

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATA E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OTIMIZAÇÃO DA ELETRO-OXIDAÇÃO CONTROLADA DE METANO
SOBRE A SUPERFÍCIE DE ELETRODOS DE OURO VISANDO A
FORMAÇÃO DE MOLECULAS DE VALOR AGREGADO**

RENATO NUNES DE ANDRADE*

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS. Área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

Bolsista: CNPQ*

São Carlos

2023



Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Renato Nunes de Andrade, realizada em 18/12/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira (EMBRAPA)

Profa. Dra. Pollyana Ferreira da Silva Vianna (UFG)

Profa. Dra. Fernanda de Lourdes Souza (IQSC/USP)

Profa. Dra. Géssica de Oliveira Santiago Santos (IQSC/USP)

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira (UFSCar)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por ter me dado a vida e ter me incentivado a chegar até a esse recorte dela;

Ao meu orientador Prof. Cauê Ribeiro, por ter sido uma pessoa muito humana no período da pandemia, pelas discussões sobre a pesquisa e pela colaboração na minha formação. Uma pessoa sensacional. E não, não estou fazendo média sendo um bajulador, embora pareça suspeito;

Agradeço ao meu amigo Adilson Soneghet Santos, por ter me inspirado e me dado condições para desenvolver meu intelecto para que eu pudesse tentar atingir esse nível no começo da minha jornada. Ele não é somente um dos maiores responsáveis por esse momento, mas também foi o primeiro a acreditar que eu poderia chegar até aqui. De longe é a pessoa mais próxima de Deus que conheço.

Agradeço aos amigos: Melle, Dyovani, Evaldo Carneiro, Gabriel Wosiak, Leandro Soares e Mariana Cristina pela amizade. Sem dúvidas são pessoas que posso confiar.

Aos pesquisadores: Gelson Tavares, Jessica Ariane, Juliana Ariel, Gustavo Iga, José Lucas, Eduardo Dias, Eduardo e Alef pelas contribuições intelectuais no período do café e pelo apoio emocional.

Aos membros da banca, que gentilmente aceitaram o convite e dedicaram parte do seu tempo a me avaliar;

Agradeço ao Prof. Jean Gallo, por ter cedido o laboratório GreenCat para eu poder fazer minhas análises, tanto no mestrado quanto do doutorado;

Às Secretárias da PPGQ-UFSCAR pela disposição em ajudar nas dúvidas cotidianas;

Ao técnico Sr. Ademir por seus esforços em trabalhar depois do expediente na fabricação das minhas células de vidro;

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

“esse é um pequeno passo para o homem, mas um gigantesco salto para a humanidade.”

(Neil Armstrong)

LISTA DE TABELAS.

Tabela 1 – Algumas possibilidades de reações relacionadas a conversão eletrocatalítica do CH ₄ . ³⁹	10
Tabela 2 – Condições de contorno utilizadas nos experimentos eletroquímicos.	38
Tabela 3 – Erros dos modelos de regressão.	61
Tabela 4 – Erro do modelo de máquinas de vetores de suporte.	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações em (a) fotoeletrorredução de CO ₂ , (b) fotoeletro-oxidação de CH ₄ e (c) reatores fotoeletrocatalíticos. Fonte: Web of Science (Consulta jul-2020). Termos de busca em topics: “CO ₂ photoelectro*” or “carbon dioxide photoelectro*”, “CH ₄ photoelectro*” or “methane photoelectro*” e “photoelectro* reactor”, respectivamente.	4
Figura 2 – Esquema de uma célula fotovoltaica para reação acoplada de metano e gás carbônico. Adaptado. ²⁰	5
Figura 3 – Estrutura molecular do metano. Diagrama de energia para ativação da ligação C-H na molécula de metano em baixas temperaturas. ⁶	6
Figura 4 – Esquema simplificado para o oxidação de metano (adaptado). ³ . 10	
Figura 5 – Diagramas das energias livres da reação de evolução de oxigênio. Em a) óxidos metálicos e b) MXenos. ³	14
Figura 6 - Energia de ativação do metano em função da mudança de hibridização sp ³ -sp ² . ³	15
Figura 7 – Perfil artístico da janela eletroquímica da água na superfície da platina policristalina.	17
Figura 8 – Sobreposições do perfil de platina com perfil do ouro (vermelho) e perfil do stripping de CO em sobre a platina (azul).	18
Figura 9 – A dupla camada elétrica para um catalisador metálico com sítio ativos desativados por cátions da família 1A da tabela periódica. Adaptado. ⁵⁶	19
Figura 10 – Diagrama da célula eletroquímica utilizada nos experimentos de eletrólises exaustivas.	25
Figura 11 – a) Potencial E como Função do tempo, b) Corrente vs. Potencial de um processo característico reversível. ⁶⁰	27
Figura 12 – Precessão nuclear após um campo magnético aplicado.....	29
Figura 13 – Níveis energéticos quando aplicado uma campo magnético B ₀ em núcleos de hidrogênio.	30
Figura 14 –Espectro de 1H RMN da amostra coletada da eletrólise exaustiva utilizando CH ₄ purgado por 25 minutos em célula, cronoamperometria em 1,0 mA•cm ⁻² , em 0,1 M de H ₂ SO ₄ . Esta análise utilizou 60 µL de solução D ₂ O/TSPd ₄ com 0,21 mM de sal ácido e 540 µL do líquido coletado em célula eletroquímica.	32
Figura 15 - Conjunto de dados de u, exemplo de regressão linear.	33

Figura 16 - a) Cálculo da Soma dos Quadrados dos Valores Previstos (SQP). B) Cálculo da Soma dos Quadrados do Erros Médios (SQM).....	34
Figura 17 – Esquema do funcionamento do algoritmo das Maquinas de Vetores de Suporte.	35
Figura 18 – Esquema da regressão por máquinas de vetores de suporte. ...	36
Figura 19 – Voltametria cíclica em 0,5 M de H ₂ SO ₄ sobre a superfície de ouro policristalino. Varredura de potencial ajustado em 0,1 V•s ⁻¹ . Eletrodo de referência Ag AgCl e contra-eletrodo composto por uma rede policristalina de Platina. Saturação de gás na célula: nitrogênio gasoso para DC033 e metano gasoso para DC029. Seta indica a região de oxidação de metano sobre a superfície do Au.	39
Figura 20 – Voltametria cíclica em 2,0 M de KOH sobre a superfície de ouro policristalino. Varredura de potencial ajustado em 0,1 V•s ⁻¹ . Eletrodo de referência Ag AgCl e contra-eletrodo composto por uma rede policristalina de Platina. Saturação de gás na célula: nitrogênio gasoso para DC021 e metano gasoso para DC025.	40
Figura 21 – Voltametrias cíclicas em concentração de sal de 0,5 M sob a superfície de ouro policristalino. Eletrodo de referência Ag AgCl e contra-eletrodo composto por uma rede policristalina de Platina. Carbonato de lítio em DC019, bicarbonato de sódio em DC040 e bicarbonato de potássio em DC018. Varredura de potencial ajustado em 0,1 V•s ⁻¹ . Saturação de gás na célula: metano gasoso. pH neutro.	41
Figura 22 – Voltametrias cíclicas em concentração de base de 0,5 M sob a superfície de ouro policristalino. Eletrodo de referência Ag AgCl e contra-eletrodo composto por uma rede policristalina de Platina. Hidróxido de lítio em DC020, hidróxido de sódio em DC047 e hidróxido de potássio em DC026. Varredura de potencial ajustado em 0,1 V•s ⁻¹ . Saturação de gás na célula: metano gasoso. pH Básico.	42
Figura 23 – Cargas cronoamperometricas versus pH versus Potencial (V vs. Ag AgCl). As condições de contorno podem ser consultadas na Tabela 2. Molécula eletroativa: Metano (CH ₄). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.	43
Figura 24 – Cargas eletroquímicas: a) <i>boxplot</i> e b) mapa de calor.	44
Figura 25 – Concentração de metanol versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: metano (CH ₄). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.	45

Figura 26 – Distribuição dos dados de produção do metanol a partir da caracterização por RMN: a) <i>boxplot</i> e b) mapa de calor.	45
Figura 27 - Concentração de CH ₃ COOH versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: Metano (CH ₄). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.	46
Figura 28 – Distribuição dos dados de produção do ácido acético a partir da caracterização por RMN: a) <i>boxplot</i> e b) mapa de calor.	47
Figura 29 - Concentração de CH ₃ COO ⁻ versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: Metano (CH ₄). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.	48
Figura 30 – Distribuição dos dados de produção do acetato a partir da caracterização por RMN: a) <i>boxplot</i> e b) mapa de calor.	49
Figura 31 – Concentração de metanol versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: Metano. Técnica eletroquímica: Cronopotenciometria de 24 h.	50
Figura 32 - Concentração de ácido acético versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: Metano (CH ₄). Técnica eletroquímica: cronopotenciometria.	52
Figura 33 - Concentração de acetato versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: Metano (CH ₄). Técnica eletroquímica: Cronopotenciometria.	53
Figura 34 – Concentração de hidrogênio gasoso (H ₂) versus potencial versus pH a partir da caracterização por CG. Molécula eletroativa: Metano (CH ₄). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.	54
Figura 35 - Distribuição dos dados de produção do H ₂ a partir da caracterização por CG: a) <i>boxplot</i> e b) mapa de calor.	55
Figura 36 - Concentração de dióxido de carbono (CO ₂) versus potencial versus pH a partir da caracterização por Cromatografia Gasosa (CG). Molécula eletroativa: Metano (CH ₄). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.	56
Figura 37 – Distribuição dos dados de produção do CO ₂ a partir da caracterização por CG: a) <i>boxplot</i> e b) mapa de calor.	57

Figura 38 - Concentração de H ₂ versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: metano. Técnica eletroquímica: Cronopotenciometria de 24 h.	58
Figura 39 – Matriz de correlação envolvendo os resultados das técnicas de RMN e CG.....	59
Figura 40 – Regressão linear entre produção de metanol e pH. Pontos em vermelho: dados reais, reta verde: previsão sob modelagem linear, curva em azul: previsão sobre modelo polinomial.	61
Figura 41 – Máquinas de Vetores de Suporte para a produção de metanol.	62

RESUMO

OTIMIZAÇÃO DA ELETRO-OXIDAÇÃO CONTROLADA DE METANO SOBRE A SUPERFÍCIE DE ELETRODOS DE OURO VISANDO A FORMAÇÃO DE MOLÉCULAS DE VALOR AGREGADO: Este trabalho se propõe a contribuir nos estudos da eletro-oxidação parcial do metano à metanol. O desafio dessa proposta consiste na cinética de reação desfavorável desse hidrocarboneto em se oxidar em função de sua geometria molecular tetraédrica e não polar. Esses fatores torna a ligação carbono-hidrogênio difíceis de serem rompidas para formar radicais metila seguidos da adição de algum tipo de óxido e, também, outro aspecto é a baixa solubilidade da molécula em água. O processo mais comum de obtenção de metanol é pela reforma de metano, que requer altas temperaturas (700 a 1100 °C). Contudo, os sistemas eletrocatalisadores se apresentam como alternativa promissora, tendo em vista a capacidade de fazê-lo em condições mais amenas (25 °C e 1 atm). Nessa tese utilizou-se um sistema de célula eletroquímica de vidro em formato H para coletar dados variando o pH, tipo de eletrólito, concentração e o potencial de célula para dar origem a um conjunto de dados que pudesse prever, por meio de algoritmos de regressão linear, polinomial e de máquinas de vetores de suporte, qual seria a condição mais favorável à produção de metanol sobre a superfície do ouro. Nesse sentido, o carbonato de lítio 0,1 M em potencial de 0,2 V vs. Ag|AgCl e o hidróxido de potássio 0,1 M em potencial 1,0 V vs. Ag|AgCl, foram os sistemas mais eficazes. Ademais, a literatura sempre creditou o potencial e pH como fator determinante de seletividade das reações eletroquímica, mas esse estudo mostra que o raio do cátion do material selecionado, tem papel muito mais relevante para oxidação do metano à metanol. Por fim, essa é uma tecnologia que pode ser desenvolvida em sinergia com a já prestigiada de hidrogênio verde (H₂V), que utiliza energia renovável ou limpa, através fotoeletrocatalise de energia solar. Contudo, a vantagem do metanol é a facilidade de estocá-lo por ser um líquido, em vez de um gás explosivo como é o H₂(g).

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF THE CONTROLLED ELECTROOXIDATION OF METHANE ON THE SURFACE OF GOLD ELECTRODES FOR THE FORMATION OF VALUE-ADDED MOLECULES: This work aims to contribute to the understanding of the partial electrooxidation of methane to methanol. The challenge of this proposal is the unfavorable reaction kinetics of this hydrocarbon in oxidizing due to its tetrahedral and non-polar molecular geometry. These factors make it difficult to break the carbon-hydrogen bond to form methyl radicals followed by the addition of oxygen, and another aspect is the molecule's low solubility in water. The most common process for obtaining methanol is by reforming methane, which requires high temperatures (700 to 1100 °C). However, electrocatalyst systems are a promising alternative, given their ability to do this under milder conditions (25 °C and 1 atm). In this thesis, an H-shaped electrochemical cell system was used to collect data by varying the pH, type of electrolyte, concentration and cell potential in order to create a data set that could predict, using linear and polynomial regression algorithms and support vector machines, which condition would be the most favorable for methanol production on the gold electrodes surface. In this sense, 0.1 M lithium carbonate at a potential of 0.2 V vs. Ag|AgCl and 0.1 M potassium hydroxide at a potential of 1.0 V vs. Ag|AgCl were the most promising production systems. Furthermore, the literature has always credited potential and pH as determining factors in the selectivity of electrochemical reactions, but this study shows that the radius of the cation in the selected material plays a much more important role in the electrooxidation of methane to methanol. Finally, this is a technology that can be developed in synergy with the already prestigious green hydrogen (GH₂), which uses renewable or clean energy, through photoelectrocatalysis of solar energy. However, the advantage of methanol is that it is easy to store as it is a liquid, rather than an explosive gas like H₂(g).

Sumário

Resumo	x
Abstract	xi
1. Introdução.	1
1.1. Motivação.....	4
1.2. A catálise do metano.....	6
1.3. Termodinâmica da oxidação do metanol.	9
1.4. Mecanismo Reacionais da eletro-oxidação de metano.	12
1.5. Mecanismos cinéticoS da oxidação do metano.	16
1.6. Fundamentos eletroquímicos.....	16
1.7. A dupla camada elétrica.....	19
1.8. Interesses e extensão do trabalho.	21
2. Objetivos.	22
3. Metodologia.....	24
3.1. Limpeza dos materiais.	24
3.2. Eletrólises exaustivas.....	24
3.3. Caracterização Eletroquímica.	26
3.4. Ressonância magnética nuclear.	28
3.5. Cromatografia Gasosa.	32
3.6. Modelos de Regressão Estatísticos.	33
3.7. Métricas de avaliação de precisão de modelos.....	36
3.8. Construção dos modelos.....	37
3.9. Condições de contorno estabelecidas.	37
4. Resultados e discussão.	39
4.1. Caracterização do sistema eletroquímico.	39
4.2. Efeito do pH e do eletrólito na carga e na produção de Metanol.....	42
4.3. Ressonância Magnética Nuclear.....	44
4.4. Cromatografia Gasosa.	54
4.5. Correlação entre os dados.	59
4.6. Modelos estatísticos de regressão linear.	60
4.7. máquinas de vetores de suporte (SVM).....	62
5. Conclusões.	64
Referências.	66

1. INTRODUÇÃO.

Um dos assuntos relacionados a problemas ambientais mais buscados nos sites de pesquisa científica é o aquecimento global. Nesse sentido, o vapor de água é um dos fatores geradores desse efeito na troposfera. Sua quantidade no ar origina-se, quase que exclusivamente, de fontes naturais, como por exemplo a evapotranspiração e vulcanismo. No que cerne a origem antrópica, podemos citar o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O). A literatura tradicional acredita ser o dióxido de carbônio o gás-estufa mais potente, no entanto, em termos molares, o metano tem potencial de aquecimento 20 vezes mais elevado que o dióxido de carbono, além disso, as tratativas teóricas mais abrangentes no qual acusa que o CO_2 controla a oscilação da radiação terrestre não mostraram muita acurácia.¹ Modelos climáticos indicam que as temperaturas superficiais da terra deveriam subir entre 1,1 e 6,4 °C, e o nível médio das águas dos oceanos por volta dos 9 a 88 cm no de 1990 à 2100.¹ Nesse contexto, impactos como o desaparecimento de pelo menos 2 mil ilhas das 17,5 mil existentes no arquipélago da indonésia pode se tornar uma realidade que preocupa. Além disso, a mudança da concentração de sais em águas potáveis superficial e subterrâneas, alagamento de terrenos agrícolas e portos, mudanças de precipitações, enchentes seguidas de seca, amplificação do fenômeno de El-Niño – o qual provoca tempos mais secos na Amazônia – são fenômenos que causarão impactos econômicos a serem considerados, confirmada a modelagem. Outro evento que pode se tornar catastrófico é a liberação de pelo menos 25 % de todo metano do planeta contido nos lagos congelados da Sibéria ocidental, os quais estão solidificados há pelo menos 11 mil anos. Apesar da previsão aterrorizante, muitos erros e equívocos nos cálculos foram cometidos, o que fez a comunidade científica divergir sobre as conclusões a respeito do tema. Contudo, grande parte da sociedade acadêmica acredita que a ação antrópica será a principal responsável pelas crises térmicas do planeta que possam vir num futuro não tão longo. A conclusão que se deve tirar disso é que existe ainda uma demanda muito grande de pesquisas sobre os fatores (variáveis) que provocam as flutuações de temperatura na atmosfera, as quais precisam ter boa correlação com dados sobre os aquecimentos globais que aconteceram no passado, e portanto, assim, as pesquisas

e os pesquisadores que atualmente estão dedicadas a reduzir as emissões de CO₂ poderiam, uma vez confirmado que o metano é o principal causador desse fenômeno, redirecionar seus esforços para a validação da molécula antagonista desse efeito, para encurtar a resolução de um problema que parece ser catastrófico.²

O metano é um dos mais importantes combustíveis fósseis. É amplamente distribuído no gás natural, no gás de xistos, no combustível de gelo, no biogás entre outros. Especula-se que 150 bilhões de m³ de metano presente no gás natural são desperdiçados, anualmente. Esse valor, 30 exajoule (10¹⁷), representa 20 % do consumo anual de gás dos Estados Unidos e 3% das emissões de CO₂ na atmosfera. Em geral, essa perda ocorre por falta de tecnologia capaz de converter esse combustível gasoso em outro que poderia ser um líquido, como é o caso do metanol. Outro fator desanimador é que as operações tradicionais de conversão do metano são ineficientes, requerem altas temperatura e pressão e possuem pouca seletividade.³

Além de uma questão de ordem ambiental, há também uma de caráter social, que é o constante aumento na demanda de energia. Um artigo de 2023 da *Internacional Energy Agency* mostra que 80% da matriz energética mundial é baseada em combustíveis fósseis e não houve mudanças significativa há décadas.⁴ O alto consumo desses recursos energéticos é preocupante devido ao ciclo de Carnot, que rege o sistema e produz mais calor, acarretando uma eficiência baixa de trabalho realizado quando comparada a todo potencial que uma molécula como metano poderia ter caso seja processada pela via eletroquímica, onde todos os elétrons seriam disponibilizados para realizar alguma tarefa em vez de aquecer o sistema, por exemplo. Deve-se considerar também que as reservas de combustíveis fósseis são limitadas, que a demanda energética é crescente e que os impactos ambientais provocados por sua utilização são elevados. Cita-se, por exemplo, que para atender a previsão feita para 2050, a produção de 2010, que era cerca de 14 TW/ano, terá de dobrar até essa data futura, o que significaria lançar por volta de 6.10¹⁰ toneladas de gás carbônico na atmosfera caso a matriz seja mantida.⁵ Visto essa perspectiva não promissora, alternativas para que tenhamos um crescimento na produção energética de maneira sustentável seriam de fundamental importância, muito em função de que o metano, apesar de possuir um ciclo fóssil, é abundante e uma fonte C1 para muitos produtos químicos. Por isso, uma solução seria criar novas tecnologias que diminuam o uso dos combustíveis fósseis ou reduzir seus impactos gerados, como, por exemplo, contribuir para a formação de um ciclo renovável e sustentável do metano, assim como

existe um para o dióxido de carbono.⁶ A tecnologia de conversão de metano à metanol via eletroquímica pode ser ainda mais interessante na medida em que o sistema de consumo e distribuição de combustíveis são priorizados para os líquidos em vez dos gases. Mas, para além disso, todo metanol consumido no Brasil é importado,⁷ o que significa um custo de 2 bilhões reais anuais, o que seria uma justificativa atraente para empregar esforços em pesquisa nesse sentido.⁸ Assim sendo, em relação a tecnologia de utilização de energia por ligações químicas por meio do hidrogênio verde (H₂V), a oxidação do metano pode se sobressair, tendo vista o custo dos materiais, na medida em que uma célula a combustível de hidrogênio funciona com platina, basicamente, que é um metal nobre e com elevado custo. Já o metano pode ser oxidado com um material menos nobre como o cobre, por exemplo.^{4,6,9,10} Vale ressaltar que a utilização do metano como reagente não deve ser entendida como uma substituição, e por conseguinte, uma depreciação do H₂V, mas sim uma alternativa paralela na obtenção de recursos energéticos, pois quanto mais o leque da matriz for aberto, melhor para humanidade será.

Essa tese foi pensada em função da crescente taxa de publicações do dióxido de carbono que cresceu nas duas últimas décadas (Figura 1) relativas à data da escrita desse manuscrito. Adicionalmente a isso e mais importante, a pouca adesão da academia científica a respeito do metano e a implementação de biodigestores de vinhaça nas indústrias sucroalcooleiras brasileiras, com intuito de produzir CH₄ foram motivadores deste texto, tendo em vista que essa pesquisa foi desenvolvida na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

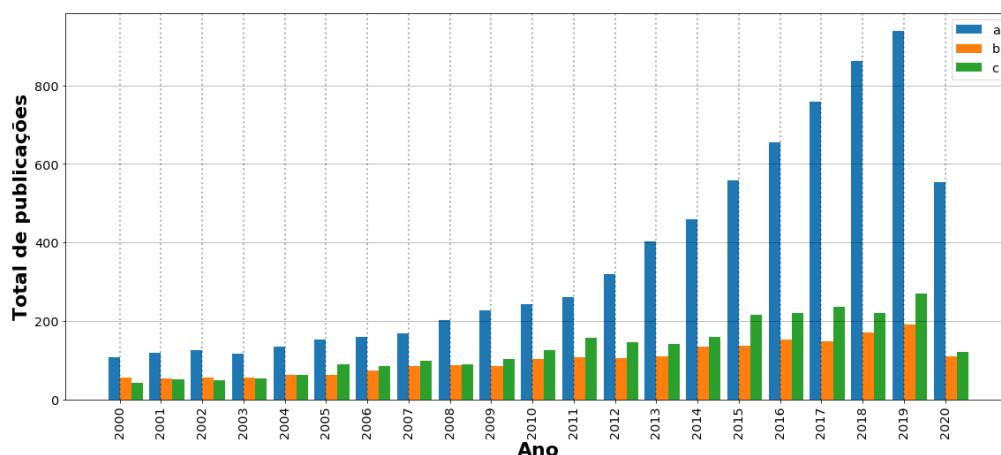


Figura 1 – Número de publicações em (a) fotoeletroredução de CO₂, (b) fotoeletro-oxidação de CH₄ e (c) reatores fotoeletrocatalíticos. Fonte: Web of Science (Consulta jul-2020). Termos de busca em topics: “CO₂ photoelectro*” or “carbon dioxide photoelectro*”, “CH₄ photoelectro*” or “methane photoelectro*” e “photoelectro* reactor”, respectivamente.

1.1. MOTIVAÇÃO.

A criação de biodigestores na indústria sucroalcooleira brasileira permite, em tese, alavancar a produção de metanol tendo em vista que consegue coproduzir CO₂ (24 bilhões de toneladas anuais à 99 % de pureza) e biometano CH₄ (2 milhões de m³ por ano, 99 % de pureza) em quantidades e concentrações propícias para se utilizar na produção de metanol no Brasil.¹¹ No geral, utiliza-se a redução de CO₂ para se obter produtos tais como metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), etileno (C₂H₄), metanol (CH₃OH), entre outros.^{12–18} Já o metano é para geração de energia termoelétrica,¹ embora a queima direta dessa molécula não deva ser o caminho mais recomendável de sua utilização.¹⁹

A ideia desse projeto surgiu da hipótese de, como o CO₂ é uma molécula suscetível de redução e o metano é passível de oxidação, poderia ser possível juntar ambas em um único sistema eletroquímico que pudesse produzir metanol, onde no cátodo seria executada a redução do CO₂ e no anodo a oxidação parcial de metano (*Partial Oxidation of Methanol* - POM), como mostra o esquema de uma célula ideal para produção de metanol na Figura 2.

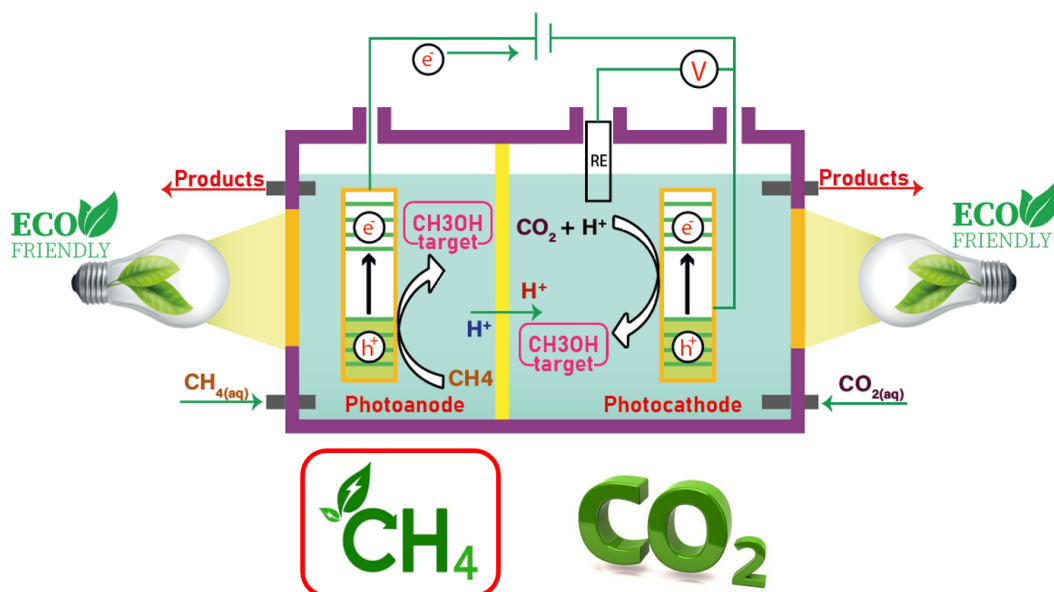


Figura 2 – Esquema de uma célula fotovoltaica para reação acoplada de metano e gás carbônico. Adaptado.²⁰

Na célula eletroquímica da Figura 2 se tem um compartimento fotoanódico e outro fotocatódico. Espera-se que no fotoanódico o metano seja oxidado e que íons de hidrogênio (H^+) ultrapasse uma barreira membranosa permeável que separa os 2 compartimentos e se direcionem para a parte catódica. Os elétrons seguirão por um sistema elétrico externo e irão para o compartimento fotocatódico que será um redutor do dióxido de carbono, aproveitando íons e elétrons gerados na parte anódica.

Se por um lado existem pesquisas que se dedicam a fazer um papel determinístico de um ou mais responsáveis pelo aquecimento global, por outro, há aquelas, eletro-oxidação de metano a metanol, que já estão se adiantando para resolução do problema, tendo em vista que o metano é uma fonte de carbonos e uma base para muitos compostos químicos.⁶ É amplamente reconhecido que mais de 90% das moléculas conhecidas pertencem à química orgânica, uma disciplina voltada para o estudo de substâncias que contêm carbono. Também é de conhecimento difundido que qualquer pesquisador que se proponha a trabalhar com o metano deveria dedicar muito tempo, e isso pode ser explicado na medida em que, se fosse possível humanizar a natureza, ela mesma teve dificuldades em oxidar o metano, pois se levou 1 bilhão de anos, depois da formação do planeta, para desenvolver algo de “útil” à vida como conhecemos utilizando esse hidrocarboneto, que foram os coacervados, que é uma espécie de primeira célula viva da terra primitiva. É nesse contexto que a fundamentação teórica se faz necessária para entender os desafios enfrentados ao se utilizar o metano como matéria prima.

1.2. A CATÁLISE DO METANO.

Em função da regra do octeto e buscando se parecer com o gás nobre de seu período (o Neônio), o carbono para formar a molécula de metano possui uma geometria tridimensional tetraédrica regular e não polar estável. Isso implica numa energia de ligação entre o carbono e o hidrogênio (C-H) de $+439,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^{14,21–26} Essa é a principal justificativa que faz com que essa molécula necessite de condições tão agressivas de oxidação, tradicionalmente. A Figura 3 mostra um panorama geral de como é possível contornar essas limitações.⁶

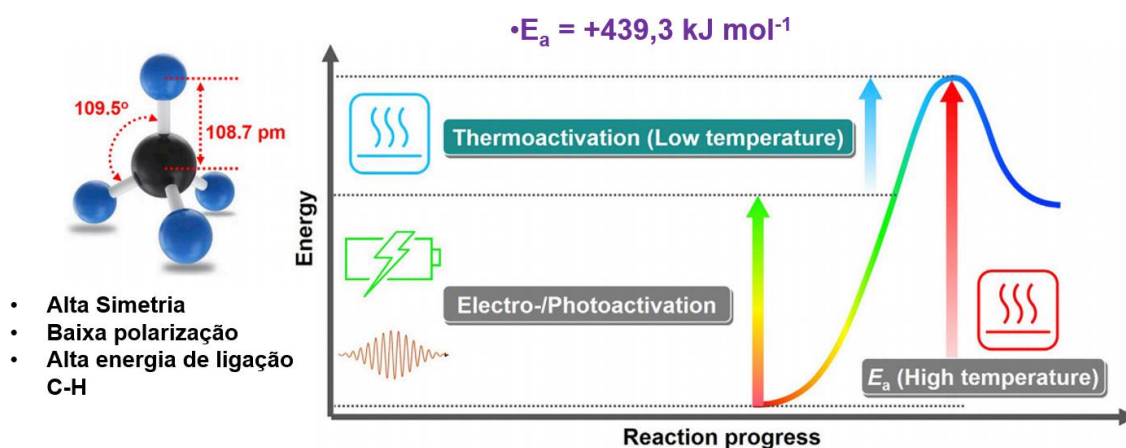
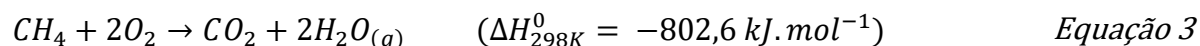
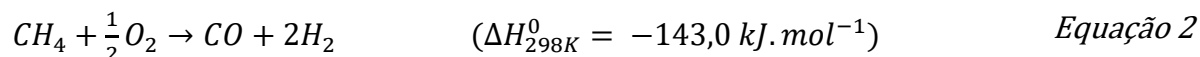
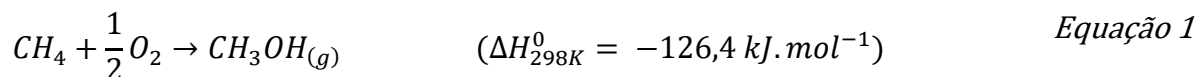


Figura 3 – Estrutura molecular do metano. Diagrama de energia para ativação da ligação C-H na molécula de metano em baixas temperaturas.⁶

A Figura 3 apresenta o diagrama da geometria da molécula de CH₄. Pode-se perceber que é um tetraedro perfeito com ângulos de ligação em 109,5° e comprimentos de ligação de 108,7 picômetros (pm). Ademais, na mesma figura os autores⁶ sugerem que parte da energia de ativação ($+439,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) necessária para iniciar o processo de oxidação do metano, pode ser derivado da Eletro e Fotoeletroativação. Industrialmente e em larga escala, a molécula de metano é convertida em hidrocarbonetos líquidos pelo processo de Fischer-Tropsch, que é popularmente conhecido como reforma de metano. A título de exemplo, o custo energético endotérmico da formação de gás de síntese (mistura de CO e H₂) é por volta de $+206,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo requerido temperaturas de 700 a 1100 °C. Além da oxidação total desse alcano a CO₂, algumas reações de oxidação de metano são famosas, como: a oxidação parcial de metano (*Partial Oxidation of Methane* - POM), acoplamento oxidativo de metano (*Oxidative coupling of methane* - OCM) e conversão

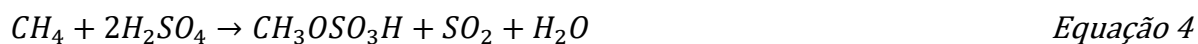
de metano em olefinas e aromáticos.^{3,6,27-35} Se por um lado os problemas sistemáticos (altas temperaturas e pressões, baixo rendimento, falta de estabilidade física dos reatores e seletividade) da reforma de metano pela via tradicional atenua a eficiência, por outro os catalisadores ativantes da ligação C-H promovem um desempenho promissor ao deslocar as rotas de síntese para condições não tão agressivas cobrindo totalmente ou em parte o custo da energia necessária para a ativação, e portanto, o interesse comercial de produção em larga escala, no futuro, poderá flertar com essas ferramentas catalíticas.⁶ Nesse sentido, a POM é a tecnologia que tem a maior tendência de se impor nesse cenário, pois é evidente os ganhos com esse método, levando em consideração que se propõe a facultar as reações em baixas temperaturas (<200 °C) e pressões (1 atm), tornado o processo menos arriscado e pouco oneroso, relativamente.^{2,4, 31-34} Além disso, existe uma possibilidade de controlar a seletividade das reações por meio do potencial aplicado, o que pode torna a via de metanol, que em termos termodinâmicos é menos suscetível em relação a produção de *syngas* (mistura gasosa CO + H₂) em altas temperaturas, possível, tendo em vista as equações (1,2 e 3) termodinâmicas a seguir:



Em termos econômicos, não é ideal, mas algumas reações da POM acontecem em temperaturas em torno de 600 °C. Contudo esses valores podem ser amortizados utilizando meios reacionais oxidantes (H₂O₂, O₃, NO_x, K₂S₂O₈). Ademais, quando potenciais elétricos e irradiação luminosa são dispostos ao sistema como forças motrizes, as energias dos elétrons reacionais podem ser alteradas em cerca de 3 eV, que pode ter potência suficiente para ultrapassar as barreiras termodinâmicas da ativação de C-H. Isso contribui para controlar a seletividade para produtos úteis de reação, como o caso do metanol, por meio da manipulação de forças, como por exemplo o potencial elétrico. Vale ressaltar que essa característica de decomposição energética é impraticável em métodos tradicionais de termocatálise, por não ser seletiva o suficiente.³²

Até 2019, o catalisador bimetálico com maior eficiência eletroquímica para converter metano tinha sido o Pd|Au, operando em 50 °C e detendo seletividade pouco maior que 6 %.^{40–42} Isso porque esse catalisador bimetálico foi responsável por gerar peróxido, que co-catalisa o metano.⁴³ Existe ainda o V₂O₅|SnO₂ que tem o potencial de ser o melhor catalisador para reação de metano à metanol, tendo eficiência maiores que 60 %.⁴⁴ Segundo os autores, a explicação se deve que ao misturar uma quantidade de água ao metano, o V₂O₅ se reduz à V⁴⁺, que são sítios ativos para oxidação da H₂O em radicais ânion oxigênio capaz que eletro-oxidar o metano. Observando as diferenças nas naturezas desses dois materiais diferentes, é possível intuir que qualquer sistema eletroquímico de baixa temperatura pode ser utilizado quando o catalisador é capaz ativar a ligação C-H.⁶

Ademais, os eletrólitos também tem funções na eletrocatalise. Em sistemas com PdSO₄, atuando em meio oxidante de ácido sulfúrico, um fenômeno de proteção de superoxidação é evitado pelos intermediários -OSO₃H ou -SO₃H, que forma o produto estável CH₃OSO₃H (bissulfato de metila), e que pode ser hidrolisado em metanol. As equações 4, 5 e 6 apresentam o mecanismo abordado:



Assim, o caminho para a conversão de metano nesse meio é a disponibilidade cíclica e sustentável dessas espécies de alto estado de oxidação (H₂S⁺⁶O₄) para gerar da clivagem da ligação C-H, mas, que em termos práticos, são re-sintetizados lentamente, tornando-se os agentes limitantes da reação. Nesse sentido, a saída para contornar essas barreiras cinéticas pode, supostamente, estar nos complexos Metal-SO₄.³⁷

Apesar do desempenho considerável, o meio fortemente ácido provoca uma série de complicações ao sistema. Por outro lado, em meio alcalino de NaOH, utilizando eletrodos de TiO₂ e sob potenciais moderados (0,4 V vs. RHE), observou-se uma seletividade para CO por volta dos 82 %, devido à excitação dos elétrons dos oxigênios para o Ti⁴⁺ provocando o surgimento de Ti³⁺, que, posteriormente, o radical

oxigênio pôde remover o primeiro hidrogênio para formar o Ti-O-CH₃. Sem esse processo a preferência de oxidação total seria a mais favorável.⁶

Em termos de dispersão do metano no solvente, outra grave adversidade é a pouquíssima solubilidade desse hidrocarboneto em soluções aquosas, principalmente em meio neutro e alcalino. Acredita-se que solventes apolares líquidos poderiam aumentar a dispersão do metano, embora o eletrólito formado tivesse preferência na eletro-oxidação.^{26,45-48} Outra opção seria eletrodos de difusão de gás, os quais propiciam um incremento das interfaces gás-líquido-sólido para aumentar a eletrocatalise, com é o caso do TiO₂|RuO₂|PTFE.⁶

Outro grande desafio da eletro-oxidação do metano consiste na dicotomia entre a seletividade para conversão do metano e a concorrência que possui com a reação de evolução de oxigênio (*Oxygen evolution reaction* - OER). Uma investigação mostrou que existe uma associação entre os potenciais de ativação a ligação C-H e os potenciais eletroquímicos da ligação oxigênio-superfície metálica. Nessa conjuntura, foi identificado que o oxigênio precisa se aderir fracamente a superfície para obtenção dessa atividade. Ainda pode-se observar que há poucos candidatos metálicos com propriedades eletroquímicas disponíveis para eletro-oxidar com eficiência o metano sem gastos energéticos para oxidar seu concorrente em maior concentração que é a água. Contudo os pesquisadores vem se dispendo esforços para construir um modelo direcionador para identificá-los.³

1.3. TERMODINÂMICA DA OXIDAÇÃO DO METANOL.

Compreender os materiais catalíticos é fundamental, mas ainda é necessário justificar a escolha estrutural dos processos eletrocatalíticos. Portanto, é preciso compreender o modo de operação dos processos de multi-estágios podem ser empregados para a oxidação de metano e, não somente isso, mas também a dificuldade em estender as já limitadíssimas infraestruturas de plataforma de produção, principalmente as oceânicas. Portanto, é nesse contexto que eletrocatalise pode se legitimar, tendo em vista a simplicidade estrutural física de uma célula eletroquímica como observado, anteriormente, na Figura 3, que é uma versão idealizada do dispositivo de conversão de dióxido de carbono e metano, onde um dos compartimentos seria dedicado a fotoeletroredução de CO₂ e no outro a fotoeletro-

oxidação de CH₄. Ambos os lados são “devotados” à produção do metanol. Para uma visão mais eletroquímica, que é o foco deste trabalho, a Figura 4 simplifica a parte de produção de metanol por metano na parte anódica do reator, porém sem a utilização de luz.⁴⁹ Ademais, a Tabela 1 mostra um conjunto de semirreações eletroquímicas de possibilidades de reações em superfícies eletródicas.

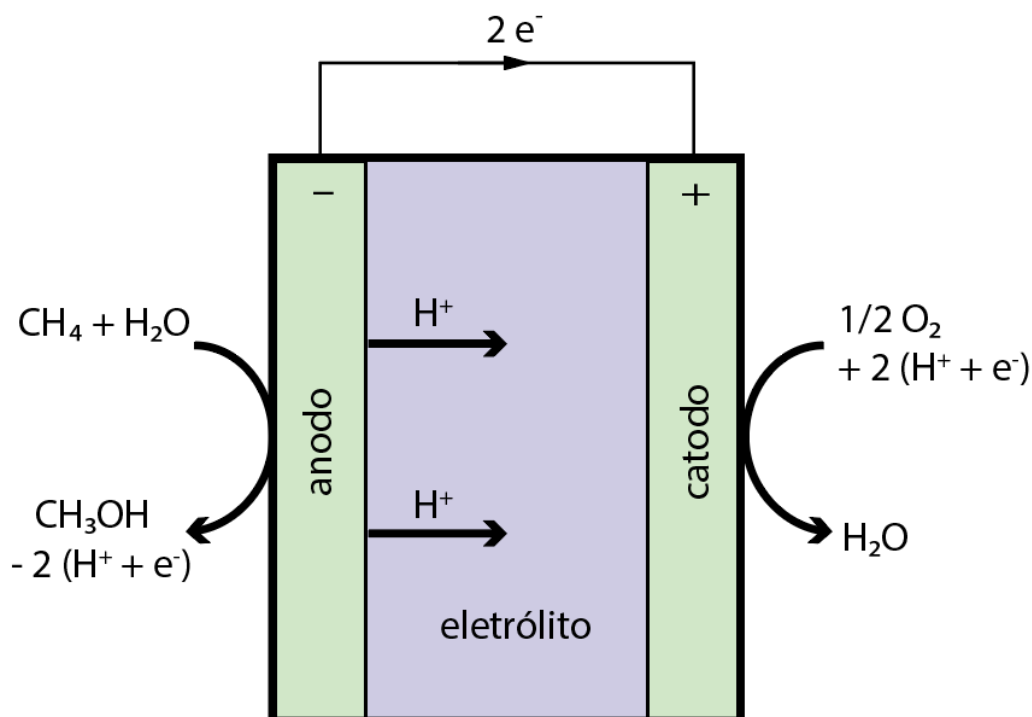


Figura 4 – Esquema simplificado para o oxidação de metano (adaptado).³

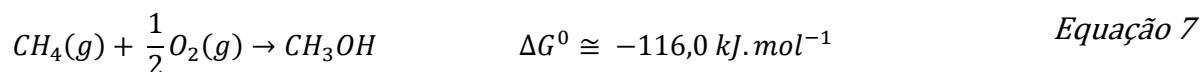
Tabela 1 – Algumas possibilidades de reações relacionadas a conversão electrocatalítica do CH₄.³⁷

<i>Equações</i>	<i>E**</i>
$CH_4(g) + H_2O(l) \rightarrow CH_4OH(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$	0,58
$CH_4(g) + H_2O(l) \rightarrow HCHO(aq) + 4H^+(aq) + 4e^-$	0,46
$CH_4(g) + 2H_2O(l) \rightarrow HCOOH(aq) + 6H^+(aq) + 6e^-$	0,26
$CH_4(g) + H_2O(l) \rightarrow CO(g) + 6H^+(aq) + 6e^-$	0,26
$CH_4(g) + 2H_2O(l) \rightarrow CO_2(g) + 8H^+(aq) + 8e^-$	0,17
$2CH_4(g) \rightarrow C_2H_6(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$	0,35
$2CH_4(g) \rightarrow C_2H_4(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$	0,44

***E (V) vs. NHE (pH 0, 298 K)*

A Tabela 1 mostra que do ponto de vista eletroquímico é mais favorável a oxidação total do metano à CO₂ (0,17 V vs. NHE) do que a oxidação parcial desse

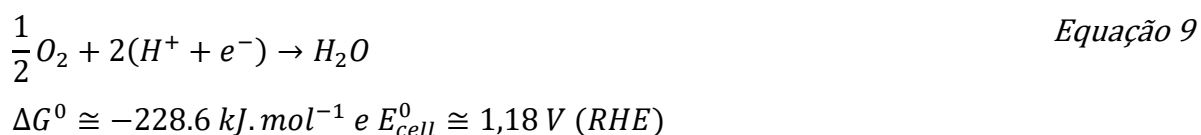
mesmo alcano à CH₃OH (0,58 V vs. NHE). Adentrado na análise termodinâmica, as reações da Figura 4 são mostradas a seguir. Primeiro pela reação global:⁶



O metano é oxidado no anodo:



Enquanto no catodo o oxigênio é reduzido:



Assim o potencial de célula ($E_{cel} = E_{red} - E_{oxi}$) tem valor de 1,81 V vs. RHE.

Fica evidente que uma célula eletroquímica, em comparação à uma indústria de reforma de metano tem simplicidade, risco e portabilidade menores. Contudo, existem três grandes barreiras a serem superadas antes da implementação que são: evitar a eletro-oxidação completa até CO₂, a ativação deste hidrocarboneto e, por fim, impossibilitar ou mitigar o ganho na preferência pela oxidação da água a O₂ que as células eletroquímicas comuns possuem.

Abordando a oxidação completa a CO₂, o controle pode estar relacionado os processos eletroquímicos ocorridos na interface eletrólito-eletrodo. Em geral, eletrodos metálicos atuam como super-oxidantes, por promoverem cobertura suficiente de intermediários *O (oxigênio atômico ligado ao eletrodo). Por exemplo, metais como a platina são extremamente seletivos a CO₂, > 90 %, por esse motivo. Contudo, óxidos como V₂O₅|SnOx tem seletividade menor, cerca de 60%, de produzir CO₂. Existem relatos na literatura de eletrodos ambivalentes atuando paralelamente como redutor de O₂ e oxidante do CH₄, mistura que deve ser evitada por ser, potencialmente, explosiva. Acredita-se que superóxidos sejam os agentes que removeriam o próton do metano nesse processo. ^{36,49}

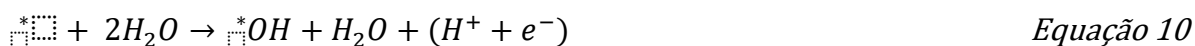
Em termos de seletividade, o *O deve estar, preferencialmente, a uma distância favorável o suficiente de seu análogo vizinho para evitar formar $O_2(g)$, pois é nesse intermediário que se concentra o fundamento para oxidação do metano. Portanto, para ter força motriz necessária o catalisador deve se ligar fracamente ao oxigênio e os potenciais catalíticos devem ser suficientes o bastante para promover a reação $H_2O + ^* \rightarrow ^*O + 2(H^+ + e^-)$. Porém, nessa mesma faixa de potencial, a grandeza pode ser alta o suficiente para também evoluir gás oxigênio. Esse fato deixa claro que é a energia de adsorção *O -superfície que controla a seletividade da reação metano-metanol.³ Por exemplo, um eletrodo que tenha superfície de dois materiais distintos, estando num determinado potencial, o primeiro pode adsorver o oxigênio enquanto o segundo não, praticando a vacância entre os *O almejada.

Outro desafio a ser considerado são os quase 700 kJ.mol^{-1} liberados a mais na formação do CO_2 em relação ao metanol (equações 1 e 33). Para contornar essa situação, é viável retirar o metanol formado de perto da superfície do eletrodo. Difusão e, principalmente, convecção podem ser adicionados ao sistema.⁵⁰

Subvertendo esse problema, é possível ajustar a superfície eletródica para realçar a reatividade dos átomos oxigênio adsorvidos, fenômeno diretamente ligado com a ativação do metano. Em outras palavras, a seletividade para metanol implica em uma ligação metal-oxigênio fraca e que também não deve ter força o suficiente para evoluir o oxigênio. Assim, alguns candidatos a esse processo de adsorção OOH – com etapa de potencial limitante ($G_O - G_{OH} < 1,6 \text{ eV}$) e $1,3 \text{ eV} < G_O < 3,2 \text{ eV}$, que possuem energia de ativação em temperaturas razoáveis – poderiam ser: IrO_2 , RuO_2 , RhO_2 , $WTi_2C_2O_2$ e $TaHf_2C_2O_2$.³ Entende-se G_O e G_{OH} como as energias livres dos respectivos intermediários.³

1.4. MECANISMO REACIONAIS DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANO.

Em detalhes, para dar início a conversão eletroquímica de metano é necessário a produção de oxigênio atômico adsorvido a partir da eletrólise da água. A seguir estão as partes elementares desse processo:³



Onde * representa um sítio ativo da superfície. Para oxidar metano à metanol é importante que o intermediário *O, embora fracamente ligado à superfície, seja estável. Para efeito de comparação, o NbO₂ é mais vantajoso em termos energéticos, para formar *O (1,41 eV) quando comparado com PtO₂ (3,54 eV). As energias associadas por etapas seriam:⁵¹

$$\Delta G_1 = G_{O_2} - G_{OOH} \quad \text{Equação 14}$$

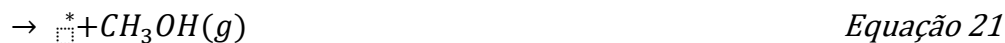
$$\Delta G_2 = G_{OOH} - G_O \quad \text{Equação 15}$$

$$\Delta G_3 = G_O - G_{OH} \quad \text{Equação 16}$$

$$\Delta G_4 = G_{OH} \quad \text{Equação 17}$$

O passo limitante do processo de evolução é o máximo das energias ΔG_{1-4} . Os intermediários, uma vez ligados à superfície, não tem energias alteradas mesmo com variação de material do catalisador. Uma escala universal demonstra que a diferença entre as energias de G_{OH} e G_{OOH} é por volta dos 3.2 eV. Um catalisador para oxidação de metano precisa ser capaz de dificultar o passo da equação 11 para a equação 12, ou seja, de modo algum deve permitir, em larga escala, a de formação do intermediário *OOH, tendo em vista que este segundo leva a formação do gás oxigênio. Contudo, é essencial permitir a formação dos radicais *OH e *O.⁵²⁻⁵⁴

A continuidade da reação se detém a tratar da etapa de catálise térmica entre o oxigênio atômico ligado a superfície do eletrodo e o metano, como segue:³



Onde o * é o mesmo sítio ativo da Equação 10 contendo o oxigênio formado na Equação 11. Nesse mecanismo, observa-se que o intermediário de oxigênio atraca a molécula de metano à superfície por meio do hidrogênio. O oxigênio quebra a ligação C-H, ficando com o hidrogênio e se liga ao carbono na sequência, para formar H₃C-OH. Posteriormente, o sítio ativo é abandonado pela molécula de metanol no estado gasoso.³

Analisando a estrutura da molécula do estado de transição (CH₃), é possível identificar que sua geometria possui ângulos de 120 ° para as ligações H-C-H, ou seja, é plana, em contraste com a molécula de metano (109° para H-C-H, tetraédrica). Isso insinua que para ativar o metano, isto é, clivar a ligação H-C, é requerida energia próxima para doar um único átomo de hidrogênio a superfície Metal-*O. Essa mudança, em termos energéticos, pode ser descrita como:³

$$E_{act}^{estimated} = (E_{CH_3(g)} - E_{CH_4(g)}) + (E_{\ddot{O}H} - E_{\ddot{O}}) \quad \text{Equação 22}$$

Essa equação mostra um detalhe importante, que é a conversão da hibridização de sp³ no CH₄ para sp² em CH₃, ao passo que o oxigênio atômico (Metal=*O) perdeu a dupla ligação que tinha com superfície e formou um grupamento Metal-O-H-CH₃ ainda adsorvido, que foram os passos desenvolvidos nas equações 18 e 19.³

Para dar continuidade, os diagramas na Figura 5 mostram as energias de livre da reação de evolução de oxigênio em alguns materiais.

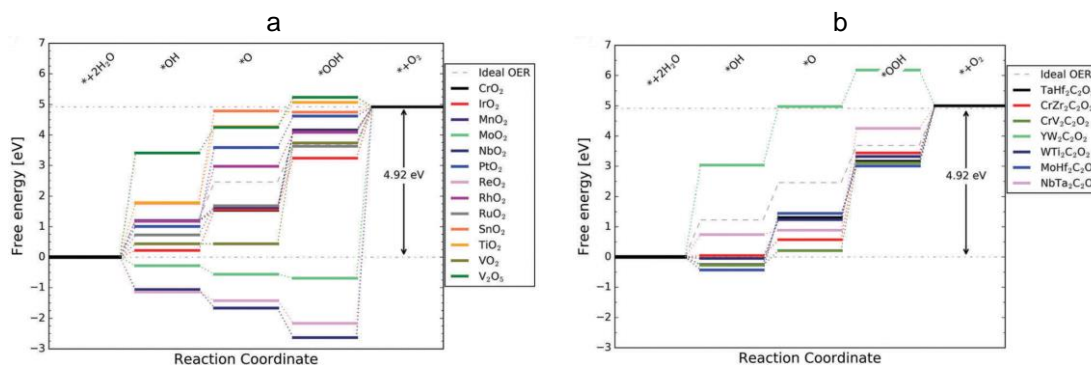


Figura 5 – Diagramas das energias livres da reação de evolução de oxigênio. Em a) óxidos metálicos e b) MXenos.³

Nesses gráficos (a e b) é possível inferir as seguintes aproximações, para uma gama considerável de substâncias químicas ideais para evolução de oxigênio: $G_o \approx$

$2G_{OH}$ e, segundo que $G_{OOH} \approx G_{OH} + 3.2 \text{ eV}$. Considerando a imagem na Figura 6, temos:³

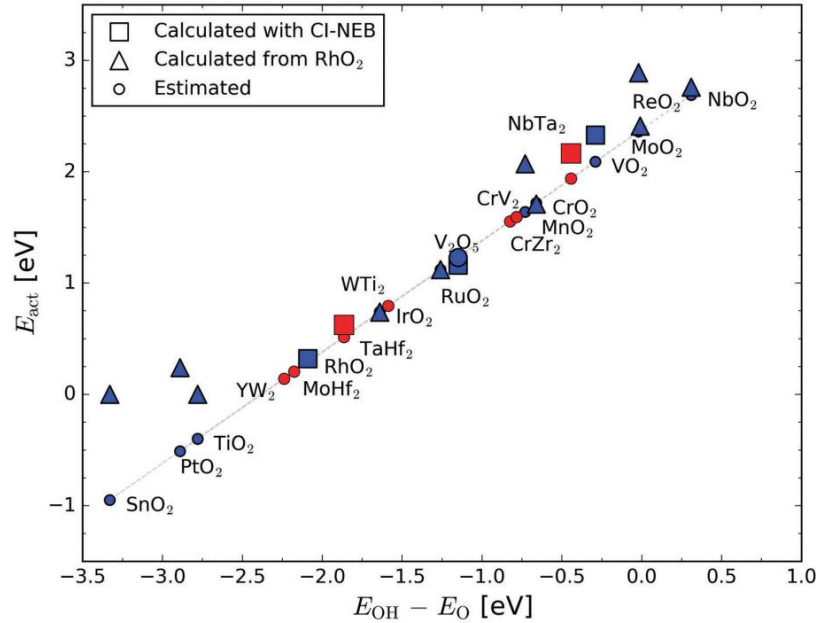


Figura 6 - Energia de ativação do metano em função da mudança de hibridização sp^3 - $sp^{2,3}$.

Mediante a Figura 6 é possível estabelecer, por cálculos teóricos, a seguinte relação: a energia de ativação E_{act} (ordenada) tem um comportamento linear com a mudança de hibridização sp^4 - sp^3 ($E_{OH} - E_O$, abscissa), de modo que unindo essas suposições com os argumentos da Figura 5, assim como as equações de 14 à 17, podemos encontrar uma relação entre as energias de ativação para as reações concorrentes de metano e oxigênio:

$$E_{act}^{calc} = (E_{*(OH...CH_3)} - E_{*(O...CH_4)}) \quad \text{Equação 23}$$

$$E_{act}^{CH_3OH} = -\frac{1}{2}G_O + 2.4 \quad \text{Equação 24}$$

$$E_{act}^{O_2}(U) = -\frac{1}{2}G_O + 3,2 - cU \quad \text{Equação 25}$$

O valor de 2,4 na equação 24 é oriundo da equação 16 na formação o oxigênio atômico na superfície do eletrodo. Por outro lado, o valor 3,2 é proveniente da etapa adicional na formação do oxigênio gasoso, relativa ao intermediário $*OOH$, que seria uma barreira a mais. A equação 24 não tem dependência do potencial U , sendo apenas uma característica térmica, diferentemente da equação 25.³

1.5. MECANISMOS CINÉTICOS DA OXIDAÇÃO DO METANO.

Mantendo o modelo cinético simples e ainda descrevendo as partes importantes da química, considera-se:³



Que podemos encontrar:³

$$R_{CH_3OH} = p_{CH_4} k_2^+ \theta_{\square^*O} = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O} k_2^+ K_1(U)}{1 + p_{H_2O} K_1(U)} \quad \text{Equação 29}$$

$$R_{O_2} = p_{H_2O} k_3^+(U) \theta_{\square^*O} = \frac{p_{H_2O} k_3^+(U) K_1(U)}{1 + p_{H_2O} K_1(U)} \quad \text{Equação 30}$$

Onde θ_{\square^*O} é a quantidade (cobertura) do intermediário \square^*O na superfície do eletrodo. Seguindo:³

$$K_1 = \frac{k_1^+}{k_1^-}; k_2^+ = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{E_{act}^{CH_3OH}}{k_B T}\right); k_3^+(U) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{E_{act}^{O_2}(U)}{k_B T}\right)$$

Nota-se que a constante k_2^+ se difere de k_3^+ por não possui dependência de U (potencial aplicado), levando em consideração que é uma reação puramente térmica.

1.6. FUNDAMENTOS ELETROQUÍMICOS.

Apesar da indicação que catalisadores óxidos seriam melhores sítios ativos para a oxidação de metano, a baixa condutividade destes materiais faz necessária a integração com materiais condutores. No atual estágio da pesquisa, é importante que estudos fundamentais utilizem eletrodos simples, de fácil fabricação, a fim de interpretar os fenômenos ocorrentes durante as várias etapas da oxidação. A primeira escolha seria a Pt, que é o metal de eletrodo de trabalho padrão de comparação mais utilizado em sistemas de oxidação eletroquímica. No entanto, alguns estudos^{55–57} indicam que eletrodos de ouro (Au) possam ser as melhores escolhas, pela menor possibilidade de envenenamento frente à geração de CO, que pode ser um dos produtos de reação. Para melhor entendimento da escolha do ouro em vez do eletrodo de platina para as eletrólises do metano, se partiu da janela eletroquímica da água na platina, como na Figura 7.

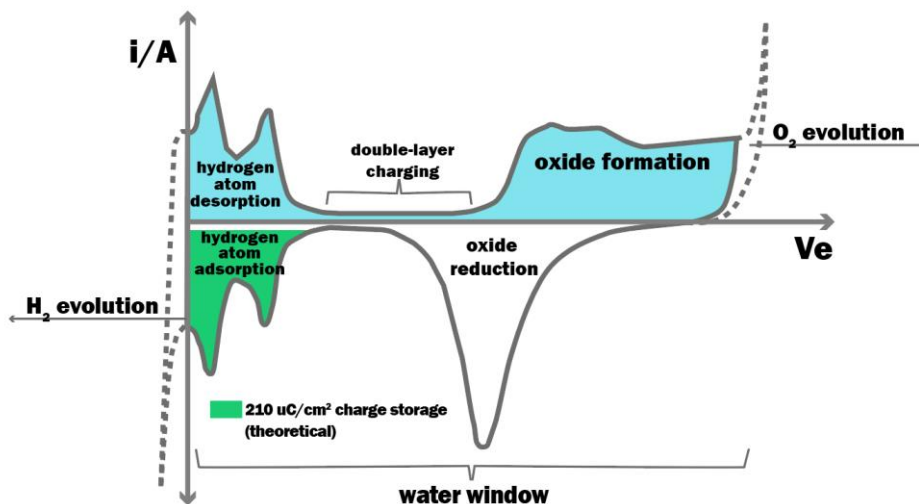


Figura 7 – Perfil artístico da janela eletroquímica da água na superfície da platina policristalina.

A Figura 7 é uma representação artística do que seria a voltametria cíclica em meio ácido (H_2SO_4) sob a superfície da platina policristalina ou *bulk*. As variações verticais bruscas nas correntes são um indicativo de que alguma reação de oxirredução, na faixa de potencial observada, está ocorrendo, ou seja, são processos faradáicos. A região em verde, geralmente é integrada para obter a área eletroativa do eletrodo. A varredura de subida de potencial segue no sentido positivo do eixo do domínio, já o eixo das ordenadas são as correntes obtidas. Em baixo potenciais temos a região de adsorção e dessorção de hidrogênio, onde há uma preferência de utilização dos sítios ativos da platina para redução da água. Subindo o potencial temos

a região de carga e descarga da dupla camada elétrica, que são processos capacitivos, seguido se novos processos faradáicos da região dos óxidos de platina. Acima desse último potencial, a evolução do oxigênio fica cada vez mais pronunciada, tendo em vista o aumento significativo das correntes nesses potenciais, algo semelhante, porém invertido para as correntes, ocorre na evolução de hidrogênio em baixo potenciais.⁵¹ Para concluir, outros dois perfis artísticos foram sobrepostos na Figura 7 para obter a Figura 8 a seguir:

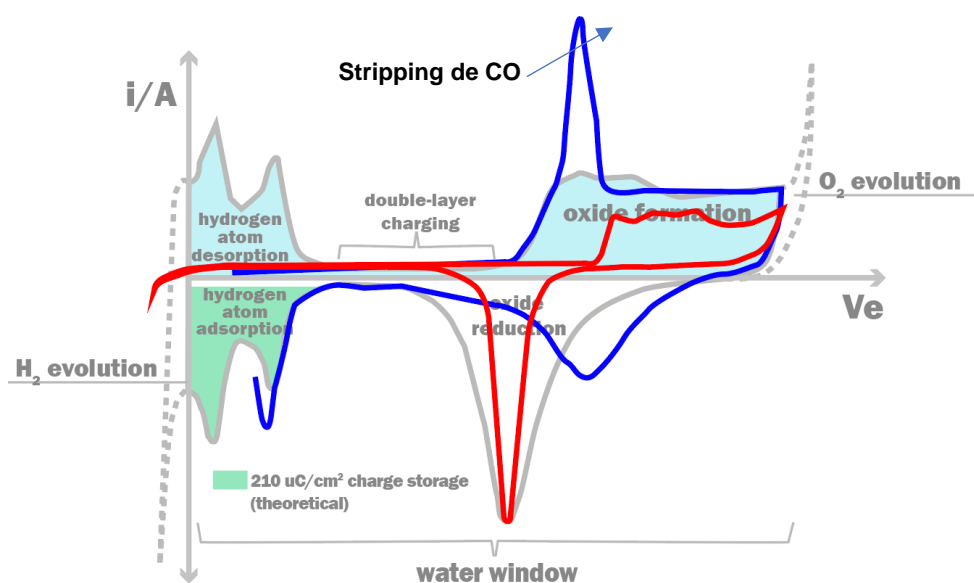


Figura 8 – Sobreposições do perfil de platina com perfil do ouro (vermelho) e perfil do stripping de CO em sobre a platina (azul).

O perfil em vermelho mostra como seria o comportamento voltamétrico do ouro para a mesma janela de potencial da água em pH ácido. É possível reparar que a principal diferença está na região de adsorção-desorção de hidrogênio, que é inexpressível no ouro comparado com a platina. As demais regiões de reações oxirredução, embora com perfis diferentes, são existentes em ambas as voltametrias. Adicionalmente, a curva em azul mostra o desenho para o *stripping* de CO (região de potencial onde ocorre a remoção do monóxido de carbono) da superfície do eletrodo na região de óxido de platina. Como as reações eletroquímicas podem gerar muitos produtos, pode haver formação do produto venenoso para platina que é o CO, mesmo que em baixas concentrações. Em função disso, os sítio ativos envenenados se tornam, praticamente, inúteis na medida em que uma tripla ligação com retro-doação de pares de elétrons entre o CO e a platina se promove, fazendo com que o eletrodo perca a eficiência.³ O eletrodo de ouro não possui essa deficiência da platina pois o

CO se adsorve fracamente ao metal dourado, sendo esta adsorção considerada reversível.⁵⁸

1.7. A DUPLA CAMADA ELÉTRICA.

A seguir temos um esquema da dupla camada elétrica na Figura 9.

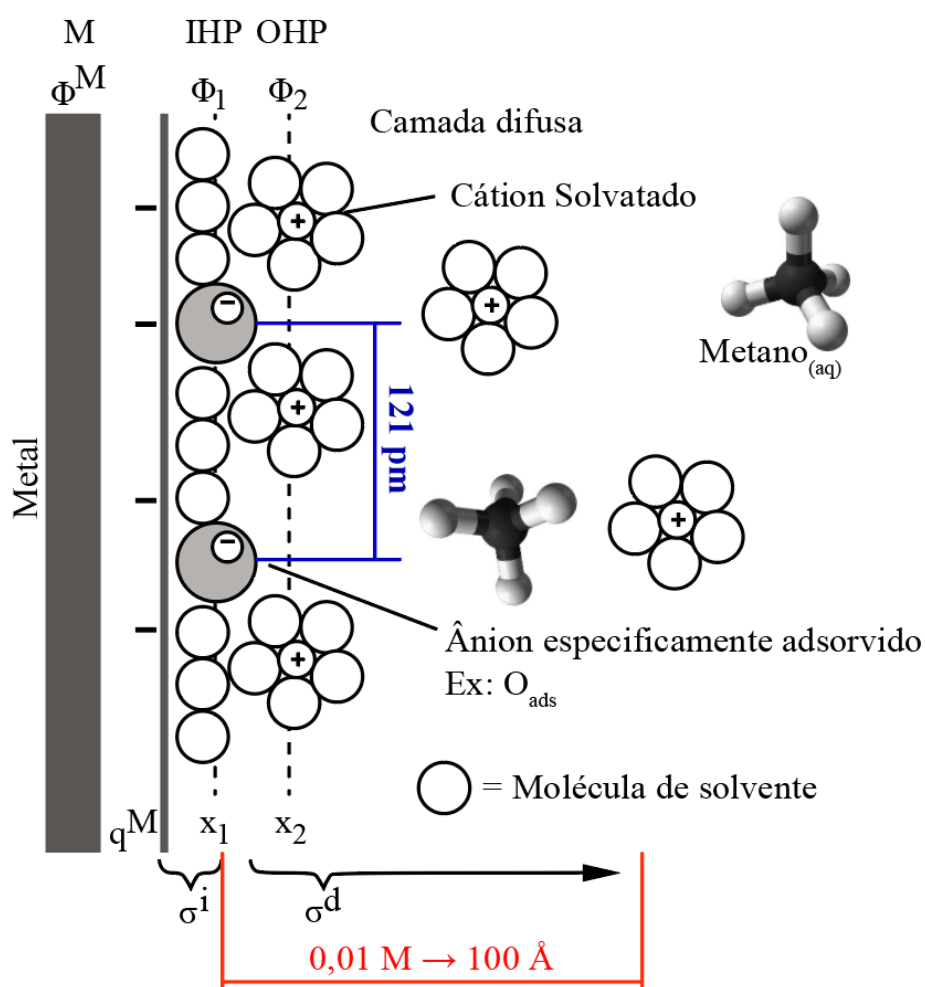


Figura 9 – A dupla camada elétrica para um catalisador metálico com sítio ativos desativados por cátions da família 1A da tabela periódica. Adaptado.⁵⁹

O diagrama da Figura 9 mostra um eletrodo metálico e a região em suas proximidades ocupadas pelo eletrólito. Acredita-se que nessa parte líquida mais próxima se tem várias camadas elétricas que são formadas. No entanto, a mais interna de todas é chamada de plano interno de Helmholtz (*Inner Helmholtz Plane - IHP*), onde contém o solvente que está em contato com o metal e, as vezes, íons

especificadamente adsorvidos, a uma distância x_1 . Por outro lado, íons solvatados do seio da solução podem se aproximar até uma distância x_2 , que é chamado de plano externo de Helmholtz (*Out Helmholtz Plane* - OHP), os quais são considerados íons não especificadamente adsorvidos. A extensão linear dessa segunda camada, chamada de difusa, é dependente da concentração do eletrólito, e caso a concentração do eletrólito fosse, por exemplo 0,01 molar, teria um alcance ortogonal em relação ao eletrodo de 100 angstroms.⁵⁸ Uma espécie não especificadamente adsorvida só pode reagir até o OHP e a força que essa experimenta é menor que a diferença de potencial do eletrodo para com o solvente, ou seja, a água vai ter mais facilidade de reagir que o metano, por exemplo. Nesse cenário, a escolha de um eletrólito, onde seus íons deem a distância suficiente para que os oxigênios vizinhos adsorvidos não tenham interação é desejável. Intuitivamente, para evitar a OER, esse espaço deve ser maior que os 121 picômetros de distância, que é o comprimento da ligação sigma entre os oxigênios. Contudo, como já mencionado, o eletrodo precisa adsorver o oxigênio, pois os mesmos serão utilizados na formação do metanol.⁵⁹

Assim, com intuito de limitar a cobertura de oxigênios propícios à OER na superfície do eletrodo, existem numerosas reações de oxidação catalisadas em platina que dependem do tamanho do raio do cátion. Experimentos na literatura indicam que eletrólitos contendo M-OH aumentam as correntes à medida que o raio do íon positivo ($M = K, Na$ ou Li) aumenta.⁶⁰ Esse fenômeno é esclarecido da seguinte forma: uma camada de hidroxila OH é adsorvida especificadamente na superfície do eletrodo, e essas espécies têm uma forte atração por metais com carga efetiva positiva elevada. Assim, cátions pequenos hidratados são mais atraídos por essas OH_{ads} , resultando em um empacotamento que bloqueia as espécies orgânicas eletroativas, por aumentar o tamanho do plano interno de Helmholtz. Adicionalmente, espera-se que a dinâmica da dupla camada elétrica seja modificada por esses cátions, afetando assim a transferência de cargas (prótons-elétrons). Um dos efeitos do bloqueio da superfície eletrocatalítica é a redução na taxa de quebra de ligações C-C, o que dificulta a obtenção de carbonatos, na eletro-oxidação de etileno glicol. Enquanto concentrações baixas do ânion OH^- no volume total da solução diminuem a clivagem de C-C em função do transporte de massas, concentrações altas desse ânion na parede do eletrodo a inibem. Vale ressaltar que esse mesmo íon impede a reabsorção de produtos de reação, limitando a reação completa para CO_2 e atuando como um

agente seletivo. Por outro lado, as oxidações com espécies de 3 carbonos parecem ser mantidas, afetando, em particular, a produção de espécies mais oxidadas, como o carbonato. A explicação para tal fenômeno está correlacionado com a interação que OH_{ads} e os cátions fazem. No caso dos íons positivos menores, a exposição dos sítios ativos do eletrodo diminui em relação aos maiores, o que impede que compostos orgânicos multi-carbônicos estabeleçam multi-ligações com os multi-sítios ativos da parede catalítica do eletrodo.⁶⁰ A ideia desse trabalho com relação ao tamanho dos cátions, foi avaliar se o efeito das hidroxilas e cátions da família dos metais alcalinos especificadamente adsorvidos poderiam oferecer a distância necessária para que os $^*\text{O}$ não possam interagir entre si e evoluir gases, já que esses adsorvente não saem do plano interno do eletrodo, pois fazem parte do *IHP*.

Com todas essas informações, as variáveis utilizadas nesse trabalho se resumem ao tipo de eletrólise que será praticado, podendo variar a intensidade do potencial eletroquímico aplicado, ou fixar uma corrente e variar o potencial. Outra seria o tipo de eletrólito utilizado, onde poderia variar o pH, os tipos de íons, quantidade de oxigênio disponível, quantidade de carbonatos, o raio dos cátions e condutividade elétrica por meio da concentração.

1.8. INTERESSES E EXTENSÃO DO TRABALHO.

A extensão desse trabalho seria a união da parte anódica com oxidação do metano com a parte catódica com redução do dióxido de carbono, num mesmo sistema eletroquímico que pudesse gerar metanol, com os menores recursos financeiros possíveis. Isso inclui energia elétrica, materiais de eletrodo, materiais de eletrólito, espaços físicos, segurança e planejamento de diagramas de células. Esse trabalho se resume ao preâmbulo da pesquisa com eletrodo de ouro. Esse é um material padrão na eletroquímica, e é o ponto de partida para caracterizar os demais eletrodos, que, potencialmente, são mais funcionais e baratos, como o eletrodo de cobre por exemplo. Esses aspectos são correlacionáveis com consumo energético, pois a operação da célula em baixo potenciais, com alta seletividade para o produto que se deseja e com materiais baratos, reduzem os custos de produção por esse sistema, e por conseguinte, aumentam os ganhos financeiros.

Essa tese não foi além desse ponto, ou seja, o estudo com o eletrodo de ouro, não somente por fatores relacionados à pandemia de SARS-Cov-2, mas também pelos custos onerosos de tempo de pesquisa, uma vez que, para caracterizar o eletrodo, foram necessários seguir os protocolos que requerem 24 horas de experimentos. Num primeiro momento, não foi possível atingir um nível adequado para realizar uma validação experimental que exigisse um tempo menor de investimento, no que cerne o tempo de eletrólises. Mesmo assim, pôde se obter resultados passíveis de discussão. Pesquisadores que almejam dar sequência nesse trabalho devem, portanto, investir esforços na tentativa de reduzir o tempo experimental, objetivando realizar vários experimentos diários a fim de coletar um conjunto de dados que descrevam muito melhor o sistema do que o aqui apresentado. Por fim, essa tese se destina não somente à contribuição para com o conhecimento humano, mas também a qualquer setor empreendedor que tenha interesse e condições para produzir metanol. Mais especificamente, a indústria sucroalcooleira em função dos objetivos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) em que se realizou essa pesquisa – embora não se possa descartar o potencial interesse dos maiores emissores de metano na atmosfera, que são a indústria petrolífera e demais ramos de produção de combustíveis fósseis, como as mineradoras de carvão, por exemplo.

2. OBJETIVOS.

O objetivo geral é: iniciar a construção do conhecimento na produção de um protótipo de reator eletrocatalítico escalonável promissor para converter CO_2 e CH_4 , oriundos da indústria de açúcar e álcool, em insumos de interesse comercial, por meio de uma otimização de protocolo. Esse começo se refere a padronização das células experimentais baseado nos conhecimentos literários existentes, assim como propor um direcionamento para pesquisadores que pretendam dar sequência a esses estudos. A metodologia consiste em: reproduzir dados confiáveis e consolidados em literatura a respeito do eletrodo convencional de ouro e extrapolar o entendimento sobre ele já conhecido, com a utilização de outros eletrólitos ainda não trabalhados, assim como buscar estipular, por meio de modelos matemáticos para elaboração de

técnicas de regressões, uma aproximação das quantidades de produtos nas eletrólises formados.

Em específico: seria as análises das variáveis dos seguintes processos: potencial e corrente aplicados na célula eletroquímica, pH, tipo de eletrólitos utilizados e concentração. As elucidações da eficiência e rendimento foram feitas por meio das análises dos produtos de eletroreação formados por meio da ressonância magnética nuclear e cromatografia gasosa. Esse procedimento experimental de análise pode contribuir para validar um sistema eletroquímico futuro, que visa obter uma estabilidade e capacidade catalítica do material após vários ciclos de utilização da célula na conversão eletrocatalítica do CH_4 em produtos, já que o ouro é um eletrodo padrão muito estável e serve como parâmetro de comparação na eletroquímica. Além disso, visa verificar a reprodutibilidade e seletividade, por meio da correlação de eficiência eletrocatalítica com material de eletrodo. Por fim, foi possível estipular uma metrificação de quais seriam as melhores condições de contorno para levar, não somente o metano a metanol, mas também os demais produtos, no reator de eletrocatalise, que foi em pH básico de KOH.

3. METODOLOGIA.

Aqui serão explicados os métodos empregados para a caracterização dos materiais, com os procedimentos experimentais detalhados ao final de cada subitem.

As soluções, as filtrações e lavagens foram conduzidas utilizando água ultrapura (resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), adquirida através do sistema Milli-Q[®] Direct ultrapure water (Type 1).

Foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH) > 95 %, hidróxido de potássio (KOH) > 90 %, hidróxido de lítio (LiOH) > 98%, bicarbonato de potássio (KHCO₃) > 99 %, bicarbonato de sódio (NaHCO₃) > 99,7 %, carbonato de lítio (Li₂CO₃) todos da Sigma-Aldrich[®] e ácido sulfúrico (H₂SO₄) > 95 % da Merck[®].

3.1. LIMPEZA DOS MATERIAIS.

O procedimento de higienização empregado neste estudo envolveu o tratamento integral do material utilizando duas soluções. Primeiramente, um tratamento oxidante foi realizado utilizando uma solução sulfonítrica (H₂SO₄ + HNO₃ 3:1, v:v, ambos concentrados), seguido por um tratamento químico com uma solução etanólica de NaOH (10 g de NaOH dissolvidos em 300 mL de etanol Merck[®]). Os materiais de vidro e politetrafluoretileno (PTFE) foram imersos em ambas as soluções por 30 minutos e, posteriormente, enxaguados abundantemente com água purificada. Esse procedimento assegura a remoção de resíduos orgânicos nos materiais.

3.2. ELETRÓLISES EXAUSTIVAS.

Nesse trabalho foi utilizado uma célula eletroquímica em formato H de vidro borossilicato com 2 compartimentos com capacidade de 29 mL em cada um, separados por uma membrana de Nafion[®], com tampas de PTFE, as quais tem orifícios para os 3 eletrodos utilizados, somados aos furos dos septos de entrada e saída de gás. Os três eletrodos utilizados foram: contra-eletrodo de malha de platina com área exposta a solução > 2 cm², eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl saturado (Ag|AgCl) e eletrodo de trabalho de ouro com 2 cm² de área geométrica exposta a solução. A construção do eletrodo de referência de Ag|AgCl foi feita: embutindo um

fio de prata lixado com granulação 600 e anodizado, para formar um filme fino de cloreto de prata, sob uma solução ácida de 0,3 M de HCl, em um compartimento de vidro com KCl e alguns granulados de AgNO_3 . O eletrodo de trabalho foi construído com uma haste metálica que prendia o eletrodo de ouro de 1 cm^2 de face. O contra-eletrodo foi construído em uma malha de platina embutida no vidro. O sistema externo de conexões utilizados como condutor de elétrons foi feito com os próprios cabos padronizados do potenciostato. O diagrama da célula eletroquímica pode ser observado na Figura 10:

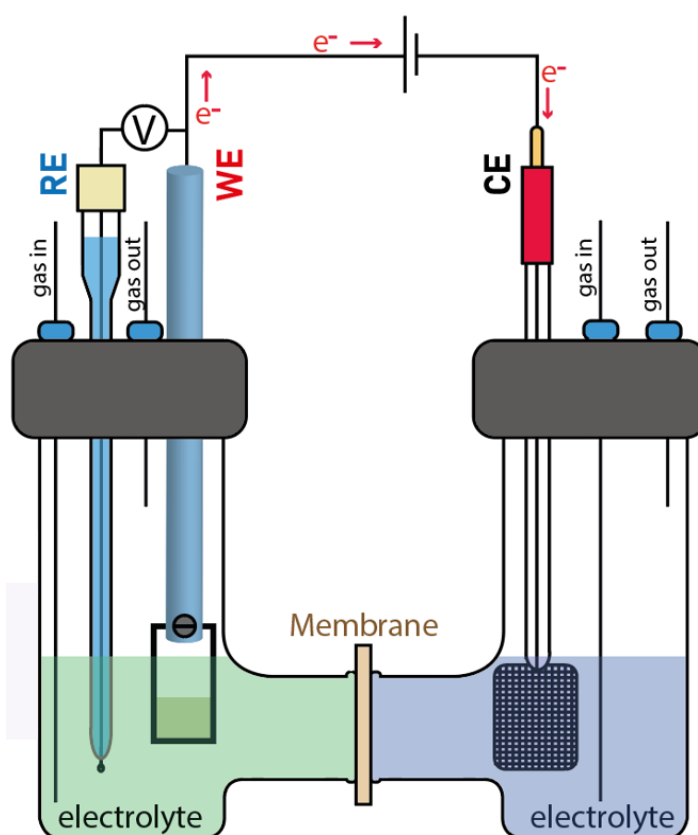


Figura 10 – Diagrama da célula eletroquímica utilizada nos experimentos de eletrólises exaustivas.

O diagrama da Figura 10 mostra que a célula eletroquímica possui septos para permitir que os gases, tanto inerte (N_2), quanto analítico (CH_4), entrem na célula, por 25 minutos, para remoção de oxigênio gasoso e demais gases do ar atmosférico indesejáveis para que os experimentos tenham reprodutibilidade, já que esses resíduos podem interferir nos perfis voltamétricos. Os eletrodos de referência e trabalho devem ficar próximos para mitigar erros por queda ôhmica. E por fim, os três eletrodos são ligados à um microcontrolador chamado de potenciostato (PGSTAT30

Autolab) da empresa Metrohm, o qual pode ser programado por um processador com o software Autolab Nova[®] (1.0.1) a ele conectado.

Para garantir a reprodutibilidade dos dados, um pré-tratamento da superfície do eletrodo era feito em duas etapas, uma química e outra eletroquímica. Primeiramente, os eletrodos eram imersos por 5 minutos em solução 1:3:7 de H₂O₂:H₂SO₄:H₂O (“piranha”) sendo lavados exaustivamente com água Milli-Q. O segundo procedimento trata-se de um polimento eletroquímico, por meio de várias voltametrias cíclicas com extensão de potencial de 0,0 à pelo menos 1,0 V vs. Ag|AgCl utilizando o eletrólito de suporte, o qual era trocado posteriormente, quando confirmado que as respostas dos perfil eletroquímicos eram análogos com a literatura.⁶¹ Isso ocorre quando sucessivos dados das voltametrias cíclicas se sobrepõe com baixíssimas variações entre as correntes dos voltamogramas subsequentes.

Na abordagem eletroquímica fundamental, a metodologia mais simplificada para analisar um sistema consiste em focar exclusivamente nas reações que ocorrem em um dos eletrodos. Nesse contexto, as reações de interesse ocorrem no eletrodo de trabalho (WE, do inglês *working electrode*). O segundo eletrodo, conhecido como contra eletrodo ou eletrodo auxiliar (CE, do inglês *counter electrode*), desempenha a função de promover um processo de carga oposta ao eletrodo de trabalho, sem restringir o processo. Mais especificamente, o CE atua fechando o circuito elétrico. Para estimar o potencial do eletrodo de trabalho, torna-se essencial empregar um eletrodo de referência de potencial (RE, do inglês *reference electrode*) no sistema. O modo de operação do RE é propiciar um par redox estável (não polarizável) no sistema onde a reação de interesse está ocorrendo, estabelecendo o critério de comparação. Em última instância, o eletrólito de suporte faz transporte iônico, reduzindo os gradientes de concentrações dessas espécies.

3.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.

A principal e mais utilizada técnica de caracterização eletroquímica é a voltametria cíclica (VC), que permite obter tanto parâmetros termodinâmicos quanto cinéticos, tendo em vista a simplicidade dos experimentos e robustez. É a primeira técnica utilizada nas catálises eletroquímicas de experimentos exploratórios.⁶² O

método consiste em varrer uma região de potencial preestabelecido (E_{max} à E_{min}) que contemple, principalmente, a região da janela dos pares de oxi-redução da água do eletrodo de trabalho em questão, com intuito de estabelecer os potenciais início (E_i) e final (E_f) de cada onda redoxi, para caracterizar não somente o eletrodo de trabalho, mas o sistema como todo. Essa caracterização só pode ser estabelecida quando o desvio padrão entre dois voltamogramas subsequentes é o menor possível, ou seja, os perfis desses se sobrepõe com a máxima resolução do equipamento.

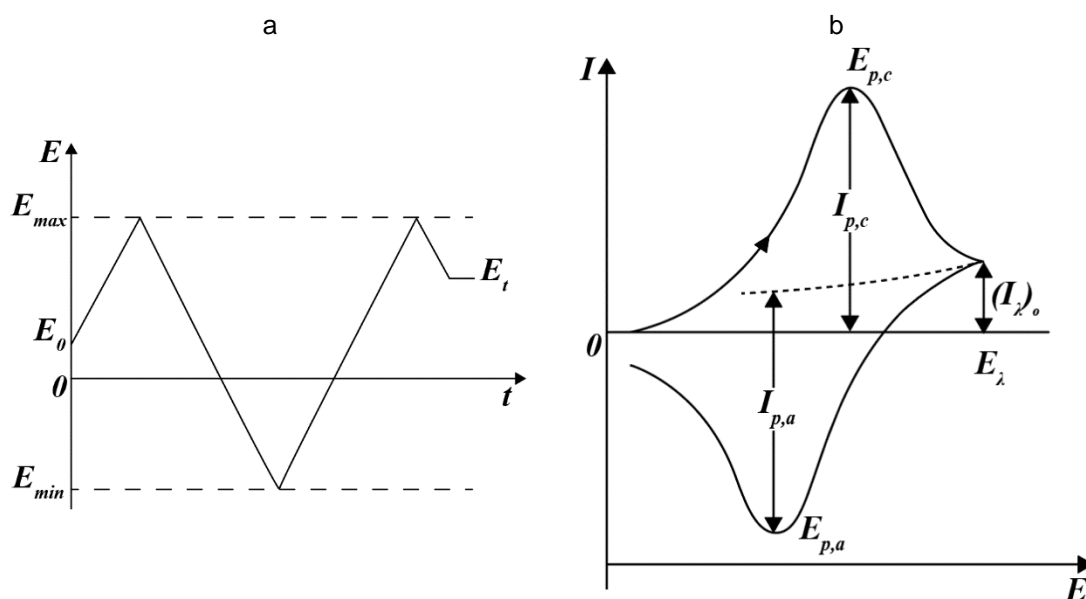


Figura 11 – a) Potencial E como Função do tempo, b) Corrente vs. Potencial de um processo característico reversível.⁶³

Na Figura 11a, E_0 é o potencial em tempo zero do ciclo analisado, E_t é o potencial passados um tempo t . Já E_{min} e E_{max} são os potenciais pré-estabelecidos. Mediante a variação de potencial, o equilíbrio do sistema é deslocado e correntes faradáicas (características de reações eletroquímicas redox) e/ou capacitivas (característica de carregamento e descarregamento da dupla camada eletrônica) podem ser observadas. Os dados coletados podem ser do tipo quantitativo, isto é, mediante as intensidade dos picos faradáicos de oxidação e redução ($I_{p,c}$ e $I_{p,a}$ respectivamente) assim como os potenciais dos mesmos ($E_{p,c}$ e $E_{p,a}$), ou qualitativa, que pode ser inferida através da forma da onda voltamétrica (Figura 11b).⁶³

Convencionou-se utilizar correntes positivas para os picos de oxidação das espécies eletroativas e negativas para os picos de redução das mesmas. Nas VCs a corrente observada é uma união entre as correntes faradaicas (I_f) e capacitivas (I_c) como segue na equação 31:

$$I = I_c + I_f = C_d \frac{dE}{dt} + I_f = vC_d + I_f$$

Equação 31

Onde C_d é carga da dupla camada elétrica, dE/dt é a velocidade de varredura e, portanto, v . Em baixas velocidades de varredura, I_c tem pouca contribuição nas correntes, tendo em vista que I_c e I_f são proporcionais à v e \sqrt{v} , respectivamente. Portanto, para que a análise através da VC seja eficiente, deve-se adequar as voltametrias cíclicas para menores tempos de experimento possível, ao passo que os valores não se distanciem do verossímil devido a contribuição capacitiva, como função de v .

O cálculo das cargas das eletrólises exaustivas é obtido baseado na estequiometria da reação (Equação 32) e pela lei de Faraday (Equação 33).



Equação 32

$$Q = i \cdot t$$

Equação 33

Onde x é a substância que se deseja reduzir, n é o coeficiente estequiométrico baseado no número de estado de oxidação (n_{ox}) da substância a ser reduzida. Q é carga calculada em Coulomb, i é a corrente em Amperes e t é o tempo em segundo.

3.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), ao se manifestar como uma forma de espectroscopia, exemplifica a interação da matéria com a radiação eletromagnética, sendo os núcleos atômicos da amostra os atuantes desse fenômeno, possuindo um momento magnético que desempenha um papel crucial nesse processo.⁶⁴ Entre as características essenciais dos núcleos, destacam-se a massa atômica (A), momento magnético (μ) e o spin nuclear (I), sendo os dois últimos os desempenham um papel crucial na descrição da RMN. Essas propriedades concedem ao núcleo uma característica denominada magnetismo, conferindo-lhe um comportamento parecidos ao de ímãs pequenos. O spin nuclear de um átomo varia de zero a inteiro, com intervalos de meio ($\frac{1}{2}$), dependendo da quantidade da massa nuclear (A), que é a soma do número de prótons (Z) com o número de nêutrons (N).

A manifestação de propriedades magnéticas ocorre exclusivamente em núcleos cujos valores de spin nuclear são diferentes de zero, pois o momento de dipolo magnético está intrinsecamente ligado ao spin nuclear.⁶⁵

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I}$$

Equação 34

A letra γ representa a razão de giro magnético ou giromagnética, mostrando o poder magnético que cada isótopo pode ter. Já μ é o momento magnético e I é o spin nuclear.

Quando o campo magnético é nulo, a resultante dos momentos magnéticos nucleares também é nula, em função da aleatoriedade dos momentos magnéticos particulares de cada núcleo. Por outro lado, se um alto campo magnético é aplicado, os núcleos giram em torno de um eixo não paralelo ao eixo do campo. Mais especificadamente, o núcleo gira em torno de seu eixo e ao redor do eixo do campo como a Figura 12 mostra:

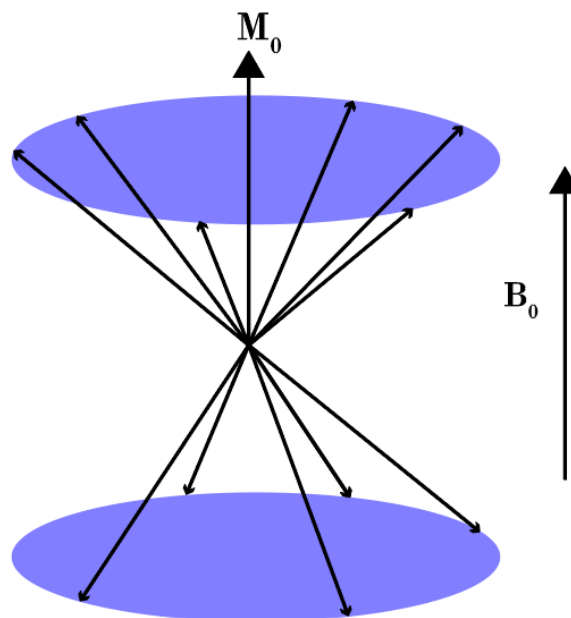


Figura 12 – Precessão nuclear após um campo magnético aplicado.

A figura anterior representa o comportamento da precessão de Larmor em volta de B_0 , onde spins de alta e baixa energias se cancelam, porém se ainda existir spins em baixa energia, eles serão responsáveis pelo sinal de magnetização resultante (M_0).

O átomo de hidrogênio possui um núcleo com spin igual a $\frac{1}{2}$, e existem pelo menos dois níveis com alta população na condição de baixa energia, de acordo com $N_\alpha > N_\beta$ da distribuição de Boltzmann (equação 35).

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{\Delta E}{k_b T}} \quad \text{Equação 35}$$

Nessa equação anterior, N_α e N_β representam a condição de spin em cada orientação, E a energia de cada spin nuclear, k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Essa diferença de energia ($\Delta E = E_\beta - E_\alpha$) entre α e β é mostrado na Equação 36:

$$E = \frac{-m\gamma h B_0}{2\pi} \quad \text{Equação 36}$$

Sendo m o número quântico de spin, h a constante de Planck, B_0 a intensidade do campo magnético aplicado. O campo aplicado é convencionado por meio do eixo z , mostrado na Figura 13:⁶⁶

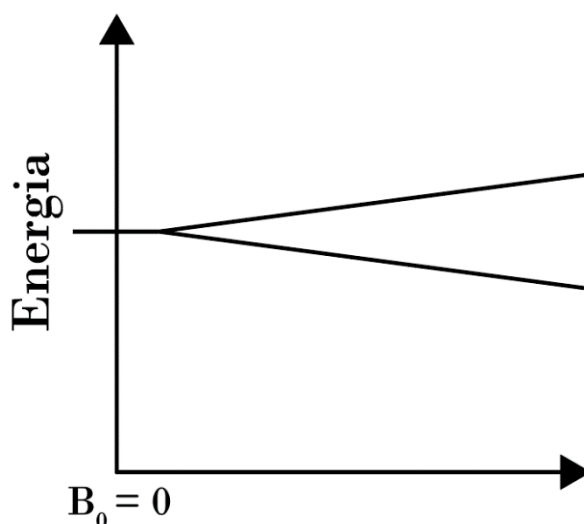


Figura 13 – Níveis energéticos quando aplicado uma campo magnético B_0 em núcleos de hidrogênio.

Uma frequência angular ω surge para os núcleos, que começam a rotacionar sobre o próprio eixo, em função do campo magnético aplicado. Outros núcleos em

movimento aleatórios de precessão, sob a direção B_0 , começam a ter resultantes de magnetização no eixo z, não possuindo o mesmo efeito sobre o plano xy. A ressonância ocorre quando há equivalência entre as radiofrequências aplicada (ν_1) e a precessão nucleares (frequência de Larmor, ν_l) como mostrado na Equação 37:

$$\nu_l = \nu_1 = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) B_0 \quad \text{Equação 37}$$

A amostra quando exposta a um espectrômetro, operando em um campo magnético em modo pulsado de alta frequência, excita todos os núcleos e posteriormente sofrem o decaimento livre de indução (*Free Induction Decay* - FID). A transformada de Fourier é utilizada para relacionar o FID com tempo, assim obtendo o espectro por essa técnica.⁶⁶

As análises dos produtos líquidos foram feitas utilizando um equipamento ^1H ressonância magnética nuclear, 600 MHz, AcendedTM 600 Bruker em 25 °C. As amostras foram inseridas num tubo de 5 mm e, posteriormente, no equipamento. O preparo do conteúdo do frasco de vidro foi a união de 540 μL de amostra, que passou pela eletrólise exaustiva em célula eletroquímica, mais 60 μL de uma solução contendo 0,21 mM de padrão de sal ácido 3-(trimetilsilil)propiónico-2,2,3,3- d_4 em deutério D_2O ($\text{D}_2\text{O}/\text{TSPd}_4$). A supressão do efeito da água foi corrigida com o método WET (*water suppression enhanced through T1 effects*) e integração e manipulação dos dados foram feitos com o aplicativo MestReNova.

Um exemplo do dado obtido por meio do ^1H RMN pode ser observado no espectro a seguir na Figura 14:

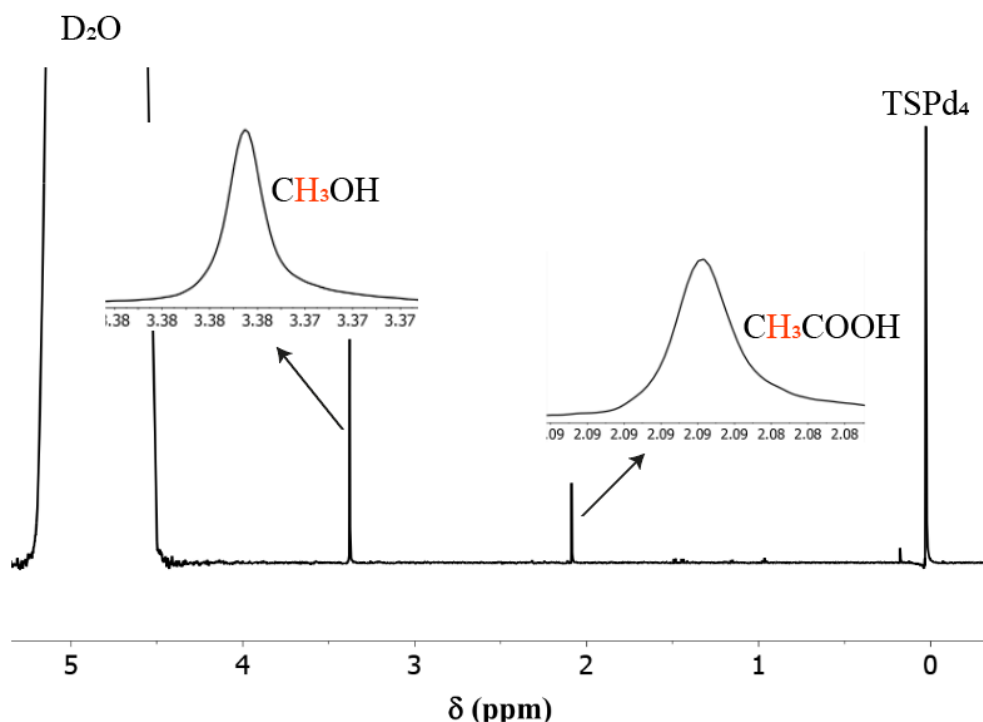


Figura 14 –Espectro de 1H RMN da amostra coletada da eletrólise exaustiva utilizando CH4 purgado por 25 minutos em célula, cronoampotenciometria em 1,0 mA•cm-2, em 0,1 M de H2SO4. Esta análise utilizou 60 µL de solução D2O/TSPd4 com 0,21 mM de sal ácido e 540 µL do líquido coletado em célula eletroquímica.

Para encontrar as concentrações dos analitos nos tubos de 5 mm foi utilizado o método de RMNq disponível na literatura. A concentração do analito x em µM pode ser estabelecida pela equação 38:⁶⁷

$$\phi_x = \phi_{TSPd4} \cdot \frac{A_x}{A_{TSPd4}} \cdot \frac{n_{H_{TSPd4}}}{n_{H_x}} \cdot 10^6 \quad \text{Equação 38}$$

Onde ϕ são as concentrações de x e TSPd4 (pré-calculados do padrão, ou seja, uma constante). A são as integrações das áreas dos picos (Figura 14) dos espectros de RMN e nH são os números de hidrogênio de TSPd4 e do analito x.

3.5. CROMATOGRAFIA GASOSA.

Os analitos gasosos foram estimados em um cromatógrafo gasoso Thermo Trace 1310, com um metanador em 350 °C, com 1 detector de condutividade térmica (TCD) à 200 °C e outro com ionização de chama (FID) à 150 °C. O gás de arraste utilizado foi o argônio com uma coluna Porapack N e uma peneira molecular 13X. A

metodologia de coleta e integração das áreas dos dados obtidos foram feitos de acordo com J.C. Peixoto et al.⁶⁸

3.6. MODELOS DE REGRESSÃO ESTATÍSTICOS.

Regressão linear.

O objetivo da regressão linear é encontrar uma função que permita prever os valores da imagem (variável dependente y) a partir de um dado valor do domínio da função (variável independente x). O procedimento para encontrar uma função afim é estimar os valores do coeficiente angular B e do Intercepto A. Considerando o conjunto de dados da Figura 15:

Amostra	X	Y	X ²	Y ²	XY
1	1	1	1	1	1
2	2	3	4	9	6
3	-1	2	1	4	-2
4	0	-1	0	1	0
Σ	2	5	6	15	5

Figura 15 - Conjunto de dados de u, exemplo de regressão linear.

Os coeficientes A e B podem ser calculados sob as equações 39 e 40, respectivamente, baseando-se, previamente, nos cálculos feitos para X², Y² e XY, assim como todos os somatórios (Σ) da Figura 15:⁶⁹

$$A = \frac{\sum y - B \sum x}{n} \quad \text{Equação 39}$$

$$B = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Equação 40}$$

Fazendo todas as substituições desse exemplo, A e B teriam valores de 1 e 0,5 e a equação reta para \hat{y} (y previsto) ficaria:

$$\hat{y} = A + Bx \quad \text{Equação 41}$$

$$\hat{y} = 1 + 0,5x \quad \text{Equação 42}$$

Para estimar o quanto a regressão se adequa aos dados, o coeficiente R^2 é estabelecido, utilizando a intuição da Figura 16:

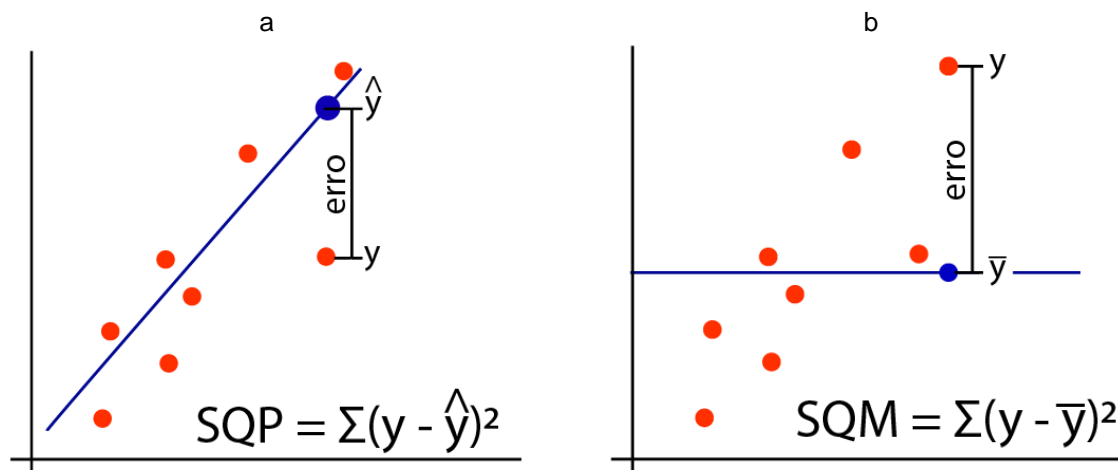


Figura 16 - a) Cálculo da Soma dos Quadrados dos Valores Previstos (SQP). B) Cálculo da Soma dos Quadrados do Erros Médios (SQM).

O erro entre o y previsto (\hat{y}) e o valor real (y) são elevados ao quadrado e somados para cada amostras, dando origem à SQP. Já a SQM é obtida somando os valores da subtração dos valores reais em relação à média em cada ponto. Por fim, o Coeficiente R^2 é dado pela equação 43:

$$R^2 = 1 - \frac{SQP}{SQM} \quad \text{Equação 43}$$

Onde R^2 é o valor que mede o quanto as variáveis dependentes influenciam no resultado da variável independente e, quanto mais próximo de 1, mais impacto causam.

Regressão linear polinomial.

Quando os dados não são bem abordados de forma retilínea, e sim curvilínea uma função polinomial de ordem pré-estabelecida pode ser utilizada para regredir os dados, pois a reta da função afim não é capaz de passar pela maioria dos dados de forma razoável (R^2 muito próximo de zero).⁶⁹ Na regressão polinomial, será adicionado graus à x para encontrar a melhor função que se adeque aos dados, como na equação 44:

$$\hat{y} = A + B_1x + B_2x^2 + \epsilon$$

Equação 44

Máquinas de vetores de suporte (SVM).

A Máquina de Vetores de Suporte (SVM) é um algoritmo de aprendizado supervisionado que pode realizar classificação, regressão e detecção de valores atípicos (outlier), para um conjunto de dados complexo, porém com extensão pequena ou mediana. O classificador linear SVM opera desenhando uma linha reta entre duas classes. Todos os pontos de dados que estão de um lado da linha são designados como pertencentes a uma classe, enquanto os pontos do outro lado são designados como pertencentes à segunda classe. Embora pareça simples, a escolha da linha ótima para a classificação dos dados é desafiadora devido à infinidade de opções disponíveis. Na classificação, o algoritmo SVM é adequado para resolver esse problema, selecionando uma linha que não apenas separa as duas classes, mas também que mantenha a maior distância possível das amostras mais próximas. O termo "vetor de suporte" em "máquina de vetor de suporte" refere-se a dois vetores de posição desenhados a partir da origem até os pontos que definem o limite de decisão, como mostrado na Figura 17.⁷⁰

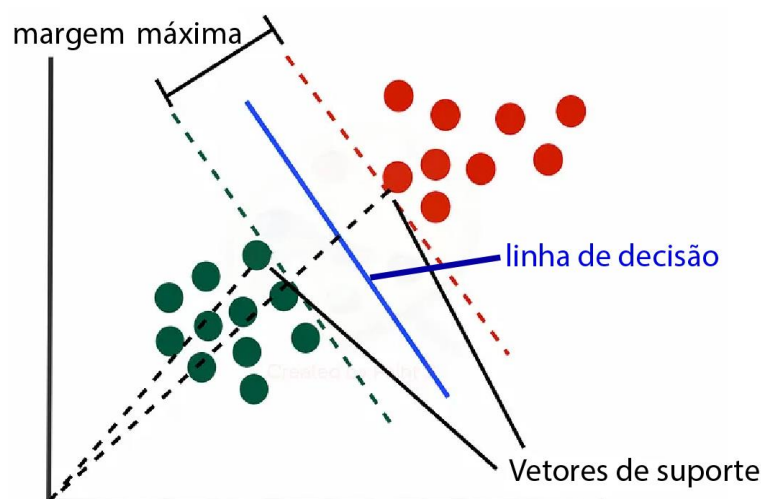


Figura 17 – Esquema do funcionamento do algoritmo das Máquinas de Vetores de Suporte.

Já para a regressão por máquina de vetor de suporte linear, o algoritmo tentará buscar a linha de decisão e os vetores de suportes que englobe o maior número de dados possíveis sem considerar os erros. Por outro lado, os erros a serem levados em conta serão os em relação aos outliers, ou seja, os que estão fora dos vetores de suportes, como é possível ver na Figura 18.⁶⁹⁻⁷²

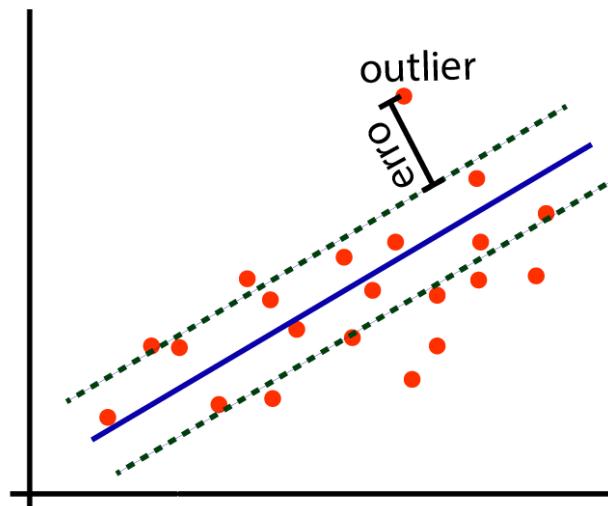


Figura 18 – Esquema da regressão por máquinas de vetores de suporte.

3.7. MÉTRICAS DE AVALIAÇÃO DE PRECISÃO DE MODELOS.

O objetivo de estimar métricas de erros é verificar se o modelo está o mais ajustado possível dos dados com a finalidade de prever com precisão os mesmos. Em outras palavras, é o valor da diferença entre erros e acertos pelo modelo estimado. Quanto menor o valor da métrica, mais assertivo é o modelo.

A primeira métrica é o erro médio (ME), que é uma estimativa da soma entre os valores previsto e valor real, dividido pelo número de amostras. Essa não é uma boa estimativa, pois está sujeito a considerar os valores negativos e positivos na métrica. Já o erro médio absoluto (MAE) contorna esse problema, pois o que se soma é a diferença entre o previsto e o real em módulo, como na equação 45.⁶⁹

$$MAE = \sum_{i=1}^n \frac{|\hat{y} - y|}{n}$$

Equação 45

O erro quadrático médio (RMSE) é independente de escala e pode ser interpretado como o desvio padrão de uma dada amostra entre o previsto e o real, com se segue na equação 46.⁶⁹

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y} - y)^2}{n}}$$

Equação 46

3.8. CONSTRUÇÃO DOS MODELOS.

O editor de códigos utilizado foi o VScode da Microsoft utilizado no Windows 11. A linguagem de programação utilizada foi o Python na versão 3.7. Para manipulação e pré-tratamento dos dados utilizou-se a biblioteca Pandas versão 2.1.3 e Numpy versão 1.19.2. Para construção dos modelos estatísticos foram utilizados o Sklearn versão 1.3.2. Na internet é possível, facilmente, encontrar a documentação de todas as bibliotecas utilizadas nesse manuscrito, assim qualquer pesquisador que escreva em linguagem Python pode consultar os mesmos. Essas bibliotecas, nada mais são que códigos validados por programadores mais experientes e com conhecimentos avançados em estatística e manipulação de dados, e de tempos em tempos elas são atualizadas. Portanto, a utilização dessas bibliotecas poupa tempo de seu usuário. Por fim, existe a possibilidade de alguns métodos da biblioteca estarem depreciados num futuro próximo, e nesse sentido há pouca justificativa para disponibilizar os códigos de um usuário comum nos apêndices desse manuscrito. Portanto, o mais prudente seria continuar estudando a documentação atualizada on-line por esses criadores de bibliotecas disponibilizados, tendo em vista que os códigos fontes escritos nos bastidores desse manuscrito se diferem muito pouco dos contidos na documentação clássica já disponíveis nos sites dos desenvolvedores, a ponto dessa etapa de escrita neste texto ser irrelevante.

3.9. CONDIÇÕES DE CONTORNO ESTABELECIDAS.

Na Tabela 2 estão tabuladas as condições de contorno utilizadas para as coletas de dados eletroquímicos com 6 variáveis: pH, que é dependente da concentração e do tipo de eletrólito, tipo de eletrólito, concentração, valor e tipo da eletrólise, por fim o gás utilizado na coluna analito, a coluna ID é a identidade da amostra, a qual o valor nunca se repete.

Tabela 2 – Condições de contorno utilizadas nos experimentos eletroquímicos.

QTDE	ID	pH	Eletrólito	C (Mol/L)	Valor da eletrólise	Tipo	Analito
1	DC023	0.3	H2SO4	0.5	0.2	V	CH4
2	DC024	0.3	H2SO4	0.5	0.6	V	CH4
3	DC033	0.3	H2SO4	0.5	1	V	CH4
4	DC022	1	H2SO4	0.1	0.2	V	CH4
5	DC030	1	H2SO4	0.1	0.6	V	CH4
6	DC028	1	H2SO4	0.1	1	V	CH4
7	DC038	7	KHCO3	0.5	0.2	V	CH4
8	DC039	7	KHCO3	0.5	0.6	V	CH4
9	DC018	7	KHCO3	0.5	1	V	CH4
10	DC036	7	Li2CO3	0.1	0.2	V	CH4
11	DC037	7	Li2CO3	0.1	0.6	V	CH4
12	DC019	7	Li2CO3	0.1	1	V	CH4
13	DC041	7	NaHCO3	0.5	0.2	V	CH4
14	DC042	7	NaHCO3	0.5	0.6	V	CH4
15	DC040	7	NaHCO3	0.5	1	V	CH4
16	DC031	13	KOH	0.1	0.2	V	CH4
17	DC032	13	KOH	0.1	0.6	V	CH4
18	DC016	13	KOH	0.1	1	V	CH4
19	DC034	13	LiOH	0.1	0.2	V	CH4
20	DC035	13	LiOH	0.1	0.6	V	CH4
21	DC020	13	LiOH	0.1	1	V	CH4
22	DC026	13.7	KOH	0.5	0.2	V	CH4
23	DC027	13.7	KOH	0.5	0.3	V	CH4
24	DC050	13.7	KOH	0.5	0.6	V	CH4
25	DC048	13.7	NaOH	0.5	0.3	V	CH4
26	DC047	13.7	NaOH	0.5	0.6	V	CH4
27	DC025	14	KOH	2	0.2	V	CH4
28	DC029	0.3	H2SO4	0.5	1	V	N2
29	DC046	13.7	NaOH	0.5	1	V	N2
30	DC021	14	KOH	2	1	V	N2
31	DC007	0.3	H2SO4	0.5	1	mA/cm ²	CH4
32	DC013	1	H2SO4	0.1	1	mA/cm ²	CH4
33	DC008	14	KOH	2	1	mA/cm ²	CH4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO.

Nos experimentos de voltametria cíclica é comum os analistas verificarem algumas características do sistema com a finalidade de avaliar a reprodutibilidade dos dados. Para tal, uma voltametria com gás inerte, como o nitrogênio gasoso, é feita antes de quaisquer procedimentos tendo por objetivo não encontrar picos oxidativos pertencentes a reações de oxi-redução de material orgânico contaminante. Posteriormente a esse feito, insere-se a substância de estudo para identificar as regiões que antes não tinha por objetivo encontrar no gás inerte. Nesse caso, o gás de estudo é o metano, que é sempre adicionado depois de todo experimento feito com N_2 gasoso. A Figura 19 mostra o procedimento realizado por meio da VC para o pH ácido.

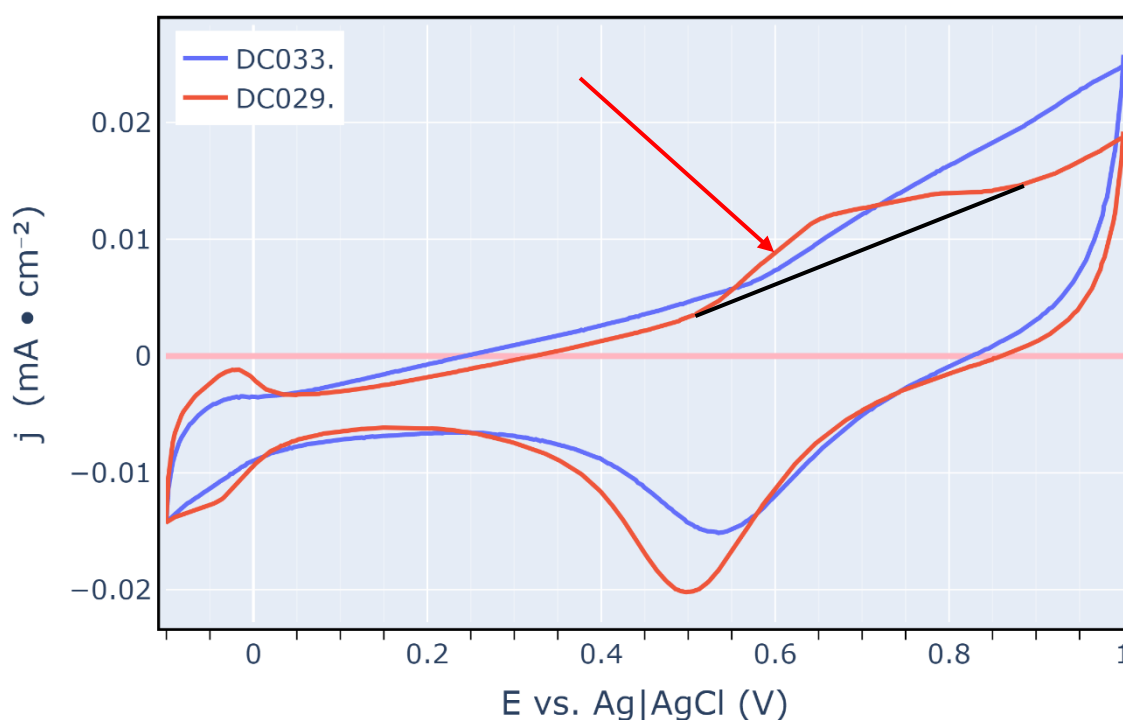


Figura 19 – Voltametria cíclica em 0,5 M de H_2SO_4 sobre a superfície de ouro policristalino. Varredura de potencial ajustado em $0,1 V \cdot s^{-1}$. Eletrodo de referência Ag|AgCl e contra-eleto do composto por uma rede policristalina de Platina. Saturação de gás na célula: nitrogênio gasoso para DC033 e metano gasoso para DC029. Seta indica a região de oxidação de metano sobre a superfície do Au.

De acordo com os voltamogramas na Figura 19 e como esperado, apenas no perfil DC029, o qual contém metano, foi possível observar um pico oxidativo

característico de moléculas orgânicas entre os potenciais 0,6 e 0,8 V vs. Ag|AgCl. As demais regiões faradâicas são referentes a eletrólise da água. Existem resistividades no sistema, já que ambos os perfis se mostraram levemente inclinados com relação a eixo das ordenadas (j). A baixos potenciais também existem picos de oxi-redução que podem ser referentes à redução de produtos líquidos de oxidação do CH₄, não identificados nesta etapa do estudo, ou à redução de óxidos de ouro residuais.⁷³ Analogamente, foi executado o processo para o pH alcalino e a Figura 20 mostra as voltametrias cíclicas nessas condições.

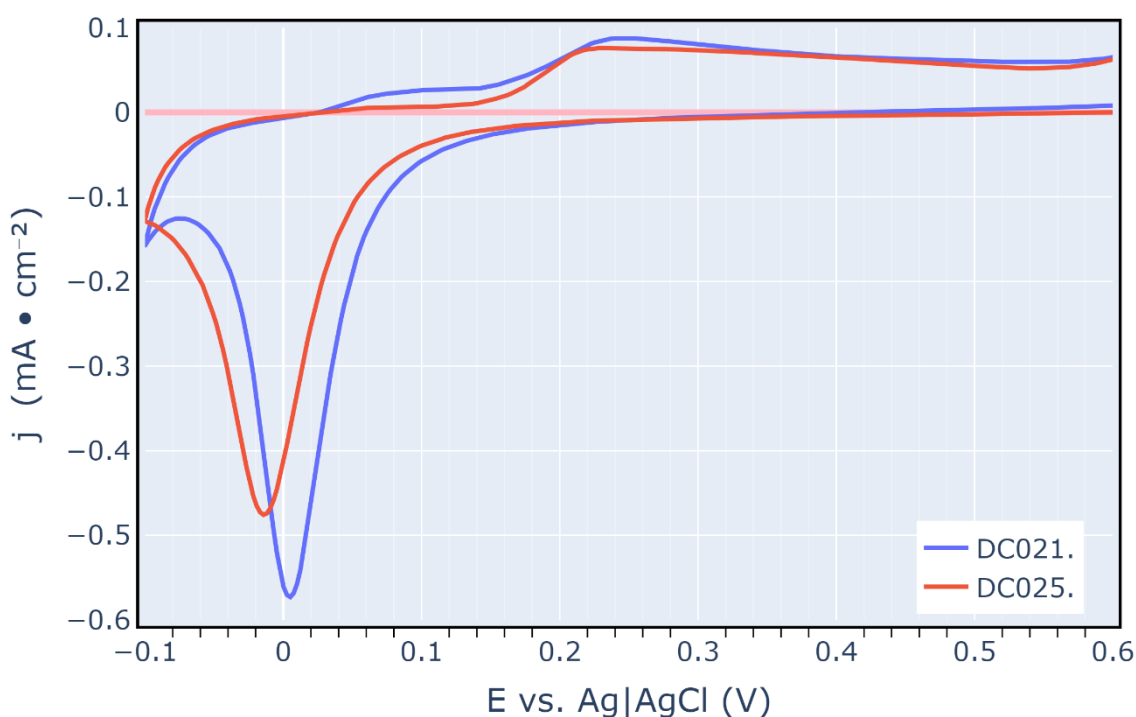


Figura 20 – Voltametria cíclica em 2,0 M de KOH sobre a superfície de ouro policristalino. Varredura de potencial ajustado em 0,1 V•s⁻¹. Eletrodo de referência Ag|AgCl e contra-eletródo composto por uma rede policristalina de Platina. Saturação de gás na célula: nitrogênio gasoso para DC021 e metano gasoso para DC025.

Por ser um pH muito mais ativo em função dos íons hidroxilas, como é possível observar maiores densidade de corrente j (eixo da imagem), as regiões de oxi-redução da água, em termos de potenciais, possuem valores menores que em condições ácidas. Diferentemente do pH ácido, as regiões faradaicas relativas à oxidação do metano não foram observadas, assim como as resistividades.

As análises eletroquímicas (Figura 20) demonstram que o sistema é confiável para análises de eletrólises, pois nos eletrólitos não existe presença de contaminantes que apresentariam pico de oxi-redução quando o gás inerte está na célula fora da

janela eletrolítica da água e em regiões de potenciais nas proximidades de 0,6 à 0,8 V vs. Ag|AgCl.

Para observar em qual região de potencial vs. Ag|AgCl os picos da oxidação de metano se revelariam, foram feitas voltametrias cíclicas utilizando o gás em questão. A Figura 21 mostra os perfis mencionados na janela de potencial da água (0,0 a 1,0 V vs. Ag|AgCl) em pH neutro.

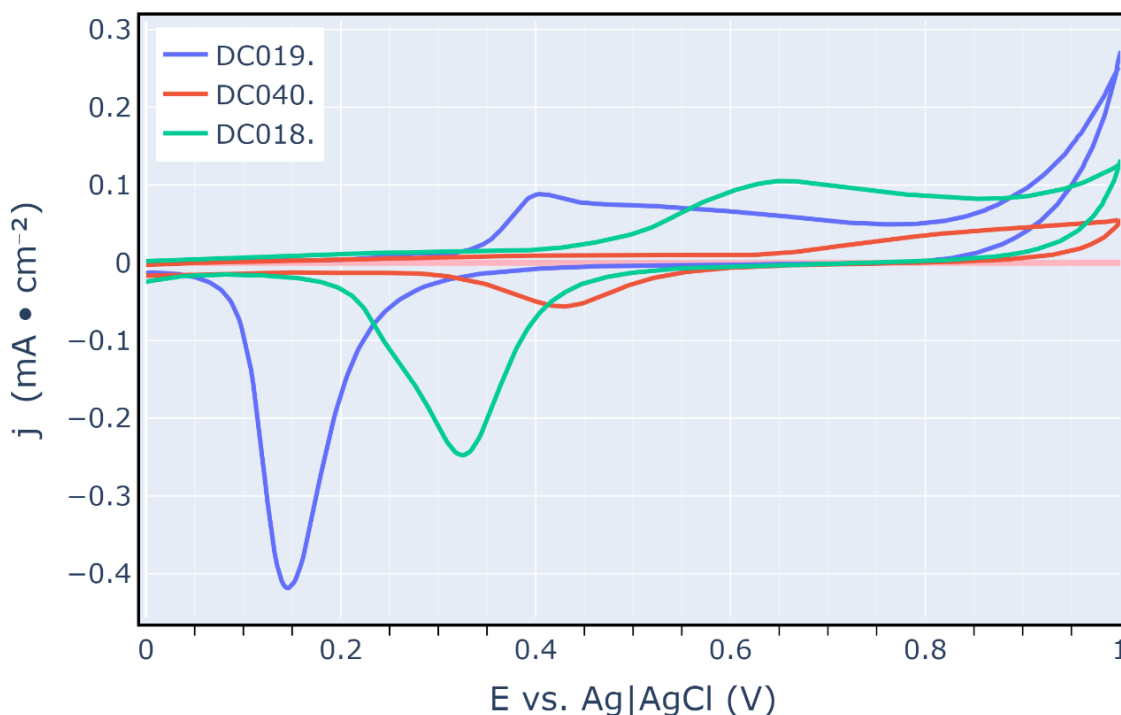


Figura 21 – Voltametrias cíclicas em concentração de sal de 0,5 M sob a superfície de ouro policristalino. Eletrodo de referência Ag|AgCl e contra-eletródo composto por uma rede policristalina de Platina. Carbonato de lítio em DC019, bicarbonato de sódio em DC040 e bicarbonato de potássio em DC018. Varredura de potencial ajustado em $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Saturação de gás na célula: metano gasoso. pH neutro.

Existem grandes variações entre as correntes dos picos de oxi-redução nos três perfis mostrados. Entretanto esses não seguem uma tendência com relação ao tamanho do cátion da família dos metais alcalinos, que é quanto menor o cátion maior o bloqueio da superfície do eletrodo e, portanto, menores são as correntes nos pontos faradáicos.

De forma semelhante ao tratamento eletroquímico em pH neutro com os cátions da família 1A da Tabela Periódica, foram feitas voltametrias cíclicas para verificar como é o comportamento eletroquímico do metano em pH alcalino para identificação dos picos de oxi-redução do metano, com bases de mesmos cátions. A Figura 22 mostra o perfil da janela de potencial eletroquímico da água em pH básico.

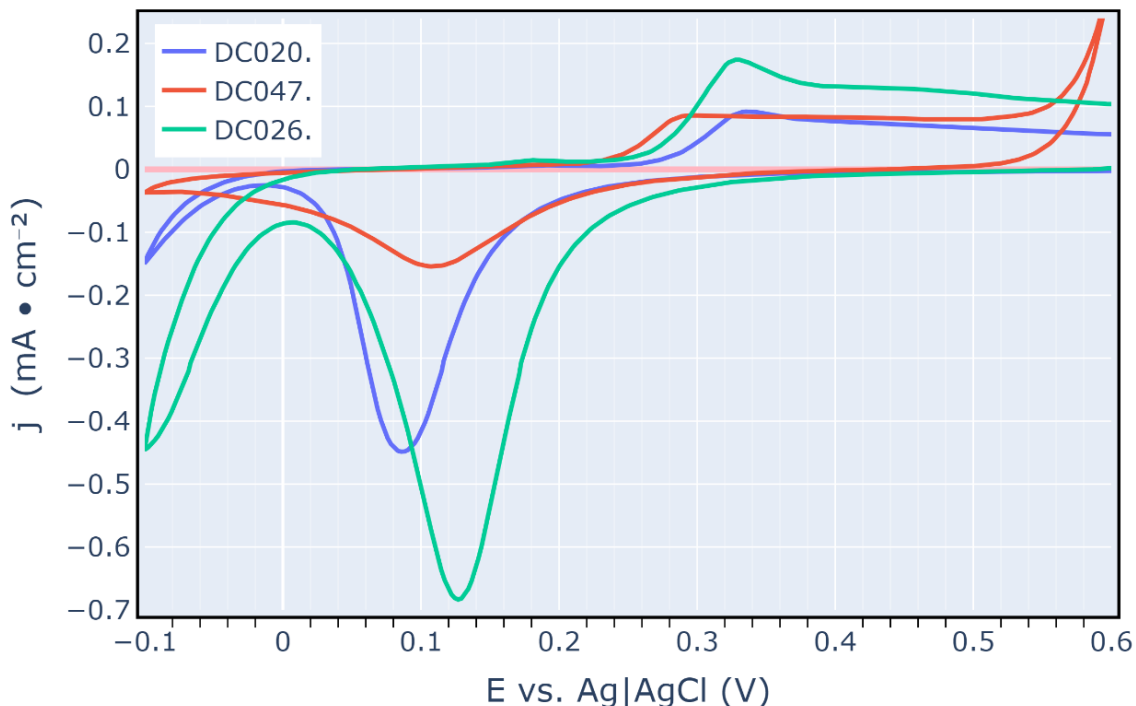


Figura 22 – Voltametrias cíclicas em concentração de base de 0,5 M sob a superfície de ouro policristalino. Eletrodo de referência Ag|AgCl e contra-eletródo composto por uma rede policristalina de Platina. Hidróxido de lítio em DC020, hidróxido de sódio em DC047 e hidróxido de potássio em DC026. Varredura de potencial ajustado em 0,1 V·s⁻¹. Saturação de gás na célula: metano gasoso. pH Básico.

Nas condições de contorno eletroquímicas da Figura 22 não é possível identificar picos de oxidação do metano, pois o perfil é muito semelhante ao do gás inerte. Obviamente, isso é uma evidência que o metano tem comportamento próximo ao de gás não reativo, como já esperado. De fato, o grande desafio da oxidação eletroquímica desse alcano é sua baixa reatividade e interação com superfícies dos eletrodos, o que impossibilita o uso de outros materiais, como Pt. Em relação aos picos de oxidação, embora não haja uma relação de grandeza de densidade de corrente com relação ao tamanho do cátion, o hidróxido de potássio (DC026), que é o maior dos 3 cátions, apresentou os maiores picos de corrente. Outro ponto a destacar é que a água é muito mais reativa em hidróxido de sódio, já que a oxidação da água ocorre por volta de 0,6 V vs. Ag|AgCl, enquanto nos demais cátions esse fenômeno ocorre em potenciais maiores.

4.2.EFEITO DO PH E DO ELETRÓLITO NA CARGA E NA PRODUÇÃO DE METANOL.

Com a finalidade de identificar quais as condições de contorno ideais para se ter a maior produção de metanol, quando a célula tem gás metano como molécula eletroativa, a partir dos experimentos eletroquímicos, as cargas eletroquímicas estão apresentadas na Figura 23 e calculadas baseado na Equação 33. O gráfico 3D mostra dados dispostos como: domínio o pH, no eixo y o potencial e no eixo z os valores das cargas eletroquímicas. Por meio desse é possível ter uma noção do gasto energético para realizar as múltiplas reações eletroquímicas, como a oxidação da água e do metanol, por exemplo. Em pH ácido o gasto energético é baixo, como também em pH neutro, embora, nessa mesma condição de contorno e em altos potenciais, exista uma produção pequena. Em pH básico e altos potenciais são observados os maiores gastos energéticos, já em baixos potenciais os gastos de energia ficam análogos ao gasto em pH neutro a altos potenciais.

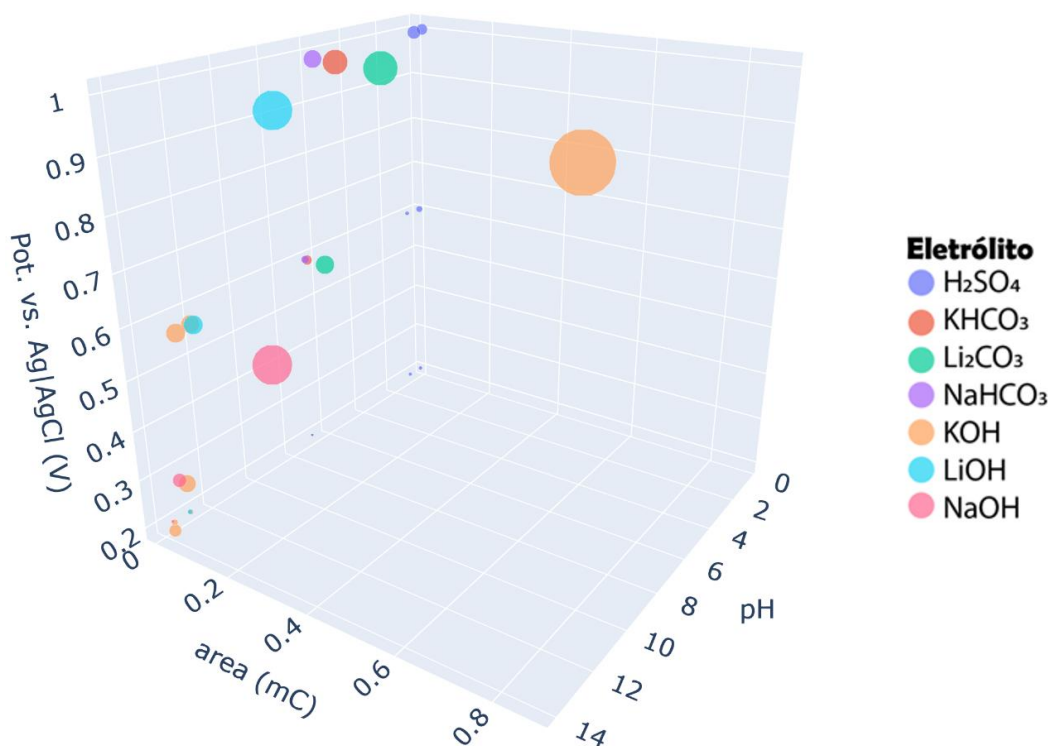


Figura 23 – Cargas cronamperométricas versus pH versus Potencial (V vs. Ag|AgCl). As condições de contorno podem ser consultadas na Tabela 2. Molécula eletroativa: Metano (CH₄). Técnica eletroquímica: cronamperometria.

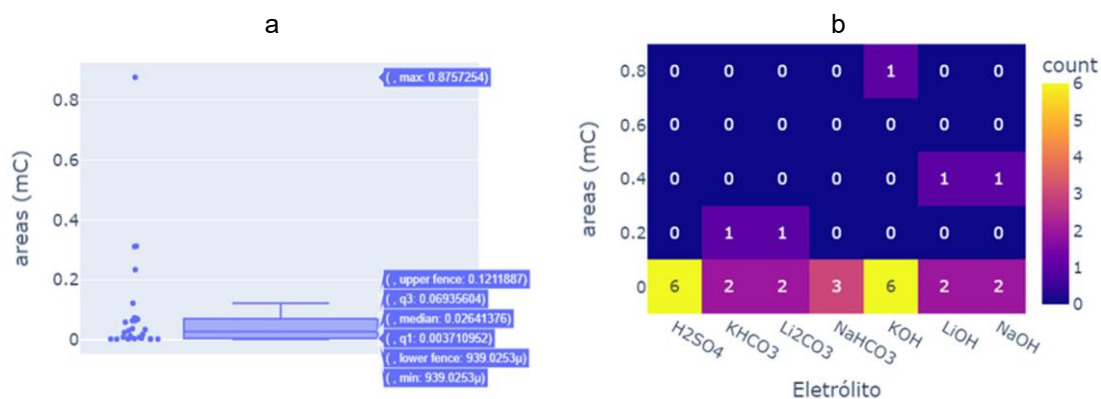


Figura 24 – Cargas eletroquímicas: a) *boxplot* e b) mapa de calor.

Por meio do *boxplot* (Figura 24a) pode-se ver a distribuição das cargas. Nota-se que elas se concentraram em até 0,07 mC, com mínima de 940 μC , média de 0,026 mC e máxima de 0,12 mC. Acima do valor de máxima são considerados *outliers* (pontos fora da curva). Já pelo gráfico de mapa de calor (Figura 24b) foi possível observar que os eletrólitos que melhor performaram, em termos energéticos, foram hidróxido de potássio 0,1 M, com valores maiores que 0,8 mC, seguido pelo hidróxido de lítio 0,1 M e de sódio 0,5 M, com valores próximos aos 0,4 mC. Contudo, esses resultados não inferem que o metanol está sendo produzido de maneira efetiva na condição de maior gasto energético, tendo em vista reações concorrentes com a eletrolise da água, mas sim, de que existe uma probabilidade de que a reação desejada ocorra nestas condições. Assim, outros resultados podem ajudar a esclarecer essa inferência.

4.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Com o objetivo de determinar a condição mais benéfica para a produção de metanol em análise, quando a célula tem gás metano (CH_4) como molécula eletroativa, os resultados da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) dos experimentos eletroquímicos foram representados na Figura 25. O gráfico tridimensional mostra a produção de metanol *versus* o potencial de célula *versus* o pH do meio. Em pH baixo e neutro há pouca produção dessa substância. A melhor condição de produção foi pH neutro sobre o cátion Li^+ a baixos potenciais, porém na média de produção de metanol, a melhor condição é em pH básico de KOH a baixos potenciais (até 0,4 V vs. Ag|AgCl).

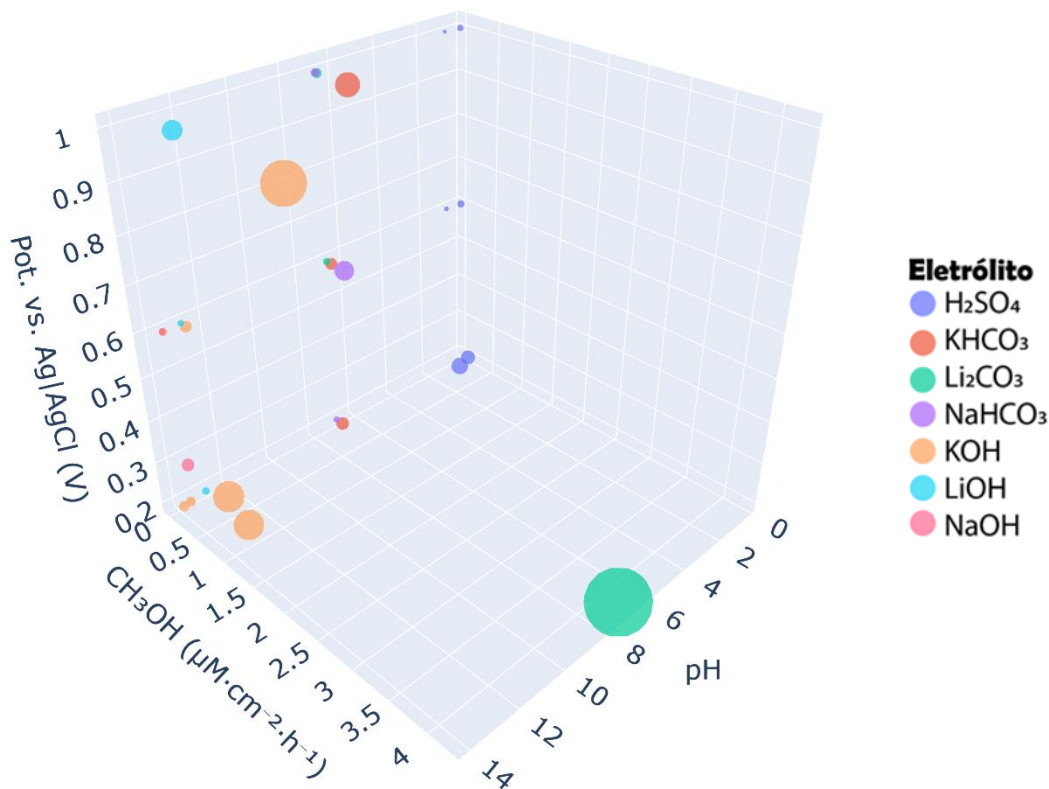


Figura 25 – Concentração de metanol versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: metano (CH_4). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.

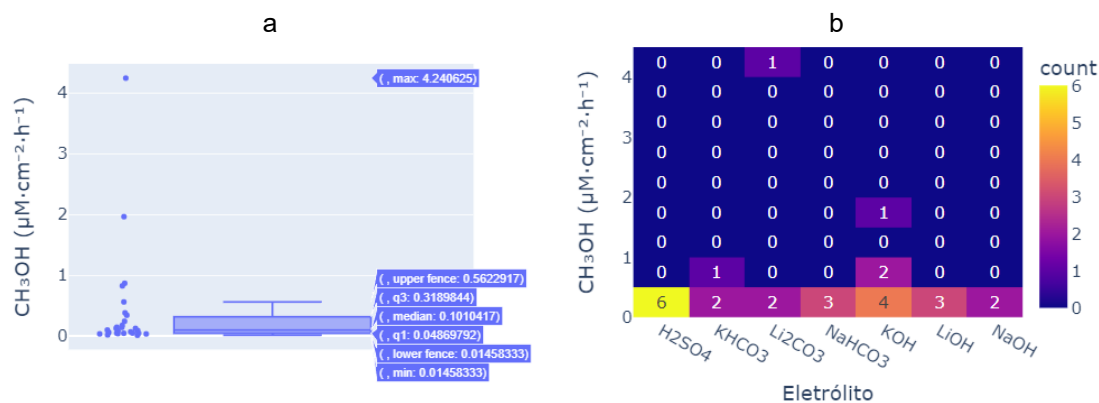


Figura 26 – Distribuição dos dados de produção do metanol a partir da caracterização por RMN: a) *boxplot* e b) mapa de calor.

Para demonstrar como os dados de concentração de metanol estão distribuídos a Figura 26 mostra os gráficos de *boxplot* (Figura 26a) e de mapa de calor (Figura 26b). Segundo o *boxplot*, o mínimo de metanol ficou próximo a 0,014, média de 0,10 e máximo de 0,56 $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, aproximadamente. Valores acima da máxima podem ser considerados *outliers*. O máximo total de produção está na casa dos 4,2 $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Já para o mapa de calor, a maior produção foi no sal neutro com Li^+ e em condições alcalinas com base com cátion K^+ . A produção média (0.10 $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) nas condições dessas informações anteriores mostram que a formação de metanol é

140 vezes menor que a encontrada na literatura padrão ($14 \mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$),³⁶ contudo a referência utiliza um setup de “força bruta”, que é a cronopotenciometria, para manter a corrente fixada gastando a energia que for necessária para tal, independente do potencial que o sistema vier a ter, o que significa forçar a reação acontecer. Esse processo pode ser caracterizado como uma condição eletroquímica menos conveniente, já que se a eletro-reação ocorrer em potenciais altos, o custo energético pode não se tornar atraente economicamente.

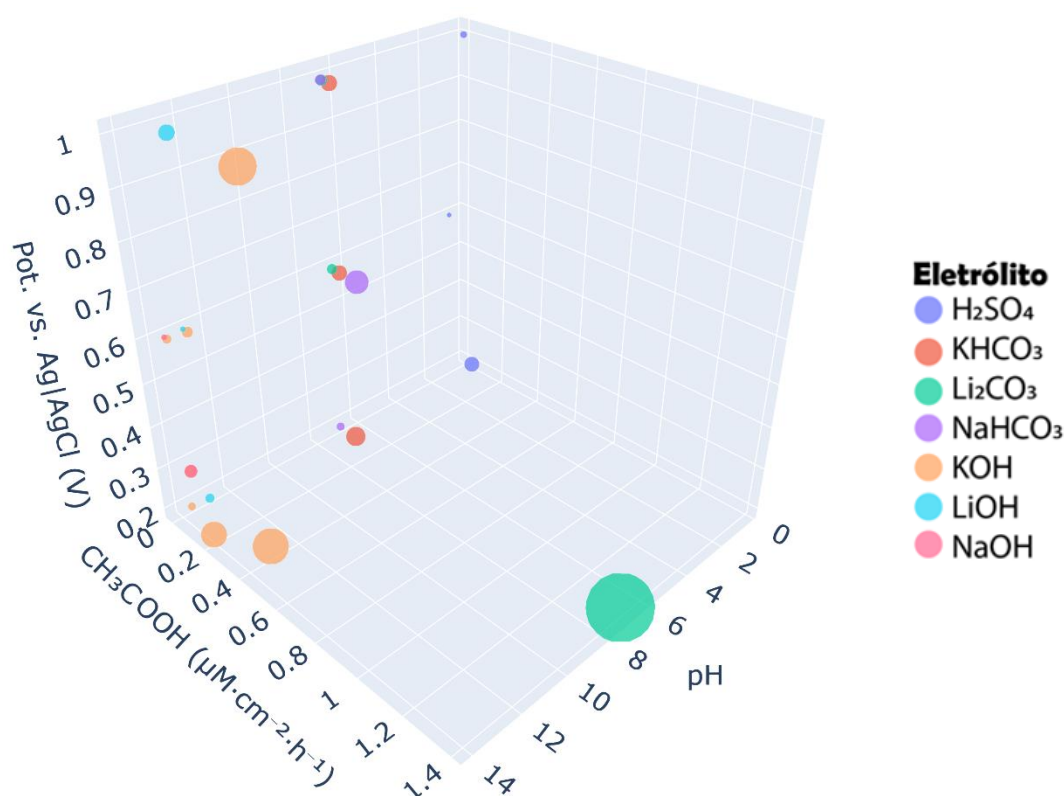


Figura 27 - Concentração de CH₃COOH versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: Metano (CH₄). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.

Assim como para metanol, foram identificados os produtos de reação para o ácido acético por RMN. A Figura 27 mostra o gráfico em três dimensões com as concentrações obtidas. Assim, na imagem acima percebe-se que a produção de ácido acético em pH ácido é pequena para quaisquer potenciais. Já para o pH neutro e em potenciais moderados, temos a maior produção de ácido acético, por outro lado no sal com Li⁺ foi onde houve a maior produção de ácido acético. Na média, a produção de maior valor é fixada no pH alcalino e em baixos potenciais, especialmente no eletrólito com K⁺.

A distribuição dos dados de concentração de ácido acético foi disposta na Figura 28:

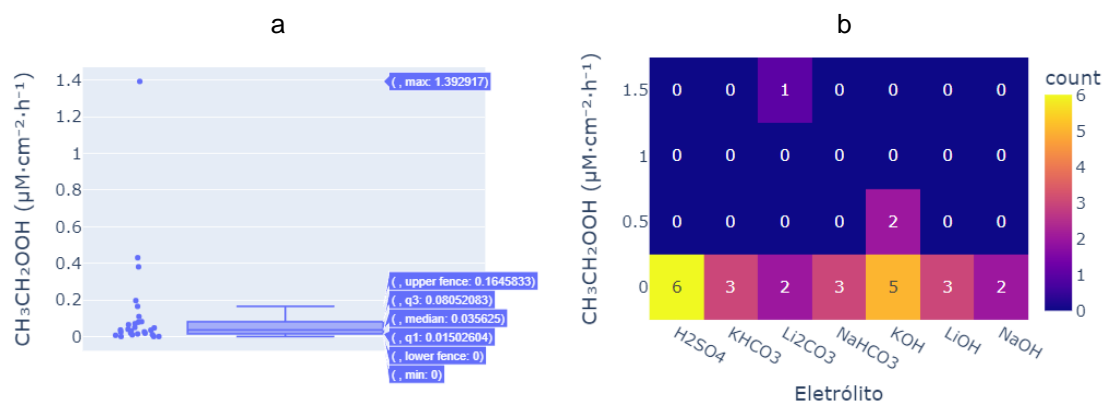


Figura 28 – Distribuição dos dados de produção do ácido acético a partir da caracterização por RMN: a) *boxplot* e b) mapa de calor.

A Figura 28a mostra que a mínima dos valores foi de zero. Já a média das concentrações ficou na ordem de $0.035 \mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, ou seja, a metade, quando comparada com a encontrada para metanol. A máxima dos valores de concentração se deu em $0.16 \mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e valores acima desse são considerados *outliers*. Na mesma literatura³⁶ padrão para o metanol, não foram encontrados dados de produção de ácido acético, ou quaisquer moléculas orgânicas pequenas acima de 2 carbonos, mesmo porque dados para esse produto de reação são escassos na literatura, principalmente em condições análogas ao experimento deste manuscrito. Em dados da literatura com condições de contorno diferentes, como 100°C , catalisador de Ródio e com tempo de 60 horas, os pesquisadores⁷⁴ encontraram concentrações de 12 mM, ou seja, 1000 vezes maior. Porém, deve-se considerar que nestas condições o efeito da temperatura é majoritário, efeito esse já conhecido nos processos de reforma convencional de CH_4 , além do longo tempo de reação. Já na Figura 28b os eletrólitos que se mostraram mais promissores foram o carbonato de lítio em pH neutro e o hidróxido de sódio em pH básico, já que estes apresentaram concentrações maiores de $0,5 \mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ de ácido acético, sendo que o sal de lítio apresentou uma produção 3,5 vezes maior que a base de potássio. Nas demais condições as produções se mantiveram abaixo dos $0,5 \mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ de produção desse ácido.

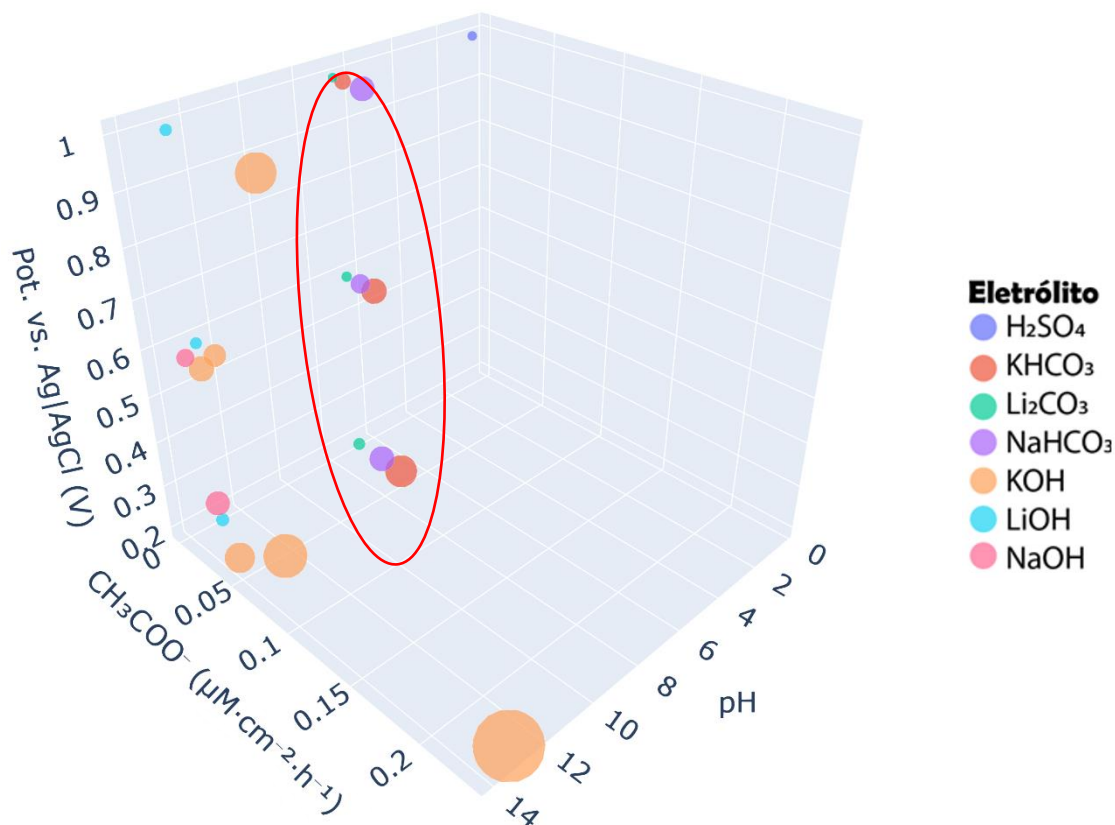


Figura 29 - Concentração de CH₃COO⁻ versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: Metano (CH₄). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.

Buscando detectar as condições mais adequadas para a produção de acetato, as observações dos produtos de reação dos experimentos eletroquímicos, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN), estão esquematizados no diagrama da Figura 29, onde o círculo em vermelho mostra uma tendência explicada a seguir. Segundo a literatura,⁶⁰ quanto menor o cátion, menor a produção de moléculas orgânicas pequenas com quantidades de carbono superiores ao tipo C1. Porém se considerarmos a faixa de pH neutro, em potenciais baixos a moderados (0,2 a 0,6 V vs. Ag|AgCl) essa tendência é verificada, pela progressão de tamanho dos cátions Li⁺, Na⁺ e K⁺. Contudo, quando o potencial ultrapassa esses valores, principalmente quando atingido o potencial de eletrólise da água, embora o cátion de lítio continue bloqueando mais a superfície, já que produz menos acetato, a produção com cátion de sódio se inverte com relação a produção do cátion de potássio, mostrando que há uma inversão de mecanismo no sistema para esses dois cátions. Por coerência, não há presença significativa de acetato em meio ácido e as maiores produções dele devem estar presentes no meio de pH básico. Para o acetato, a condição mais favorável é a produção em potenciais mais baixos, exceto para o pH ácido que só houve produção desse material em potenciais de 1 V vs. Ag|AgCl.

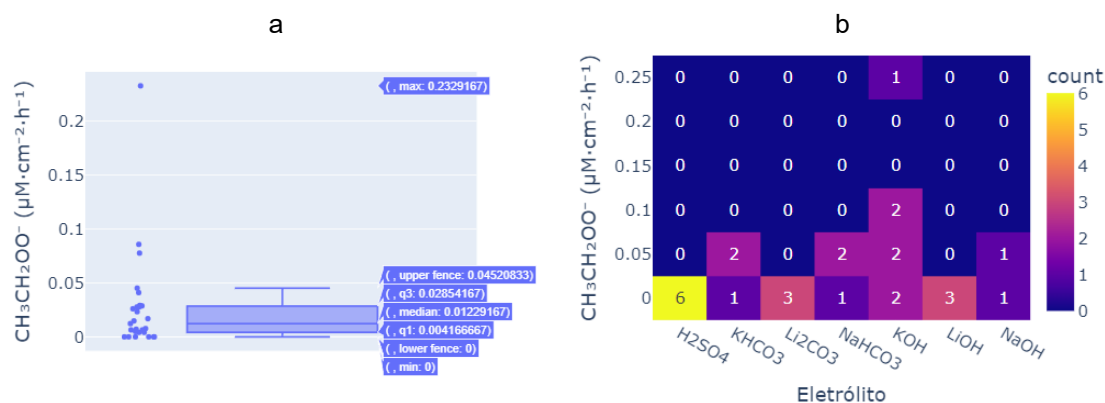


Figura 30 – Distribuição dos dados de produção do acetato a partir da caracterização por RMN: a) *boxplot* e b) mapa de calor.

A Figura 30a mostra os valores de concentração do acetato em μM para a caracterização utilizando a técnica de RMN sob as condições de contorno selecionadas. De acordo com a imagem, houve condições em que não apresentaram nenhum valor de produção de acetato. O valor do primeiro quartil (q_1) é 0,0041, a média ficou em 0.012, o terceiro quartil (q_3) em 0.028 e o valor de máxima na distribuição é de $0.045 \mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Acima desses valores podemos caracterizar como *outlier* e nesse temos o valor de máxima absoluto maior que $0.23 \mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Em outras palavras, independentemente dos valores de potencial e pH, a produção de acetato não avançará para além desse ponto, tendo em vista as condições selecionadas. Ao limitarmos nossa análise ao domínio, que são valores de pH, a Figura 30b mostra concentrações de acetato em μM . Podemos observar que o pH ácido é desfavorável para produção desse analito. Já em meio neutro os sais de sódio e potássio apresentaram concentrações por volta de 0,05 da escala, que por outro lado, no mesmo pH, mas com lítio, há um desfavorecimento na produção de acetato. Em pH básico, o cátion mais produtivo foi a base com potássio, apresentando concentrações de 0.1 e $0.25 \mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, superando o demais, sódio e lítio, e este último é o mais desfavorável para essa situação. Ao comparar os diferentes pHs, observamos que a produção com hidróxido de sódio se destaca como a mais promissora, podendo alcançar valores até três vezes maiores do que seus competidores.

A fim de comparar com o ambiente mais propício para a produção de metanol (CH_4) e também descobrir se há possíveis erros experimentais, os resultados dos experimentos de cronoamperometria em gás inerte nitrogênio (N_2) foram feitos e

estimados por RMN, contudo os valores não mostraram concentrações de metanol consideráveis. Da mesma forma, em quaisquer potenciais e pH neutro, também não foi possível obter valores de concentração de metanol no meio. Apenas em potenciais baixos ($< 0,5$ V vs. Ag|AgCl) e pH básico (10) o RMN foi sensível ao metanol para as bases de sódio e potássio. Contudo, esses valores encontrados são 10 vezes menores que a média dos valores encontrados quando o metano está presente na célula eletroquímica, sob qualquer potencial. Contudo, a discrepância fica ainda mais evidente se comparados as mesmas condições de potencial e pH, daí a diferença de concentração de metanol cresce para 30 vezes mais quando se tem CH_4 em vez de N_2 .

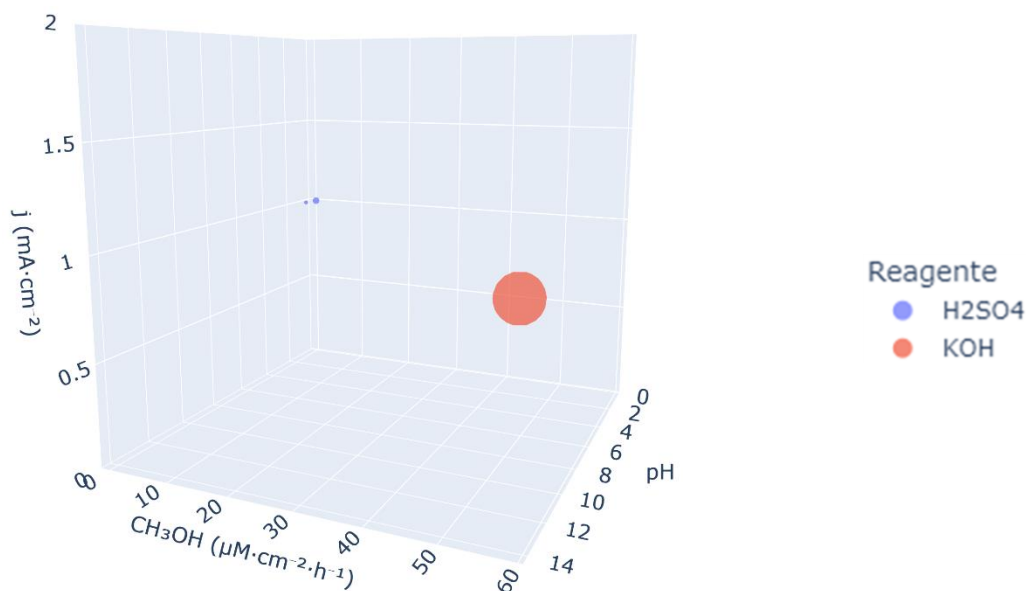


Figura 31 – Concentração de metanol versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: Metano. Técnica eletroquímica: Cronopotenciometria de 24 h.

Com o objetivo de comparar os dados da literatura com os dados dos experimentos feitos nessa tese, foram feitos experimentos que pudessem se aproximar da academia científica, utilizando as condições de contorno mais próxima possível do referencial de Frese e seus colaboradores.³⁶ Usando metano gasoso, foram efetuadas eletrólises e os resultados dos experimentos de cronopotenciometria, com a aplicação da técnica de ressonância magnética nuclear, foram ilustrados na imagem da Figura 31. O gráfico 3D mostra apenas uma única condição eletroquímica de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ de densidade de corrente (j), semelhante à literatura.³⁶ A produção de metanol na imagem está na escala de $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Em baixos pH a produção de

metanol está por volta dos 0,3 ou 0,9 $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, o que são valores muito semelhantes às condições já vistas em cronoamperometria em pH básico. Já nessa condição e pH básicos utilizando hidróxido de potássio, a formação de metanol, na mesma condição de densidade de corrente, foi no valor de 59 $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, o que é 21 vezes maior que a melhor condição cronoamperométrica desse estudo. Esse último resultado é 4 vezes maior que os dados da literatura, ou seja, não apresenta ordem de grandeza maior que a referência, e, portanto, embora os resultados desses manuscritos sejam mais eficientes para o metanol, ainda são próximos aos dados de referência. Assim, conclui-se que o aparato experimental está validado como parâmetro de comparação para a produção de metanol.

Assim como foi feito para o metanol, os resultados dos experimentos de cronopotenciometria para o ácido acético, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear, foram apresentados na imagem da Figura 32. Esta figura mostra a escala da concentração em $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ em função do pH e da densidade de corrente j . Como os experimentos são os mesmos do metanol, a corrente está fixada em 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. O gráfico 3D, nesse caso, mostra que o pH ácido produz pouco ácido acético (0,12 $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) em relação ao pH com base de potássio (19,2 $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), sendo um valor 100 vezes maior que o primeiro.

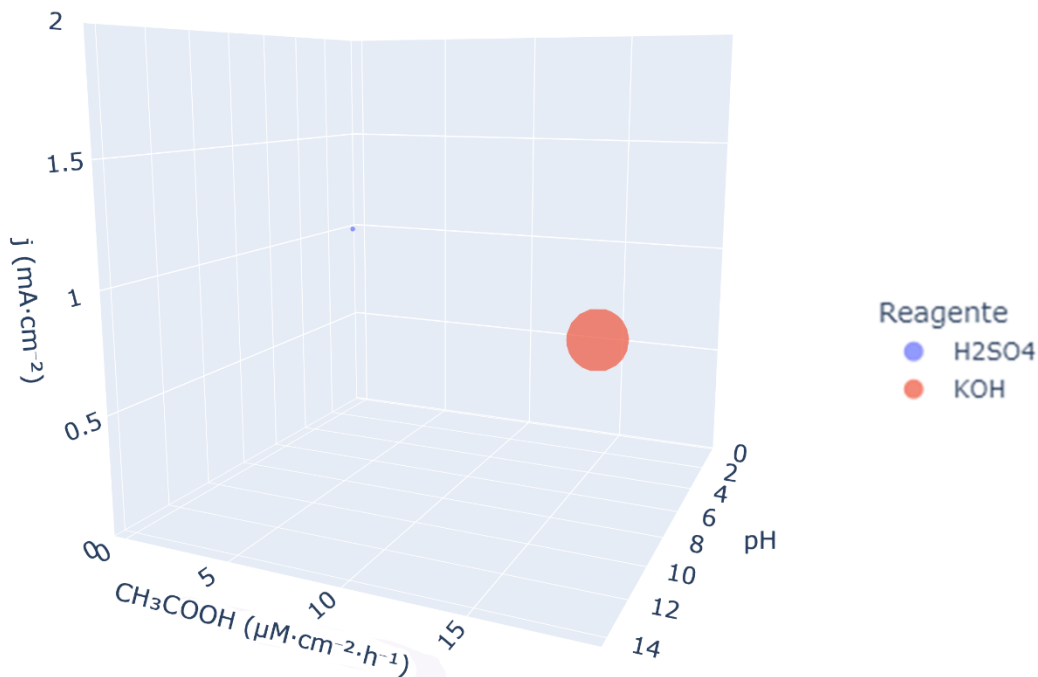


Figura 32 - Concentração de ácido acético versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: Metano (CH₄). Técnica eletroquímica: cronopotenciometria.

Para finalizar e manter o padrão de análise, foi feita a mesma abordagem para o acetato. Na Figura 33 são exibidos os resultados dos experimentos de cronopotenciometria com gás metano, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear para determinar os produtos de reação. Analogamente às análises anteriores, o gráfico 3D mostra apenas uma única densidade fixa em 1 mA·cm⁻². A escala de concentração de acetato está em μM·cm⁻²·h⁻¹. Nessa abordagem os produtos de reação se mantiveram próximos de 2,5 à 3,8 μM·cm⁻²·h⁻¹, e, portanto, não houve nenhuma preferência de pH na produção de acetato. Além disso, esse dado associado ao da Figura 15 mostra que a formação dessa molécula orgânica C₂ tem preferência em ficar na sua forma molecular de ácido em vez da sua forma iônica, independentemente do pH.

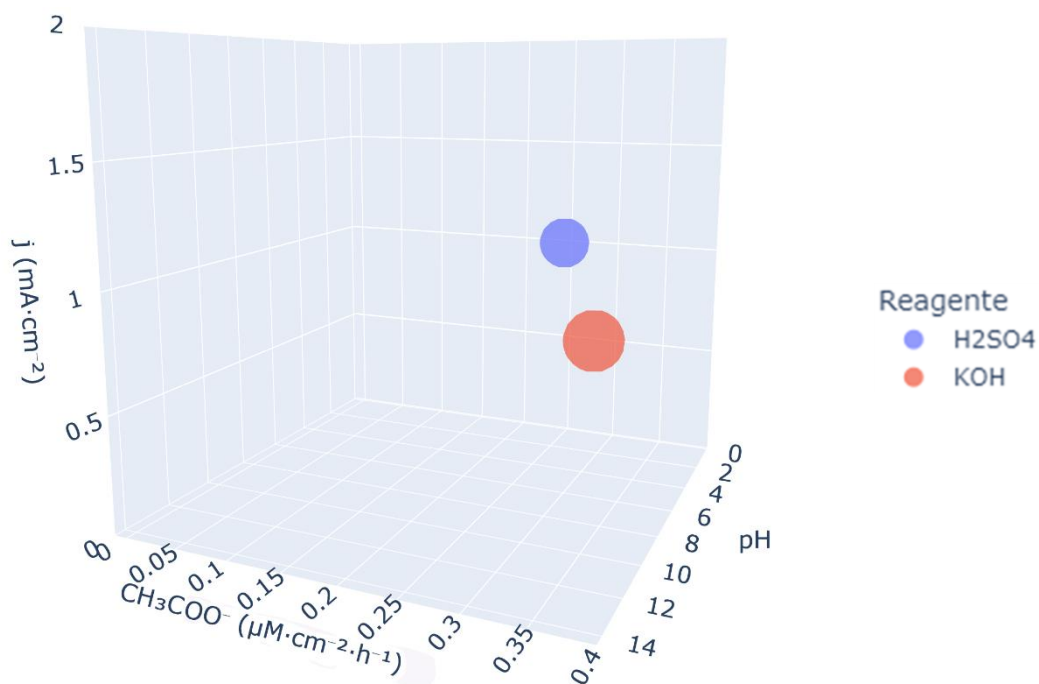


Figura 33 - Concentração de acetato versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: Metano (CH_4). Técnica eletroquímica: Cronopotenciometria.

4.4. CROMATOGRAFIA GASOSA.

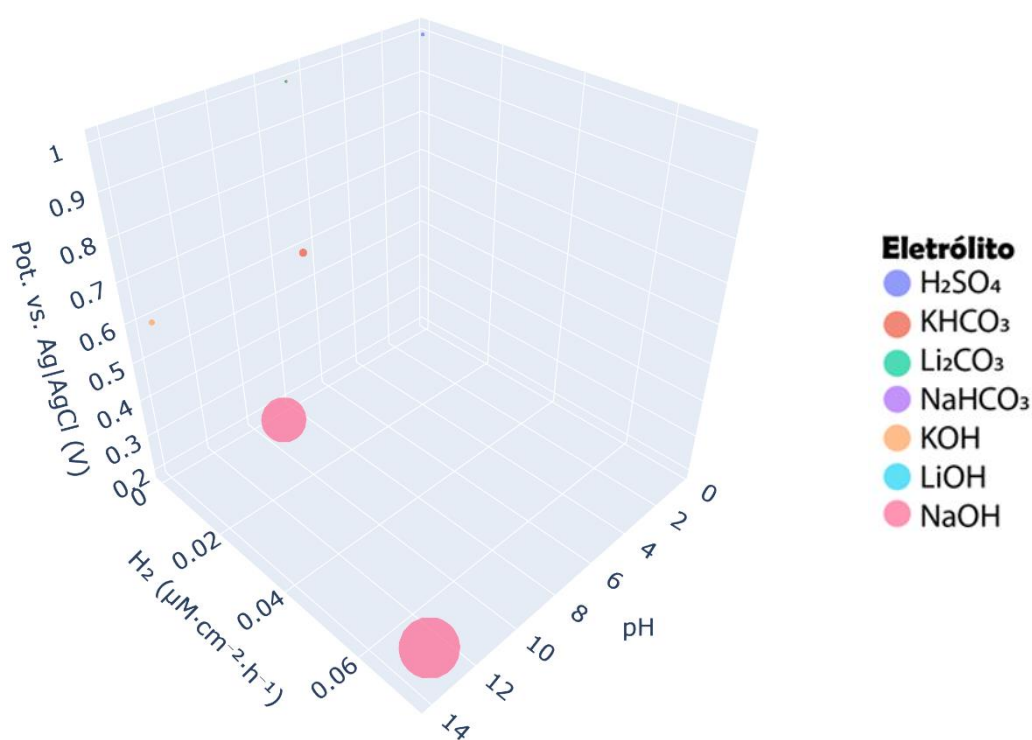


Figura 34 – Concentração de hidrogênio gasoso (H_2) versus potencial versus pH a partir da caracterização por CG. Molécula eletroativa: Metano (CH_4). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.

Para identificar a condição mais vantajosa para a produção de hidrogênio gasoso, os resultados dos experimentos de cronoamperometria utilizando gás metano foram representados graficamente na Figura 34 usando a técnica de cromatografia gasosa. O gráfico tridimensional mostra a densidade de concentração de hidrogênio gasoso em $\mu M \cdot cm^{-2}$ versus o potencial versus o pH como domínio. Em termos de potencial, apenas em altos valores vs. Ag|AgCl é que o equipamento de CG conseguiu ter alguma sensibilidade na ordem dos $0,01 \mu M \cdot cm^{-2}$ para o pH ácido. Em pH neutro houve pouca sensibilidade, tanto em potenciais altos (1,0 V vs. Ag|AgCl) quanto em moderados (0,6 V vs. Ag|AgCl), embora as densidades de concentrações de gás em potenciais menores são 3 vezes maiores. Em pH básico, o hidróxido de sódio é o mais ativo para produção do gás H_2 e preferencialmente em potenciais na casa dos 0,6 V vs. Ag|AgCl.

A Figura 35 apresenta como os dados de cromatografia gasosa (CG), para a caracterização dos produtos de reação do hidrogênio, se distribuíram de acordo com as condições de contorno selecionadas.

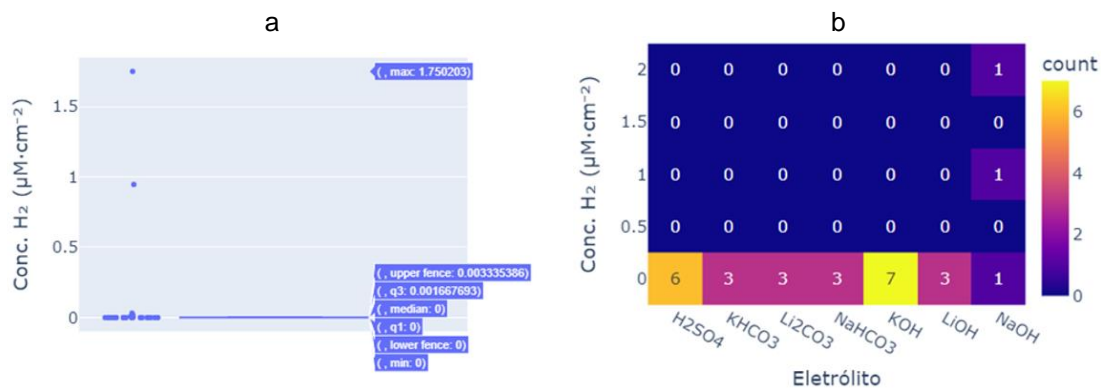


Figura 35 - Distribuição dos dados de produção do H₂ a partir da caracterização por CG: a) *boxplot* e b) mapa de calor.

A grande maioria dos experimentos não apresentou concentrações de modo que o equipamento de CG fosse sensível para detecção. Assim, a mínima no *boxplot* é zero, e a máxima na distribuição é de 0,003 µM·cm⁻², com a máxima total de 1,7 µM·cm⁻². A média dos dados se concentraram em zero e todos valores sensíveis podem ser classificados como outliers. Já a Figura 35b mostra que apenas a base de sódio tem sensibilidade no equipamento. Assim, potenciais moderados, pH básico e base com cátion de sódio, são as melhores condições quando se visa produzir hidrogênio gasoso.

Os dados resultantes dos testes de cronoamperometria com gás metano foram visualmente representados na Figura 36, empregando a técnica de cromatografia gasosa, com o objetivo de identificar a condição mais adequada para a geração de dióxido de carbono (CO₂).

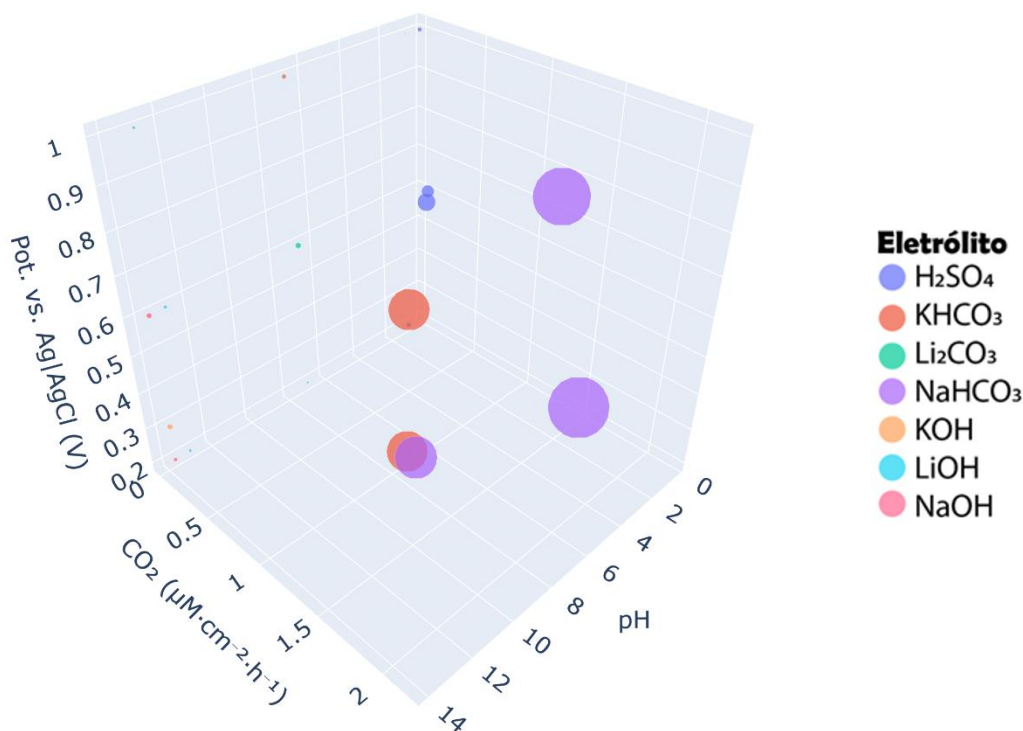


Figura 36 - Concentração de dióxido de carbono (CO₂) versus potencial versus pH a partir da caracterização por Cromatografia Gasosa (CG). Molécula eletroativa: Metano (CH₄). Técnica eletroquímica: cronoamperometria.

Para iniciar a análise é preciso inserir a informação de dados tabelados de solubilidade dos sais de cátions da família dos metais alcalino da tabela periódica que seguem a ordem: K⁺>Na⁺>Li⁺, com os seus respectivos ânions nesse manuscrito escolhidos. A Figura 36 mostra os dados de densidade de concentração do dióxido de carbono em (µM·cm⁻²) versus potencial versus pH. Em pH ácido, tanto em baixos potenciais, quanto em altos potenciais (0,2 e 1,0 V vs. Ag|AgCl) a produção de CO₂ não superou quando o potencial estava moderado (0,6 V vs. Ag|AgCl). Em pH neutro o que comanda a produção de CO₂ é o tipo de eletrólito, sendo o sal de sódio o reagente que mais produziu dióxido de carbono em qualquer potencial. Já o potássio teve uma melhor produção em potenciais baixos a moderados (0,2 e 0,6 V vs. Ag|AgCl). Para o Li⁺, não houve dados aparentes. Em pH básico para quaisquer condições não houve produção significativa relativa para o CO₂, sendo que a melhor média (0,15 µM·cm⁻²) das condições de formação nesse pH, ficaram por volta de 100 vezes menores que a pior média (15,5 µM·cm⁻²) em pH neutro. Os dados da literatura³⁶ mencionam que não foi possível encontrar CO₂ no sistema que os autores do trabalho utilizaram. Um fato a ressaltar é que o sais utilizados apresentam carbonatos como ânions em suas estruturas, o que pode ter contribuído para as altas densidades de concentrações relativas em pH neutro, isso poderia ser explicado com

o fator solubilidade devido a dissociação do sal. Porém as maiores concentrações são as do sal de sódio e não do potássio, que é de 3 à 4 vezes mais solúvel que o cátion de raio menor, para a mesma família da tabela periódica. Isso contraria a hipótese de que seria a solubilidade que estaria afetando os dados, já que sendo mais solúvel, mais CO₂ seria disponibilizado no *headspace* da célula.

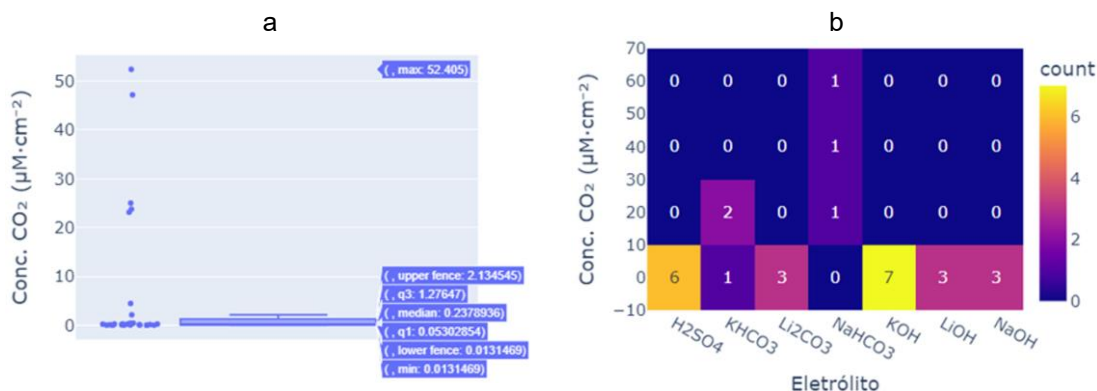


Figura 37 – Distribuição dos dados de produção do CO₂ a partir da caracterização por CG: a) *boxplot* e b) mapa de calor.

As distribuições dos dados de cromatografia gasosa (CG), sob as condições de contorno selecionadas, para a caracterização dos produtos de reação do dióxido de carbono, foram exibidas na Figura 37. A Figura 37a apresenta a distribuição dos valores obtidos pela técnica de cromatografia líquida para as densidades de concentrações de CO₂ em mM·cm⁻² no *headspace* da célula eletroquímica. O valor mínimo encontrado foi de 0,013 mM·cm⁻², o valor máximo da distribuição foi de 2,13 e média se concentrou em 0,24 mM·cm⁻². Valores acima do máximo da distribuição pode ser considerado outlier, como visto o máximo total em 52,4 mM·cm⁻². Na Figura 37b é mostrada a concentração desses valores em função do eletrólito utilizado. Nesse pode-se ver que em ácido a produção relativa é mínima com média nas proximidades de 5 mM·cm⁻². Já em pH neutro, os sais de potássio e sódio possuem mais destaque em relação ao lítio, sendo o bicarbonato de sódio o mais promissor para levar a reação de metano total e não se tornando desejável para produção de metanol. Esse resultado possui um bom casamento com os obtidos anteriormente na Figura 26 que trata da produção de metanol através do RMN, pois a produção de CO₂ segue a tendência Na > K > Li, já a de metanol segue Li > K > Na, em pH neutro. Em outras palavras, quando se tem CO₂ no meio após as eletrólises, é porque houve a preferência pela oxidação total do metano em vez da parcial à metanol, mostrando que os resultados dos dois equipamentos se reafirmam. Em pH alcalino a formação

de CO_2 é parecida quando em pH é ácido, não sendo, portanto, o agente seletivo da reação. Nesse cenário, evitar sais de sódio em pH neutro seria uma boa opção para evitar a reação de oxidação total do CH_4 e uma boa opção para o POM é utilizar sais de lítio, já que esse apresentou as menores quantidades de CO_2 no sistema.

Para o cromatógrafo gasoso, concentrações de monóxido de carbono só apareceram apenas em pH ácido numa densidade de concentração de $0,06 \text{ mM}\cdot\text{cm}^{-2}$, sobre a técnica eletroquímica de cronoamperometria. Em se tratando de cronopotenciometria, foi possível observar apenas o H_2 gasoso. Ademais, a literatura prevê densidades de concentrações relativas ínfimas de monóxido ($3 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) e dióxido (zero) de carbonos para cronopotenciometrias. Os experimentos análogos ao da literatura estão mostrados na Figura 38 que é o gráfico 3D de como as densidades de concentração se comportaram.

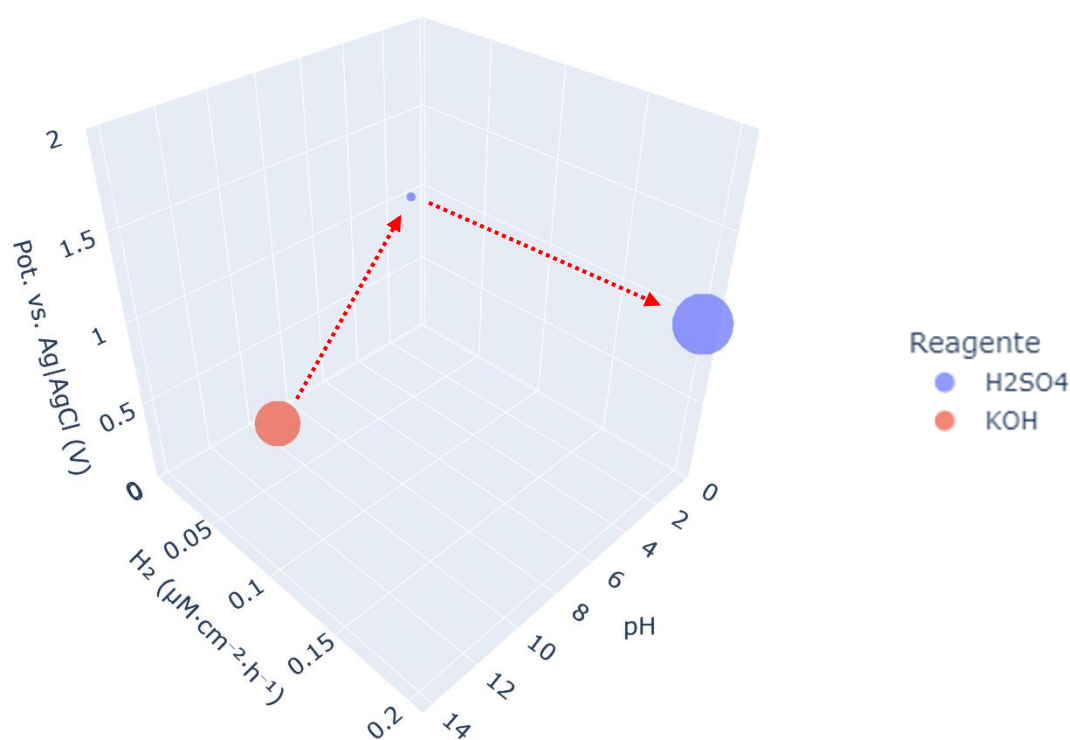


Figura 38 - Concentração de H_2 versus potencial versus pH a partir da caracterização por RMN. Molécula eletroativa: metano. Técnica eletroquímica: Cronopotenciometria de 24 h.

O gráfico 3D da Figura 38 mostra os resultados em 2 pHs diferentes. A esfera menor em azul está em pH 1, enquanto a maior está em 0,3. Já a esfera em vermelho está em pH 14. Nesse sentido, a concentração mostra uma tendencia não muito clara de como o pH influencia na produção de H_2 , tendo em vista que a produção não sobe

à medida que o pH decresce, mas sim diminui até pH 1 e depois volta a crescer quanto o pH atinge 0,2. As setas da figura mostram o sentido de decrescimento de pH.

4.5. CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS.

	pH	CH ₃ OH	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH ⁻	H ₂	CO	CO ₂	Carga	C (Mol/L)	Pot. (V)	Raio (Å)
pH	1.00	0.07	0.06	0.36	0.27	-0.32	-0.16	0.24	0.17	-0.21	0.71
CH ₃ OH	0.07	1.00	0.96	0.19	-0.09	-0.09	-0.12	-0.06	-0.21	-0.10	0.14
CH ₃ COOH	0.06	0.96	1.00	0.19	-0.09	-0.09	-0.06	-0.07	-0.10	-0.19	0.13
CH ₃ COOH ⁻	0.36	0.19	0.19	1.00	-0.03	-0.11	-0.01	-0.04	-0.13	-0.20	0.45
H ₂	0.27	-0.09	-0.09	-0.03	1.00	-0.05	-0.12	0.44	0.09	-0.11	0.10
CO	-0.32	-0.09	-0.09	-0.11	-0.05	1.00	-0.06	-0.06	0.06	0.04	-0.34
CO ₂	-0.16	-0.12	-0.06	-0.01	-0.12	-0.06	1.00	-0.10	0.13	0.09	0.19
Carga	0.24	-0.06	-0.07	-0.04	0.44	-0.06	-0.10	1.00	0.05	0.09	0.11
C (Mol/L)	0.17	-0.21	-0.10	-0.13	0.09	0.06	0.13	0.05	1.00	-0.25	0.27
Pot. (V)	-0.21	-0.10	-0.19	-0.20	-0.11	0.04	0.09	0.09	-0.25	1.00	-0.31
Raio (Å)	0.71	0.14	0.13	0.45	0.10	-0.34	0.19	0.11	0.27	-0.31	1.00

Figura 39 – Matriz de correlação envolvendo os resultados das técnicas de RMN e CG.

Em função da quantidade de variáveis, e como ela pode afetar nos produtos de reação, uma matriz de correlação é mostrada na Figura 39. A matriz correlação utilizou os dados de pH, produtos de reação de ambos os equipamentos (CG e RMN), a carga eletroquímica integrada, a concentração, o potencial eletroquímico e o raio atômico dos cátions utilizados. Nela pode-se ver um vetor diagonal em azul escuro, característico dessa matriz, que é quando uma variável é correlacionada com ela mesma. Por exemplo, quando o pH é correlacionado com ele mesmo, por coerência, o valor obtido, obrigatoriamente, deve ser igual a 1,00. As 3 colunas dos produtos líquidos de maior interesse estão coloridas com um azul-esverdeado e são eles: CH₃OH metanol, CH₃COOH ácido acético, CH₃COO⁻ acetato, nessa ordem. Os produtos gasosos: H₂, CO e CO₂ são hidrogênio gasoso, monóxido e dióxido de carbono, respectivamente. Se tratando do metanol ele tem uma correlação de 7 % com relação ao pH, 96 % com ácido acético, e 19 % com acetato e 14 % com o raio atômico. Por outro lado, é não-correlacionado em 9 % com H₂, o mesmo valor para CO, 12 % para CO₂, 6 % com a carga eletroquímica, 21 % com concentração de eletrólito e 10 % com potencial eletroquímico. Já para o ácido acético, a correlação é 66 % com pH, 19 % com acetato, 13 % com raio e para não ficar redundante, já se discutiu a correlação com metanol. Já para sua não-correlação, temos 9 % para com

o H₂ e CO, 6 % para com o CO₂, 7 % com a carga eletroquímica, 10 % com a concentração e 19 % com potencial. Com relação ao acetato, ele se correlaciona em 36 % com o pH e 45 % com o raio iônico. Já para falta de correlação temos 3%, 11%, 1%, 4 %, 13% e 20 %, para H₂, CO, CO₂, carga eletroquímica, concentração e potencial respectivamente. Para os produtos gasosos, tem-se que o H₂ se correlaciona com carga, o potencial e o raio em 44 %, 9 % e 10 %, respectivamente. Para falta de correlação ainda não citada tem-se: 5 %, 12 %, 11%, para CO, CO₂, potencial. Se tratando de monóxido de carbono como correlação positiva e não discutida tem-se: 6 % e 4 % de correlação com a concentração e com o potencial. Já para a falta de correlação tem-se: 6% para o CO₂ e carga eletroquímica, e 34 % com o raio. Por fim o dióxido de carbono tem correlação positiva em 13 % com a concentração, 9 % com o potencial e 19 % com o raio e falta de correlação de 10 % com a carga eletroquímica. O grande ganho em observar os dados do ponto de vista dessa matriz é pode evidenciar por meio da borda vermelha do quadrado na imagem é que o potencial, pelo menos para os produtos líquidos, não é o que determina a formação dos mesmos, como alguns autores acreditam, citados no início dessa tese.⁶ Necessariamente o potencial é uma força motriz que quanto maior, mais forte se torna a probabilidade de uma molécula eletroativa reagir, mas não significa que será seletivo somente para uma determinada espécie de interesse, pois reações em paralelo estarão acontecendo simultaneamente, desde de que esse potencial tenha capacidade de ultrapassar energia de ativações dessas reações. Por exemplo, o pH e tamanho do cátion regem melhor a oxidação parcial de metano, em vez do potencial.

4.6. MODELOS ESTATÍSTICOS DE REGRESSÃO LINEAR.

Como percebido na tabela de correlação, o pH e raio dos cátions são as variáveis que mais tem influenciam nas concentrações dos produtos líquidos. Contudo a tabela não evidencia como essas relações se estabelecem. Numa tentativa de observar essa sinergia tentou-se estabelecer alguns modelos matemáticos para tal. O primeiro deles é a regressão linear e polinomial mostrada na Figura 40. Os pontos em vermelho são a produção real obtidas nos experimentos eletroquímicos, enquanto a reta em verde seria a previsão do modelo de regressão linear, e por fim, o azul seria a previsão pelo modelo polinomial. No gráfico da Figura 40 é possível notar que ambas

as regressões ficaram muito próximas dos dados com valor zero no eixo da imagem, onde as retas ou curva não contemplam valores de produção de metanol acima de 1 mM·cm⁻²·h⁻¹.

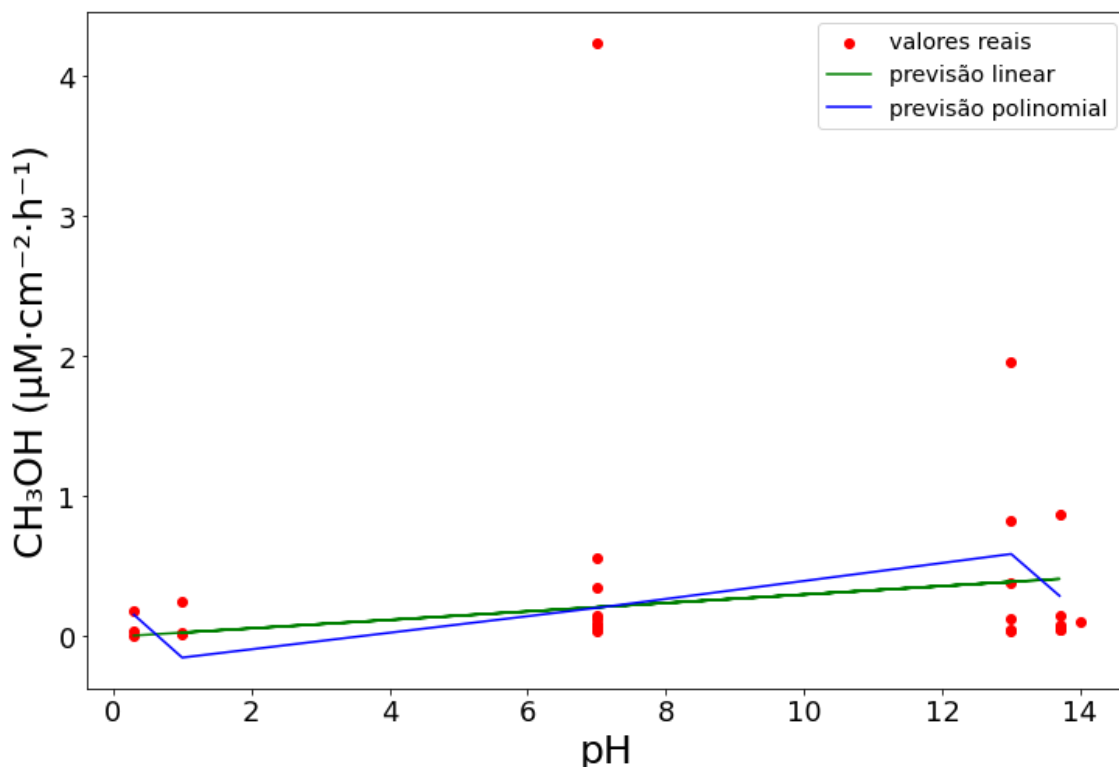


Figura 40 – Regressão linear entre produção de metanol e pH. Pontos em vermelho: dados reais, reta verde: previsão sob modelagem linear, curva em azul: previsão sobre modelo polinomial.

Tabela 3 – Erros dos modelos de regressão.

Modelo	MSE	RMSE
Linear	2.76	1.66
Polinomial	2.79	1.67

Para caracterizar qual modelagem se saiu melhor são calculados os erros, de acordo com a Tabela 3, que mostra 2 tipos de erros: a soma da média dos erros (MSE), e raiz quadrada do MSE (RMSE), os quais são uma demonstração de performance dos mesmos. Quanto menor o valor de MSE e RMSE menor os erros. De acordo com os valores dos erros, entre as modelagens lineares e polinomiais, não se teve ganhos significativos para justificar a utilização da modelagem de ordens superiores, as quais exigem mais variáveis com o aumento da ordem e, portanto, mais custos computacionais, sendo assim, as duas abordagens são equivalentes, para esses dados.

4.7. MÁQUINAS DE VETORES DE SUPORTE (SVM).

Na tentativa de procurar modelos que fariam uma previsão melhor, foram incluídas mais variáveis ao conjunto de dados além do pH. O modelo utilizado para construção da Figura 41 foi a máquina de vetores de suporte.

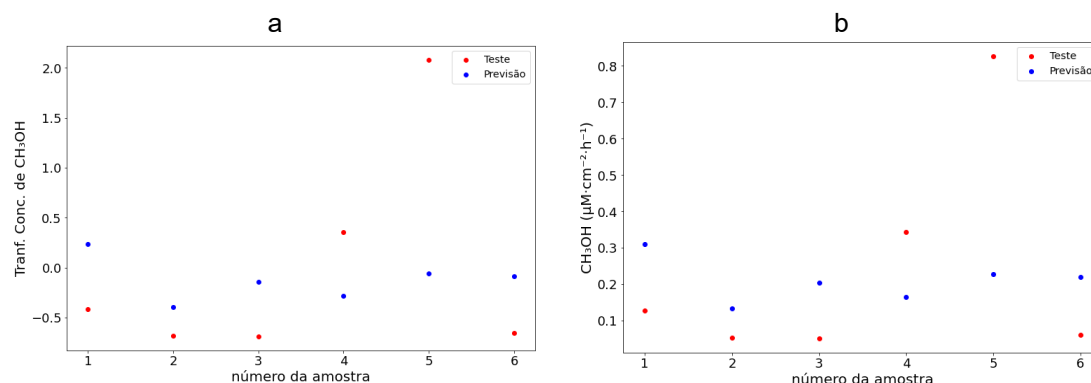


Figura 41 – Máquinas de Vetores de Suporte para a produção de metanol.

Para fazer a construção do modelo, os dados foram separados em dados de treino e teste. Os dados de teste estão em vermelho e os da previsão do modelo SVM estão em azul. Na Figura 41a temos os dados com os valores em transformada, técnica que é feita para que nenhuma variável tenha mais peso no momento dos cálculos de previsão, já em Figura 41 b, temos os dados de previsão e teste na escala real dos dados em $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Nitidamente não existem quaisquer diferenças, pois a variância não se altera com a transformada. Entende-se que a variância é a quantidade de informação que um modelo possui, e em função disso, os erros não são aumentados, independentemente se os dados são ou não transformados. Na Tabela 4 abaixo foram calculados os erros do modelo de SVM.

Tabela 4 – Erro do modelo de máquinas de vetores de suporte.

Tipo	Valor
Erro Médio Quadrático (MSE)	1.010
Raiz Quadrada do MSE (RMSE)	1.001
Erro médio absoluto (MAE)	0.800

De acordo com a Tabela 4, o modelo SVM teve uma performance 3 vezes melhor que as modelagens linear e polinomial em termos de MSE e 1,6 vezes em termos de RMSE, o que assegura um modelo mais robusto para prever os dados utilizados. Ademais o erro absoluto médio (MAE) está um pouco inferior a 1, como

deve ser. Cabe ressaltar que o erro médio quadrático penaliza mais erros que saíram muito da média. Portanto, ter um erro médio quadrático baixo mostra que os dados estão muito centrados na média, contudo o erro médio absoluto mostra que a previsão pode estar errada, mas nenhum valor ficou muito discrepante da média. Em outras palavras o erro médio quadrático penaliza erros que se desviaram muito da média, enquanto o erro médio absoluto tem tolerância a eles.

5. CONCLUSÕES.

As voltametrias mostraram que o sistema se manteve livre de impurezas orgânicas, devido aos perfis não mostrarem picos característicos de corrente faradaicas em regiões onde as eletro-reações dessas moléculas ocorrem, em gás inerte (N_2). Apenas quando o metano estava presente foi possível observar alguma corrente faradáica em pH ácido em H_2SO_4 , não sendo observado o mesmo no pH básico de NaOH. Em função da escala das densidades de correntes ($mA \cdot cm^{-2}$), em pH ácido, é possível notar uma pequena resistividade no sistema, porém o mesmo não é observado em pH básico. Já para pH neutro, com os sais dos cátions da família 1A, os perfis não apresentaram resistividades acentuadas e também não houve observações de picos característicos de oxidação de metano. Para as catálises em eletrólise exaustivas em termos das cargas eletroquímicas, os maiores valores foram para o pH básico, em especial com o hidróxido de potássio e lítio.

Os dados de RMN mostraram que gás inerte (N_2) não produz moléculas orgânicas, como esperado. Além disso, a produção de metanol foi maior em sais com cátion Li^+ para pH neutro e bases com K^+ para pH básico. Os valores obtidos foram 140 vezes menores que os dados encontrados na literatura. Se tratando de potencial, as maiores quantidades foram obtidas em potenciais vs. $Ag|AgCl$ abaixo de 0,6 V. A produção dessa molécula em pH ácido é desprezível. Já para o ácido acético, as maiores quantidades obtidas foram em pH neutro com sal de lítio que é 3,5 vezes maior que o segundo mais produtivo, em pH básico, o hidróxido de potássio. Para o produto acetato, foi identificado que o pH ácido é desfavorável para produção, em meio neutro apenas os sais de potássio e sódio tem uma pequena produção. Para CH_3COO^- o eletrólito mais promissor é a base de hidróxido de potássio, seguido pela de sódio. Em lítio, o acetato não é observado.

A função de utilizar a cromatografia gasosa foi observar, principalmente, hidrogênio gasoso, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Em termos de H_2 , apenas em pH muito básico e baixos potenciais que foi observado esse gás na base de hidróxido de sódio. Quanto ao CO_2 , as produções foram maiores em pH ácido e em 0,6 V vs. $Ag|AgCl$. Para o pH neutro, o sal de sódio foi o que mais produziu no mesmo potencial anterior. Em pH básico não se observou dados relevantes para o CO_2 . Os dados dos equipamentos de RMN e CG tiveram concordância quanto a produção de metanol, pois quando a concentração de CO_2 é pronunciada no CG a de

metanol decai para sob as mesmas condições. Não foram observadas concentrações relevantes (≈ 0) para o gás monóxido de carbono.

Mediante os resultados da matriz de correlação foi possível estabelecer uma relação positiva entre o metanol, ácido acético e acetato. O pH do meio tem correção com os produtos de reação sendo um dos principais responsáveis por orientar a reação eletroquímica. Para a formação de H_2 apenas o pH e a concentração do eletrólito têm correlação positiva. Para a formação de CO apenas o potencial e a concentração do eletrólito têm correlação positiva. A observação de CO_2 é influenciada positivamente pelo CH_4 , potencial e a concentração do eletrólito. Não existe correlação dos produtos de reação com a concentração do eletrólito. Não existe correlação dos produtos de reação com potencial. Em pH ácido observa-se pouca formação de produtos de reação, embora o pH esteja negativamente correlacionado com a formação de produtos. Além disso, o tamanho dos cátions utilizados foi o que mais teve correlação positiva em relação a formação de produtos, e portanto, rege mais o sistema que o próprio pH, potencial aplicado e concentração do eletrólito, que por vezes na literatura⁶ é citado como um dos principais direcionadores da eletro-oxidação.

Foi possível fazer uma previsão através da máquina de vetor de suporte melhor que uma regressão linear ou polinomial em função das observações dos indicativos de erros. A ferramenta se mostrou capaz de resolver o problema para o qual o algoritmo foi construído, que é tratar um conjunto de dados complexos de tamanhos pequenos à médios, com uma performance mais precisa, 50 % menor, que seus concorrentes linear ou polinomial.

REFERÊNCIAS.

1. Liu, Z. *et al.* Photocatalytic Conversion of Methane: Current State of the Art, Challenges, and Future Perspectives. *ACS Environ. Au* (2023) doi:10.1021/acsenvironau.3c00002.
2. Silva, R. W. da C. & Paula, B. L. de. Causa do aquecimento global: antropogênica versus natural * O efeito estufa na Terra. *Terræ Didat.* **5**, 42–49 (2009).
3. Arnarson, L. *et al.* Fundamental limitation of electrocatalytic methane conversion to methanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 11152–11159 (2018).
4. IEA. World Energy Outlook 2023. International Energy Agency. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>. (2023).
5. Larcher, D. & Tarascon, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat. Chem.* **7**, 19–29 (2015).
6. Meng, X. *et al.* Direct Methane Conversion under Mild Condition by Thermo-, Electro-, or Photocatalysis. *Chem* **5**, 2296–2325 (2019).
7. Abiquim. Matéria-prima e energia com preços elevados reduzem a competitividade da indústria química. <https://www.abiquim.org.br/comunicacao/noticia/2714> (2017).
8. Anp. Relatório de comércio exterior - superintendência de distribuição e logística. http://www.anp.gov.br/images/Importacao_Exportacao/Relatorios/Comercio_Exterior/Relatorio_de_Comercio_Exterior_n06.pdf (2018).
9. Arutyunov, V. *Direct Methane to Methanol: Historical and Kinetics Aspects. Methanol: Science and Engineering* (Elsevier B.V., 2018). doi:10.1016/B978-0-444-63903-5.00006-6.
10. Taylor, C. E. & Noceti, R. P. New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol. *Catal. Today* **55**, 259–267 (2000).
11. Papp, G. H., Morh, G., Mora, P. C., Nali, P. R. & Gonzáles, S. Captura e armazenamento de dióxido de carbono em usinas de cana-de-açúcar. *Mackenzie Eng. e Comput.* **16**, 87–111 (2016).
12. Lewis, N. S. & Nocera, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization (Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America (2006) 103, 43, (15729-15735)

- DOI:10.1073/pnas.0603395103). *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **104**, 20142 (2007).
13. Cyrille Costentin, Samuel Drouet, Marc Robert, J.-M. S. A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science (80-.).* **338**, 90–94 (2012).
 14. Murcia-López, S. *et al.* Controlled Photocatalytic Oxidation of Methane to Methanol through Surface Modification of Beta Zeolites. *ACS Catal.* **7**, 2878–2885 (2017).
 15. Rosen, B. A. *et al.* Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials. *Science (80-.).* **334**, 643–644 (2011).
 16. Murcia-López, S., Villa, K., Andreu, T. & Morante, J. R. Partial oxidation of methane to methanol using bismuth-based photocatalysts. *ACS Catal.* **4**, 3013–3019 (2014).
 17. Gao, S. *et al.* Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. *Nature* **529**, 68–71 (2016).
 18. Chen, X. *et al.* Photocatalytic oxidation of methane over silver decorated zinc oxide nanocatalysts. *Nat. Commun.* **7**, 1–8 (2016).
 19. Jiang, X., Mira, D. & Cluff, D. L. The combustion mitigation of methane as a non-CO₂ greenhouse gas. *Prog. Energy Combust. Sci.* **66**, 176–199 (2018).
 20. Castro, S., Albo, J. & Irabien, A. Photoelectrochemical Reactors for CO₂ Utilization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 15877–15894 (2018).
 21. Li, W. *et al.* Selective CO Production by Photoelectrochemical Methane Oxidation on TiO₂. *ACS Cent. Sci.* **4**, 631–637 (2018).
 22. Hank, C. *et al.* Economics & carbon dioxide avoidance cost of methanol production based on renewable hydrogen and recycled carbon dioxide-power-to-methanol. *Sustain. Energy Fuels* **2**, 1244–1261 (2018).
 23. Bagherzadeh Mostaghimi, A. H., Al-Attas, T. A., Kibria, M. G. & Siahrostami, S. A review on electrocatalytic oxidation of methane to oxygenates. *J. Mater. Chem. A* **8**, 15575–15590 (2020).
 24. Spinner, N. & Mustain, W. E. Influence of Non-Conducting Zirconia on the Electrochemical Performance of Nickel Oxide in Alkaline Media at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.* **159**, E187–E192 (2012).
 25. Da Silva, M. J. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). *Fuel Process. Technol.*

- 145**, 42–61 (2016).
26. Xie, J. *et al.* Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species. *Nat. Catal.* **1**, 889–896 (2018).
 27. Taylor, C. E. Methane conversion via photocatalytic reactions. *Catal. Today* **84**, 9–15 (2003).
 28. Rocha, R. S., Reis, R. M., Lanza, M. R. V. & Bertazzoli, R. Electrosynthesis of methanol from methane: The role of V₂O₅ in the reaction selectivity for methanol of a TiO₂/RuO₂/V₂O₅ gas diffusion electrode. *Electrochim. Acta* **87**, 606–610 (2013).
 29. Song, H., Meng, X., Wang, Z. jun, Liu, H. & Ye, J. Solar-Energy-Mediated Methane Conversion. *Joule* **3**, 1606–1636 (2019).
 30. Lu, J. *et al.* Highly efficient electrochemical reforming of CH₄/CO₂ in a solid oxide electrolyser. *Sci. Adv.* **4**, (2018).
 31. Janczarek, M. & Kowalska, E. On the origin of enhanced photocatalytic activity of copper-modified titania in the oxidative reaction systems. *Catalysts* **7**, (2017).
 32. Gesser, H. D., Hunter, N. R. & Prakash, C. B. The Direct Conversion of Methane to Methanol by Controlled Oxidation. *Chemical Reviews* vol. 85 235–244 (1985).
 33. Villa, K., Murcia-López, S., Morante, J. R. & Andreu, T. An insight on the role of La in mesoporous WO₃ for the photocatalytic conversion of methane into methanol. *Appl. Catal. B Environ.* **187**, 30–36 (2016).
 34. Palmisano, G., Augugliaro, V., Pagliaro, M. & Palmisano, L. Photocatalysis: A promising route for 21st century organic chemistry. *Chem. Commun.* **17**, 3425–3437 (2007).
 35. Edwards, J. H. & Maitra, A. M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Process. Technol.* **42**, 269–289 (1995).
 36. Frese, K. W. Partial Electrochemical Oxidation of Methane under Mild Conditions. *Langmuir* **7**, 13–15 (1991).
 37. Xie, S., Lin, S., Zhang, Q., Tian, Z. & Wang, Y. Selective electrocatalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *J. Energy Chem.* **27**, 1629–1636 (2018).
 38. López-Martín, Á., Caballero, A. & Colón, G. Photochemical methane partial oxidation to methanol assisted by H₂O₂. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **349**,

- 216–223 (2017).
39. Castro, S., Albo, J. & Irabien, A. Photoelectrochemical Reactors for CO₂ Utilization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 15877–15894 (2018).
 40. Jirkovský, J. S. *et al.* Single atom hot-spots at Au-Pd nanoalloys for electrocatalytic H₂O₂ production. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19432–19441 (2011).
 41. Rankin, R. B. & Greeley, J. Trends in selective hydrogen peroxide production on transition metal surfaces from first principles. *ACS Catal.* **2**, 2664–2672 (2012).
 42. Edwards, J. K. *et al.* Synthesis Process. *Science (80-.)*. **323**, 1037–1041 (2009).
 43. Lee, B., Sakamoto, Y., Hirabayashi, D., Suzuki, K. & Hibino, T. Direct oxidation of methane to methanol over proton conductor/metal mixed catalysts. *J. Catal.* **271**, 195–200 (2010).
 44. Lee, B. & Hibino, T. Efficient and selective formation of methanol from methane in a fuel cell-type reactor. *J. Catal.* **279**, 233–240 (2011).
 45. Jiang, H. *et al.* Synergistic photothermal and photochemical partial oxidation of methane over noble metals incorporated in mesoporous silica. *Chem. Commun.* **55**, 13765–13768 (2019).
 46. Yu, X., De Waele, V., Löfberg, A., Ordonsky, V. & Khodakov, A. Y. Selective photocatalytic conversion of methane into carbon monoxide over zinc-heteropolyacid-titania nanocomposites. *Nat. Commun.* **10**, 1–10 (2019).
 47. Zhou, Y., Zhang, L. & Wang, W. Direct functionalization of methane into ethanol over copper modified polymeric carbon nitride via photocatalysis. *Nat. Commun.* **10**, (2019).
 48. Dalena, F. *et al.* *Methanol Production and Applications: An Overview. Methanol: Science and Engineering* (Elsevier B.V., 2018). doi:10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7.
 49. Tomita, A., Nakajima, J. & Hibino, T. Direct oxidation of methane to methanol at low temperature and pressure in an electrochemical fuel cell. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 1462–1464 (2008).
 50. Seidel, Y. E. *et al.* Transport effects in the electrooxidation of methanol studied on nanostructured Pt/glassy carbon electrodes. *Langmuir* **26**, 3569–3578 (2010).
 51. Arnarson, L. *et al.* Fundamental limitation of electrocatalytic methane conversion to methanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 11152–11159 (2018).

52. Nørskov, J. K. *et al.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886–17892 (2004).
53. Busch, M. *et al.* Beyond the top of the volcano? – A unified approach to electrocatalytic oxygen reduction and oxygen evolution. *Nano Energy* **29**, 126–135 (2016).
54. She, Z. W. *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science (80-.)*. **355**, (2017).
55. Xie, S., Lin, S., Zhang, Q., Tian, Z. & Wang, Y. Selective electrocatalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *J. Energy Chem.* **27**, 1629–1636 (2018).
56. Richard, D., Huang, Y. C. & Morales-Guio, C. G. Recent advances in the electrochemical production of chemicals from methane. *Curr. Opin. Electrochem.* **30**, 100793 (2021).
57. Stoukides, M. Electrochemical studies of methane activation - Reviews in Applied Electrochemistry No 42. *J. Appl. Electrochem.* **25**, 899–912 (1995).
58. Koper, M. T. M., Lai, S. C. S. & Herrero, E. Mechanisms of the Oxidation of Carbon Monoxide and Small Organic Molecules at Metal Electrodes. *Fuel Cell Catal. A Surf. Sci. Approach* 159–207 (2008) doi:10.1002/9780470463772.ch6.
59. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J. & Zoski, C. G. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. vol. 2 (wiley New York, 1980).
60. Melle, G. *et al.* Glycerol electro-oxidation at Pt in alkaline media: influence of mass transport and cations. *Electrochim. Acta* **398**, 139318 (2021).
61. Angerstein-Kozłowska, H., Conway, B. E., Hamelin, A. & Stoicoviciu, L. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au-I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces. *Electrochim. Acta* **31**, 1051–1061 (1986).
62. Wang, J. *Analytical electrochemistry*. (John Wiley & Sons, 2006).
63. Brett, C. M. A. & Brett, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. (Oxford University Press, 1993).
64. Portela, N. A. *et al.* Quantification of biodiesel in petroleum diesel by ¹H NMR: Evaluation of univariate and multivariate approaches. *Fuel* **166**, 12–18 (2016).
65. Gil, V. M. S. & Geraldes, C. F. G. C. *Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações*. (Fundação Calouste GulbenKian, 2002).
66. Silverstein, R. M. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. (Livros

- Técnicos e Científicos, 2000).
67. Da S. Santos, M. & Colnago, L. A. Validação de método quantitativo por RMN de ^1H para análises de formulações farmacêuticas. *Quim. Nova* **36**, 324–330 (2013).
 68. Peixoto, J. C. *et al.* Experimental evaluation of the activity and selectivity of pure MnWO_4 and doped with rare earth ions in the CO_2 photoreduction process. *Mater. Res. Bull.* **153**, (2022).
 69. Wheelan, C. *Estatística: O que é, para que serve, como funciona.* (Zahar, 2016).
 70. Géron, A. *Hands-On Machine Learning with Scikit-Learn, Keras, and TensorFlow: Concepts, Tools, and Techniques to Build Intelligent Systems.* (O'Reilly Media, 2019).
 71. Nield, T. *Essential Math for Data Science: Take Control of Your Data with Fundamental Linear Algebra, Probability, and Statistics.* (O'Reilly, 2022).
 72. Bruce, P., Bruce, A. & Gedeck, P. *Practical Statistics for Data Scientists: 50+ Essential Concepts Using R and Python.* (O'Reilly Media, 2020).
 73. Shetti, N. P., Malode, S. J. & Nandibewoor, S. T. Electro-oxidation of captopril at a gold electrode and its determination in pharmaceuticals and human fluids. *Anal. Methods* **7**, 8673–8682 (2015).
 74. Lin, M. & Sen, A. Direct catalytic conversion of methane to acetic acid in an aqueous medium. *Nature* **368**, 613–615 (1994).