, e seca a 120 °C por 12 horas. Para a construção do EDG, 0,5 g da massa catalítica foi prensada a 200 kgf.cm^{-2} por 2 horas a 340 °C.

Para o estudo da eletrosíntese do metanol, uma das faces do EDG foi imersa em uma solução de 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 , e a outra foi mantida sob pressão de 1 bar de metano. Para os experimentos, foram aplicados potenciais de 1,4 V a 2,2 V vs. ECS durante uma hora. Após esse período, foi retirada uma alíquota para análise. As amostras foram analisadas em um Cromatógrafo Gasoso da Varian modelo 3800 com detector de massa modelo 2200 utilizando um sistema de inserção direta chromatoprobe. Pode-se observar na Figura 1 a variação da concentração do metanol aumenta com o potencial, alcançando 148 mg L^{-1} no potencial de 2,2 V vs. ECS. Nos experimentos a corrente constante (13 mA cm^{-2}), foi identificado a formação de dois outros produtos de reação: formaldeído e ácido fórmico, conforme se observa na figura 2. Embora o formaldeído comporte-se como um subproduto, com concentração final em torno de 1/3 da concentração de metanol, a velocidade de formação do ácido fórmico é similar à do metanol. Nos primeiros 30 minutos de eletrólise, os perfis de

concentração desses dois produtos apresentaram uma constante de velocidade de formação de pseudo-primeira ordem de 0.048 s^{-1} para o metanol e 0.052 s^{-1} para o ácido fórmico.

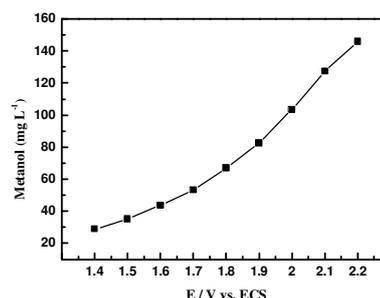


Figura 1 – Variação da Concentração do metanol em função do potencial. Eletrólito: 0,1 mol.L^{-1} de Na_2SO_4 .

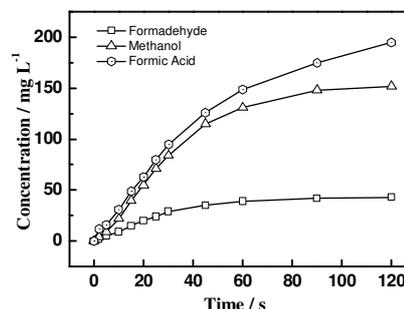


Figura 2 – Variação da Concentração do metanol e seus subprodutos em função do tempo a 13 mA.cm^{-2} .

Apesar da formação de subprodutos, a eficiência elétrica na formação do metanol foi de 60% em 2,1 V vs. ECS (13 mA cm^{-2}).

Conclusões

Os resultados preliminares indicam que os EDG, de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{PTFE}$ foram efetivos na conversão do metano em metanol, alcançando 148 mg L^{-1} em 2,2 V vs. ECS com eficiência elétrica de 60%.

Agradecimentos

FAPESP