

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ARTHUR LAMPERT SCHMIDT

**Validação e teste de células eletroquímicas para produção de
formiato**

PORTO ALEGRE, 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ARTHUR LAMPERT SCHMIDT

Validação e teste de células eletroquímicas para produção de formiato

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Pedro Migowski da Silva

Orientador

PORTO ALEGRE, 2024

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Lampert Schmidt, Arthur
Validação e teste de células eletroquímicas para
produção de formiato / Arthur Lampert Schmidt. --
2024.
58 f.
Orientador: Pedro Migowski da Silva.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2024.

1. Redução eletroquímica de CO₂. 2. Eletrodos de
estanho. 3. Formiato. 4. Líquidos iônicos. I. Migowski
da Silva, Pedro, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Arthur Lampert Schmidt

Validação e teste de células eletroquímicas para produção de formiato

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de bacharel em
Química do Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientador: Pedro Migowski da Silva

Aprovada em: Porto Alegre, 21 de agosto de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Pedro Migowski da Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Tiago Falcade
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Eliana Weber de Menezes
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico este trabalho a minha família e
amigos que sempre me apoiaram e aos
meus professores que compartilharam seu
conhecimento, permitindo-me realizar este
trabalho

AGRADECIMENTOS

A minha família, que sempre me incentivou a estudar e me apoiou em minhas escolhas.

Aos meus amigos, que estiveram comigo durante a graduação e sempre me ajudaram quando precisei.

Aos alunos de pós-graduação e pós-doutorandos que me acolheram no laboratório onde fiz minha iniciação científica, compartilharam seus conhecimentos comigo e me auxiliaram na confecção deste trabalho.

Ao meu orientador, Pedro Migowski da Silva, por estar comigo desde o início do curso, me ensinando, sanando minhas dúvidas e acreditando na minha capacidade como aluno de química.

A todos os meus professores que contribuíram para o meu desenvolvimento como químico aqui na UFRGS

RESUMO

O aumento nos níveis de CO₂ na atmosfera ao longo dos anos ocasionou uma série de problemas para o planeta. Por conta disso, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que consigam conter a concentração do dióxido de carbono na atmosfera. Para isso, pesquisadores têm proposto estratégias distintas para capturar esse CO₂ e armazená-lo ou convertê-lo em algum produto que possa ser comercializado. Dentre as técnicas propostas na literatura, uma das rotas que se apresenta como mais promissora é a redução eletroquímica de CO₂ para a produção de formiato. Contudo, para que seja possível a investigação de sistemas eletroquímicos que produzam efetivamente o formiato, é necessário que as células eletroquímicas sejam validadas, a fim de garantir uma melhor confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados obtidos. Por isso, o presente trabalho buscou validar e testar células eletroquímicas para a produção de formiato através da redução eletroquímica de CO₂. Para isso, foram realizados experimentos para medir a espessura da camada de difusão da célula e avaliou-se a reprodutibilidade do sistema através da produção de monóxido de carbono utilizando um eletrodo de trabalho de Ag. Além disso, estudou-se a produção de formiato utilizando estanho como eletrodo e investigou-se a possibilidade de utilizar líquidos iônicos como inibidores da reação de evolução de hidrogênio. A quantificação dos produtos gasosos foi feita através da técnica de cromatografia gasosa e o formiato foi quantificado através da técnica de RMN ¹H. Os resultados dos experimentos de validação demonstraram que a célula utilizada apresenta problemas de design, sendo necessário a confecção de uma nova célula eletroquímica. Uma fração dos produtos gasosos ficou aprisionada dentro da célula, explicando eficiências faradaicas globais menores que 100% para os experimentos realizados com a prata. Por sua vez, foi possível quantificar o íon formiato nos experimentos utilizando uma folha de estanho como eletrocatalisador. A máxima eficiência faradaica obtida para o HCOO⁻ foi de 14%, estando de acordo com a literatura. Contudo, outros trabalhos realizados utilizando estanho reportam que ele deveria ter uma alta seletividade para o formiato. Porém, a eficiência para o formiato está abaixo do que é reportado por esses trabalhos. Foi possível identificar que esse comportamento anômalo foi causado pela utilização da folha de estanho metálico. Para se obter maiores eficiências, é necessário formar uma camada de óxido de estanho, que possui um papel fundamental na estabilização do intermediário da reação de redução do CO₂. A adição dos líquidos iônicos ao sistema ocasionou um aumento na densidade de corrente devido ao aumento da condutividade do sistema, sem inibir a produção de H₂.

Palavras-chave: Redução eletroquímica de CO₂. Formiato. Eletrodos de estanho. Líquidos iônicos.

ABSTRACT/RESUMEN/RÉSUMÉ

The increase in CO₂ levels in the atmosphere over the years has caused a series of problems for the planet. Because of this, it is necessary to develop technologies that can contain the concentration of carbon dioxide in the atmosphere. To this end, researchers have proposed different strategies to capture this CO₂ and store it or convert it into a product that can be commercialized. Among the techniques proposed in the literature, one of the most promising routes is the electrochemical reduction of CO₂ to produce formate. However, for the investigation of electrochemical systems that effectively produce formate to be possible, it is necessary to validate the electrochemical cells to ensure better reliability and reproducibility of the results obtained. Therefore, the present work aimed to validate and test electrochemical cells for the production of formate through the electrochemical reduction of CO₂. For this, experiments were carried out to measure the thickness of the cell's diffusion layer and the reproducibility of the system was evaluated through the production of carbon monoxide using a silver working electrode. In addition, the production of formate using tin as an electrode was studied, and the possibility of using ionic liquids as inhibitors of the hydrogen evolution reaction was investigated. The quantification of gaseous products was done using the gas chromatography technique, and formate was quantified using the ¹H NMR technique. The results of the validation experiments demonstrated that the cell used has design problems, making it necessary to manufacture a new electrochemical cell. A fraction of the gaseous products was trapped inside the cell, explaining global faradaic efficiencies lower than 100% for the experiments carried out with silver. On the other hand, it was possible to quantify the formate ion in the experiments using a tin sheet as an electrocatalyst. The maximum faradaic efficiency obtained for HCOO⁻ was 14%, in line with the literature. However, other works using tin report that it should have high selectivity for formate. However, the efficiency for formate is below what is reported by these works. It was possible to identify that this anomalous behavior was caused by the use of the metallic tin sheet. To obtain higher efficiencies, it is necessary to form a tin oxide layer, which plays a fundamental role in stabilizing the intermediate of the CO₂ reduction reaction. The addition of ionic liquids to the system caused an increase in current density due to the increase in the system's conductivity, without inhibiting H₂ production.

Keywords: Electrochemical reduction of CO₂. Formate. Tin electrodes. Ionic liquids

LISTA DE ABREVIATURAS

AGHG - Anthropogenic greenhouse gas emissions (emissões antropogênicas de gases do efeito estufa)

CCS - Carbon Capture and Storage (captura e armazenamento de carbono)

CCU - Carbon Capture and Utilization (captura e utilização de carbono)

EOR - Enhanced oil recovery (recuperação de óleo aprimorada)

NHE - Normal Hydrogen Electrode (Eletrodo normal de hidrogênio)

RHE - Reversible Hydrogen Electrode (Eletrodo reversível de hidrogênio)

HER - Hydrogen evolution reaction (Reação de evolução de hidrogênio)

FID – Flame ionization detector (Detector de ionização de chama)

TCD - Thermal conductivity detector (Detector de condutividade térmica)

PTFE - Politetrafluoretileno

PLA - Ácido polilático

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Ilustração esquemática de (a) captura sequencial de CO₂ e eletrólise baseada em eletrolisador convencional alimentado a gás, (b) uma rota de separação reativa baseada em eletrolisador integrado, (c) processos sequenciais e (d) integrados de captura e conversão de CO₂ via método termoquímico de alta temperatura..... 15
- Figura 2: Semirreações de redução do CO₂ em seus produtos dependendo do potencial aplicado e meio reacional. 16
- Figura 3: Tabela periódica parcial mostrando os principais produtos de catalisadores metálicos para redução eletroquímica de CO₂ catalisado para obter diferentes produtos. Quatro grupos incluem catalisadores metálicos para H₂(cinza), CO (amarelo), ácido fórmico (verde) e hidrocarbonetos/álcoois (azul) 17
- Figura 4: Gráficos das eficiências faradaica dos produtos da redução eletroquímica de CO₂ em diversos potenciais e composição do eletrodo. 18
- Figura 5: Possíveis rotas para a redução eletroquímica de CO₂ para CO ou HCOOH 19
- Figura 6: Custo mínimo da eletricidade necessária para obtenção dos produtos, CO, HCOOH, CH₃OH, CH₄, CH₃CH₂OH e C₂H₄..... 20
- Figura 7: Gráfico de pizza que mostra o consumo de ácido fórmico ao redor do mundo 21
- Figura 8: Estrutura dos líquidos iônicos utilizados no experimento e voltamogramas cíclicos registrados para eletrólitos contendo diferentes ânions e concentrações de água na redução eletroquímica de CO₂..... 23
- Figura 9: Estrutura dos líquidos iônicos utilizados nas voltametrias e Comparativo da influência dos diferentes líquidos iônicos no sobrepotencial do eletrodo de trabalho de prata. 24
- Figura 10: Possíveis modos de ligação de 2a com um radical aniônico CO₂ gerado em uma superfície de prata. Ligações de hidrogênio representadas por linha tracejada (vermelho). 25
- Figura 11: Dependência da atividade medida do Ag policristalino na espessura da camada limite hidrodinâmica da célula eletroquímica: a) Eficiência faradaica do H₂, b) Eficiência faradaica do CO..... 27
- Figura 12: Dependência da atividade medida do Ag policristalino na espessura da camada limite hidrodinâmica da célula eletroquímica: a) Densidade de corrente parcial H₂, b) Densidade de corrente parcial CO. 28
- Figura 13: Comparativo das densidades de corrente parciais para CO em eletros mono e policristalino de prata 29

Figura 14: Estrutura química dos líquidos iônicos utilizados: a) do Cloreto de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]), b) Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][BF ₄]), c) Triflato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][CF ₃ SO ₃])	30
Figura 15: a) Modelo 3D do projeto da célula, b) fotografia da célula.....	31
Figura 16: a) Voltametria cíclica do eletrólito sem o K ₃ [Fe(CN) ₆] (linha azul) e voltametria cíclica do eletrólito com K ₃ [Fe(CN) ₆] (linha vermelha), b) comparativo das cronoamperometrias sobre diferentes vazões do gás.....	37
Figura 17: Espessura da camada de difusão em função da vazão de CO ₂	39
Figura 18: Gráficos da distribuição dos pontos das áreas de CO em função do tempo: a) experimento 1, b) experimento 2. Cronoamperometrias realizadas no potencial de -1,8V vs Ag/AgCl durante 105 min para: c) experimento 1 e d) experimento 2	41
Figura 19: Fotografias dos diversos modelos de células projetadas.	42
Figura 20: Cronopotenciometria do experimento do estanho, com uma corrente aplicada de 5mA durante 2 horas.....	44
Figura 21: RMN de ¹ H do eletrólito para a quantificação do formiato	44
Figura 22: Resultado das cronoamperometrias realizadas em um potencial de -1,8V vs Ag/AgCl.	46

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Redução Eletroquímica de CO ₂	15
2.2 Radical CO ₂ ⁻	18
2.3 Viabilidade Econômica dos Produtos da Redução de CO ₂	19
2.4 Síntese de ácido fórmico pela redução eletroquímica de CO ₂	21
2.5 Líquidos Iônicos	22
3. OBJETIVOS	29
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4. METODOLOGIA	30
4.1 Validação da célula eletroquímica	31
4.1.1 Determinação da espessura da camada de difusão catódica	32
4.1.2 Eletrólise de CO ₂ em eletrodos de Prata	32
4.1.3 Curva de calibração	33
4.2 Cálculo dos produtos gasosos	33
4.3 Redução eletroquímica de CO ₂ a formiato	35
4.4 Cálculo da eficiência faradaica	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Cálculo da camada limite hidrodinâmica	37
5.2 Eletrólises de CO ₂ em eletrodo de Ag	40
5.3 Experimentos de formação de formiato	43
5.4 Experimentos com líquidos iônicos	45
6. CONCLUSÕES	47
7. REFERÊNCIAS	48
APÊNDICE 1	54
APÊNDICE 2	55
APÊNDICE 3	56
ANEXO 1	57

1. INTRODUÇÃO

A urgência da humanidade em desenvolver novas tecnologias com o intuito de garantir avanços em sua economia, lazer e conforto nem sempre esteve alinhada com cuidados ao meio ambiente. Isso é refletido em diversos danos ambientais que são detectados hoje em dia. Como por exemplo os níveis elevados de metais pesados encontrados em rios e lagos¹, descarte de lixo sólido nos oceanos², aumento do desmatamento³, entre outros. Contudo um dos efeitos que mais preocupa é o aumento nos níveis de dióxido de carbono na atmosfera, os quais chegaram a 420 ppm em 2023⁴. Muito desse acréscimo é ocasionado principalmente na utilização de combustíveis fósseis como carvão e derivados do petróleo⁵. Como resultado, observou-se um incremento na temperatura global com uma elevação de 1,1°C em 2020, quando comparada às temperaturas registradas entre 1850 e 1900³. Devido a essas mudanças, governos começaram a promover acordos e incentivos para que fossem desenvolvidas tecnologias para diminuir os níveis das emissões antropogênicas de gases do efeito estufa (AGHG, do inglês *Anthropogenic greenhouse gas emissions*). Um dos primeiros acordos propostos para tentar resolver o problema e tentar diminuir a emissão de CO₂ foi o acordo de Paris. Contudo só reduzir a emissão não resolve o problema do dióxido de carbono já emitido na atmosfera e, tendo isso em vista, diversos grupos de pesquisa ao redor do globo começaram a desenvolver tecnologias que atuassem na captura e utilização de CO₂. As tecnologias de captura e armazenamento de Carbono (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) e a captura e utilização de Carbono (CCU, do inglês *Carbon Capture and Utilization*) apresentam estratégias diferentes, que em alguns casos acabam se complementando⁶. As tecnologias CCS consistem em capturar o CO₂ de alguma fonte poluente (gás natural, gases exaustos ou diretamente da atmosfera) e armazená-lo em poços de petróleo, formações geológicas subterrâneas ou no fundo do mar.⁵ Por sua vez, a CCU possui o foco em capturar o CO₂ e convertê-lo a um produto que possua valor agregado. Inicialmente a CCS foi a abordagem mais pesquisada e atualmente já possui alguns processos que utilizam essa técnica⁷⁻⁹. Um dos processos mais usados na indústria, é a recuperação de óleo aprimorada (EOR, do inglês *enhanced oil recovery*). Nele o dióxido de carbono é reinjetado em reservatórios de petróleo para auxiliar no processo de extração e ao mesmo tempo

armazenar o CO₂¹⁰. Além do EOR, outro processo comum é a carbonatação mineral, nesse procedimento o CO₂ é bombeado para o solo, que reage com os minérios e acaba por formar carbonatos que depois podem ser recolhidos para uso futuro¹¹. Embora promissora, a CCS apresenta certas dificuldades, como por exemplo, o alto custo energético e financeiro¹², além disso essas abordagens podem causar efeitos colaterais ambientais. Juntando esses fatores com o fato de que não se sabe ao certo quanto tempo o dióxido de carbono ficará armazenado, a adoção geral dessas tecnologias acaba por ser dificultada. As tecnologias de CCU começaram a ser pesquisadas como uma alternativa ao CCS e ao longo do tempo elas vêm se demonstrando viáveis, visto que essa estratégia tem como objetivo capturar o CO₂ e utilizá-lo logo em seguida com o intuito de gerar produtos que possuam valor comercial. Exemplos são: ácido fórmico, metanol, metano, polímeros entre outros¹³. Além disso essas tecnologias podem usar o CO₂ de diversas fontes, como por exemplo a atmosfera¹³. Isso possibilita que o carbono seja reutilizado, e dessa forma é possível diminuir a quantidade de dióxido de carbono e reutilizá-lo sem a necessidade de emitir mais GHG. Esta abordagem contribui significativamente para os esforços de mitigação das mudanças climáticas, fechando o ciclo do carbono de uma maneira ambientalmente responsável. Contudo, para que isso seja possível, é necessário a utilização de uma estratégia acoplada a fontes de energias renováveis, como a energia elétrica oriunda de painéis solares, hidrelétricas ou geradores eólicos. Nesse contexto, a tecnologia de redução eletroquímica de CO₂ se destaca, pois utiliza diretamente energia elétrica para gerar produtos que possuam valor comercial. Um desses produtos é o ácido fórmico, que quando acoplado a fontes renováveis de energia tem um potencial econômico superior aos outros produtos passíveis de serem produzidos eletroquimicamente¹⁴.

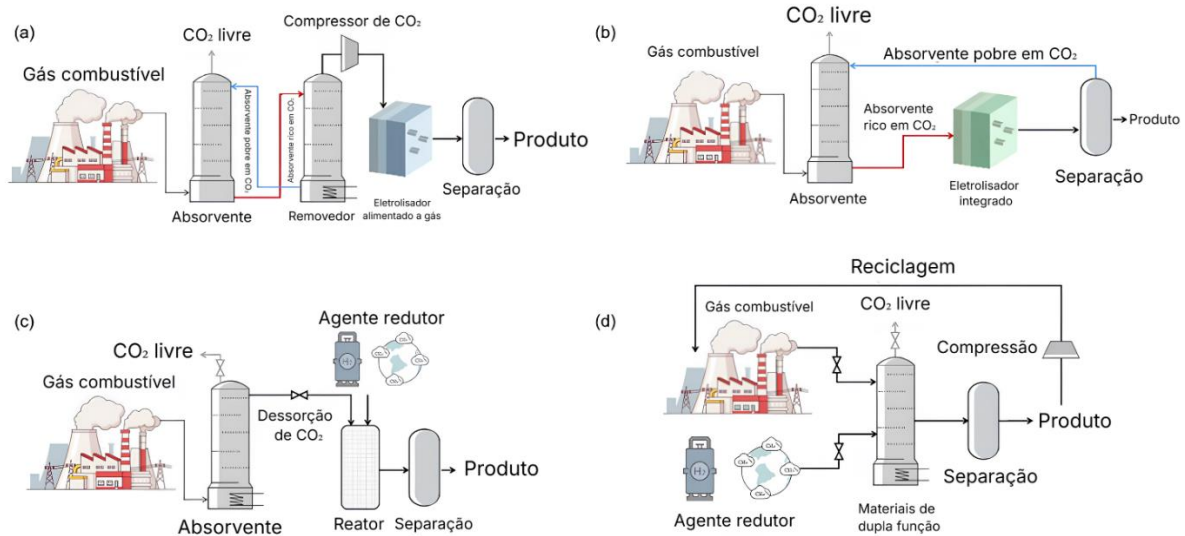
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As tecnologias de captura e utilização de carbono devem possuir duas etapas: i) Estágio de captura de CO₂ e ii) conversão do CO₂. Na etapa de captura, o CO₂ é separado da mistura gasosa, podendo ser desempenhada por separação química ou física. A quimissorção é normalmente realizada através de reações ácido-base utilizando compostos alcalinos em solução, como por exemplo hidróxidos ou aminas, ou bases suportadas em sólidos. Já a fisissorção pode ser realizada por membranas ou por diferença de solubilidade entre o CO₂ e os outros componentes da mistura gasosa em líquidos. Exemplos de fisissorção são líquidos iônicos, solventes orgânicos e peneiras moleculares¹³.

Depois de separado, o CO₂ deve ser direcionado para a etapa de conversão, na qual reações químicas o transformam em substâncias ou materiais de interesse comercial. As rotas pelas quais pode-se fazer essa conversão são diversas, podendo ser a partir de reações eletroquímicas, fotoquímicas ou térmicas convencionais. Um dos processos atualmente em funcionamento é a conversão de CO₂ em ureia, que posteriormente é utilizada para fazer fertilizantes¹⁵.

Na Figura 1 pode-se observar ilustrações de processos que acoplam a captura de CO₂ com a conversão (esquemas de CCU), podendo ser de maneira direta ou integrada¹⁶. Na redução direta, o dióxido de carbono capturado é liberado do adsorvente e é convertido eletroquimicamente ou através de outras reações puramente térmicas, como por exemplo a hidrogenação¹⁷, Figura 1a e 1c. Por outro lado, a rota integrada consiste em reduzir as espécies químicas formadas entre o CO₂ e o adsorvente. Nesse último caso, a transformação química pode ser também via eletroquímica ou em reatores clássicos, Figuras 1b e 1d. Nesses casos, a espécie que reage na etapa de conversão depende muito do adsorvente utilizado. As soluções alcalinas, por exemplo, geram bicarbonatos quando reagem com o CO₂ e esses bicarbonatos podem ser reduzidos eletroquimicamente para formar ácido fórmico ou servir como fonte de dióxido de carbono que é reduzido¹⁸.

Figura 1: Ilustração esquemática de (a) captura sequencial de CO₂ e eletrólise baseada em eletrolisador convencional alimentado a gás, (b) uma rota de separação reativa baseada em eletrolisador integrado, (c) processos sequenciais e (d) integrados de captura e conversão de CO₂ via método termoquímico de alta temperatura



Fonte: Adaptado de Zhang et al.¹⁶

As rotas que utilizam a conversão eletroquímica estão dentre as soluções de maior destaque devido ao fato da sua alta versatilidade em converter CO₂ em diversos produtos. Além disso, pode-se selecionar os produtos desejados alterando o arranjo dos eletrodos e o tipo de eletrocatalisador¹⁹. Além disso, a célula eletroquímica pode ser acoplada a fontes de energia renováveis e aos diversos métodos de captura de CO₂, o que abre ainda mais a gama de aplicação dessa tecnologia. Portanto, é bastante desafiador encontrar a combinação certa de eletrodos e eletrólitos para se obter uma maior eficiência na conversão de CO₂ em produtos e com o menor gasto de energia de tal forma que seja viável economicamente.

2.1 Redução Eletroquímica de CO₂

A redução eletroquímica de CO₂, que pode ocorrer em temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, é uma via promissora para a conversão de CO₂ atmosférico, contribuindo simultaneamente para o armazenamento de energias renováveis. Os produtos dessa reação podem ser meticulosamente controlados por meio do arranjo da célula eletroquímica escolhida e dos potenciais elétricos aplicados. Esses produtos são tipicamente categorizados com base no número de elétrons transferidos durante a reação, sendo classificados como produtos de transferência de dois elétrons ou de

múltiplos elétrons²⁰. A Figura 2 mostra as possíveis reações de redução eletroquímica do CO₂ com o número de elétrons envolvidos.

Figura 2: Semirreações de redução do CO₂ em seus produtos dependendo do potencial aplicado e meio reacional.

Semi-reações eletroquímicas termodinâmicas	Potenciais (V vs SHE) sobre condições normais
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,210
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- = \text{C}(\text{s}) + 4\text{OH}^-$	-0,627
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}(\text{l})$	-0,250
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-$	-1,078
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,106
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0,934
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,070
$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- = \text{CH}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{OH}^-$	-0,898
$\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,016
$\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 6\text{OH}^-$	-0,812
$\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,169
$\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8\text{e}^- = \text{CH}_4(\text{g}) + 8\text{OH}^-$	-0,659
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$	-0,500
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,590
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,064
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 12\text{e}^- = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) + 12\text{OH}^-$	-0,764
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,084
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 12\text{e}^- = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 12\text{OH}^-$	-0,744

Fonte: Adaptado de Qiao et al²¹

Como é possível identificar pelas semirreações, os produtos da redução com 2 elétrons são o CO, HCOOH/HCOO⁻ e H₂C₂O₄/C₂O₄²⁻, enquanto os produtos das reações de transferência de múltiplos elétrons são majoritariamente álcoois e hidrocarbonetos. Contudo essa seletividade não está relacionada somente aos potenciais aplicados, mas também são controladas pelo eletrocatalisador utilizado para fazer a redução eletroquímica.

Figura 3: Tabela periódica parcial mostrando os principais produtos de catalisadores metálicos para redução eletroquímica de CO₂ catalisado para obter diferentes produtos. Quatro grupos incluem catalisadores metálicos para H₂(cinza), CO (amarelo), ácido fórmico (verde) e hidrocarbonetos/álcoois (azul)

Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

■ H₂

■ CO

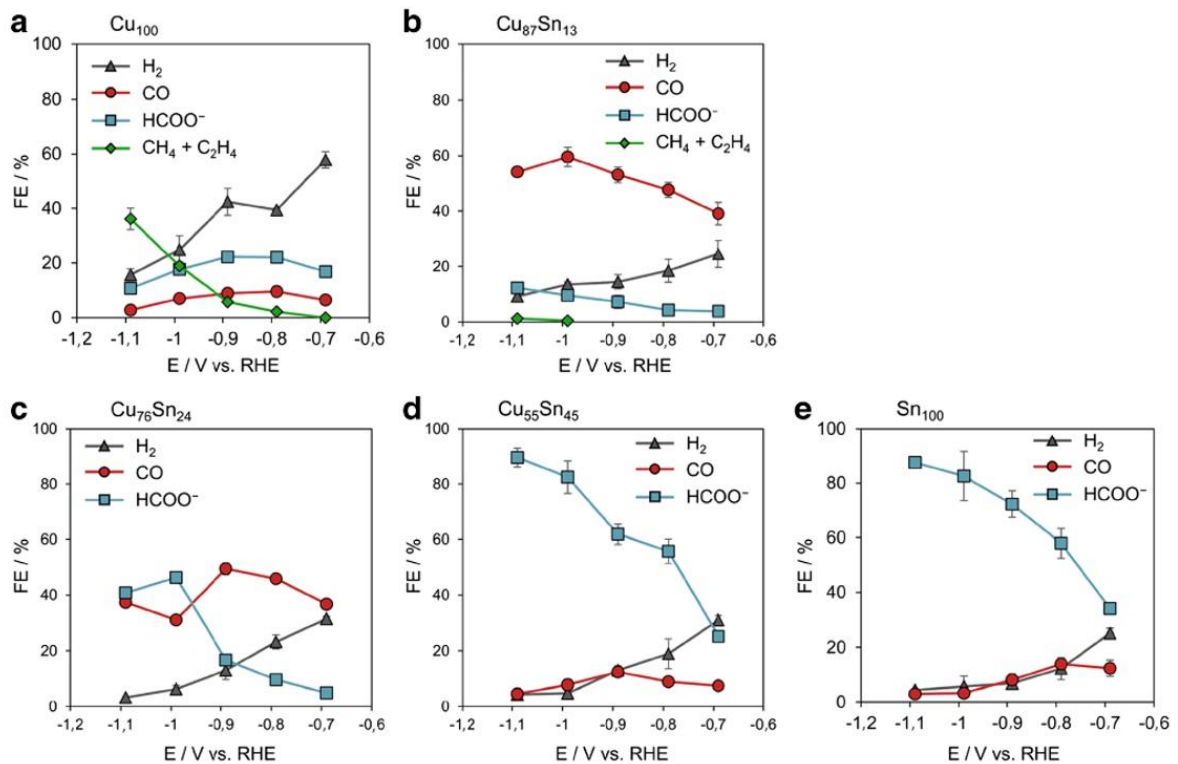
■ HCOOH/HCOO⁻

■ Hidrocarbonetos/Álcoois

Fonte: Adaptado de Hori et al²⁰.

Como pode ser visto na Figura 3, metais como prata, ouro e zinco são ótimos para produzir CO. Enquanto níquel, ferro e platina produzem majoritariamente H₂ indicando que eles não são efetivos para reduzir eletroquimicamente o CO₂. Além do tipo de metal é possível controlar a distribuição dos produtos através da composição do eletrodo. O cobre puro, por exemplo, não possui uma seletividade para um determinado produto, sendo possível gerar hidrocarbonetos, álcoois, monóxido de carbono, formiato e hidrogênio. Porém quando ligas de estanho e cobre são eletrodepositadas no eletrodo é possível alterar a seletividade dependendo da porcentagem de cada metal²². Na figura 4 é possível ver como a seletividade dos produtos se alterou quando a composição do metal variava.

Figura 4: Gráficos das eficiências faradaica (EF) dos produtos da redução eletroquímica de CO₂ em diversos potenciais e composição do eletrodo.



Fonte: Adaptado de Morimoto et al²².

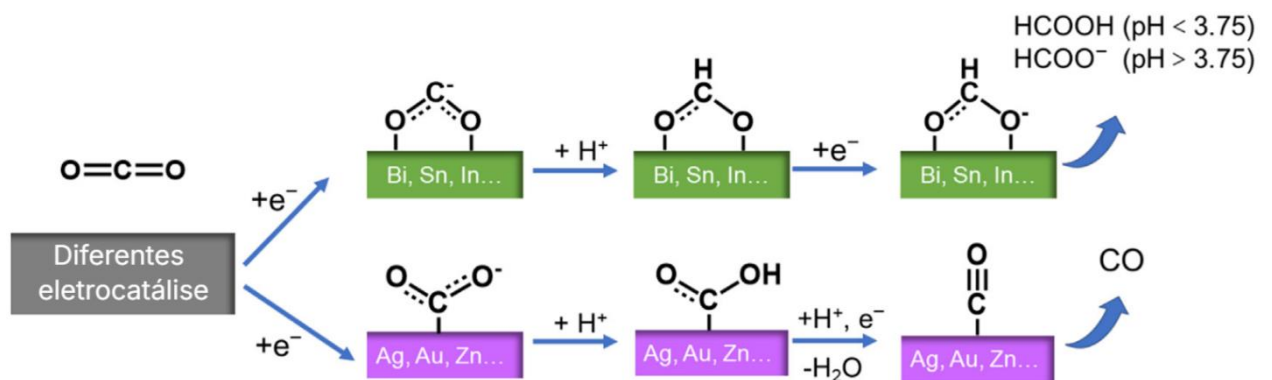
É perceptível que em um eletrodo de Cu₈₇%Sn₁₃% há um aumento significativo na eficiência faradaica do monóxido em relação aos eletrodos de Cu puro ou de Sn. Além disso quanto maior o percentual do estanho é possível identificar uma diminuição da influência do cobre na seletividade dos produtos e o eletrodo passa a ter uma seletividade muito próxima do Sn puro.

2.2 Radical CO₂^{•-}

Recentemente, estudos têm se concentrado em elucidar os mecanismos de reação da redução eletroquímica do CO₂, tanto por meio de experimentos quanto por modelagem teórica. Essa literatura sugere a formação de CO₂^{•-} na primeira etapa do mecanismo reacional e que a estabilização desse intermediário radicalar é crucial para melhorar a eficiência da redução eletroquímica²³. Além disso, a competição entre diferentes caminhos reacionais leva a uma variedade de produtos. Acredita-se que a etapa limitante da velocidade da redução eletroquímica do CO₂ seja a transferência do primeiro elétron para o *CO₂ adsorvido na superfície (onde o símbolo * significa

que a molécula está adsorvida na superfície do eletrocatalisador), formando o intermediário $^*CO_2^-$. A subsequente protonação é influenciada pela forma como o átomo se liga à superfície do eletrocatalisador. Por exemplo, se o átomo de oxigênio do CO_2 se ligar à superfície e ganhar um elétron, formando $^*CO_2^-$, o átomo de carbono será protonado, resultando em *OCHO . A transferência de elétrons e prótons que segue pode levar à formação de $HCOOH$ ou $HCOO^-$, dependendo da via reacional predominante. A Figura 5 esquematiza o processo de conversão do CO_2 para dois possíveis produtos.

Figura 5: Possíveis rotas para a redução eletroquímica de CO_2 para CO ou $HCOOH$



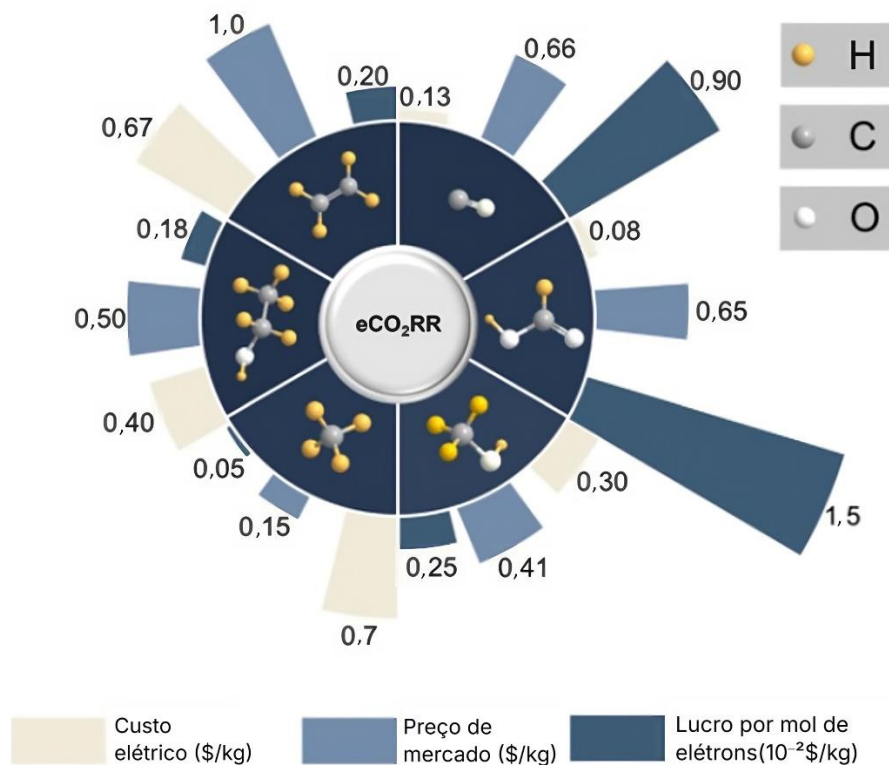
Fonte: Adaptado de Hori et al²⁰

2.3 Viabilidade Econômica dos Produtos da Redução de CO_2

Os produtos obtidos a partir da redução eletroquímica de CO_2 podem ser aplicados em diversos setores da indústria. O metanol, por exemplo, é muito utilizado na produção de biodiesel e na indústria farmacêutica no preparo de certos fármacos. Contudo, para que o processo da redução eletroquímica do CO_2 seja viável, é necessário que a receita obtida pela venda do produto a preço de mercado seja maior que a dos gastos em sua produção. Na eletrólise, o custo da energia elétrica é um fator muito relevante nos custos operacionais e, em alguns casos, acaba inviabilizando a utilização do CO_2 . A Figura 6 mostra que o gasto energético para a fabricação do ácido fórmico (AF) é um dos mais baixos, tendo um valor de USD 0,08/kg de ácido fórmico, enquanto seu valor de mercado é de aproximadamente USD 0,65/kg. Outro produto que possui uma relação custo-benefício é o CO , que tem um preço de mercado de aproximadamente USD 0,66/kg e um custo energético de USD

0,13/kg. Tanto o AF quanto o CO têm esse relativo baixo custo energético pois as suas reações de redução demandam dois elétrons por mol de produto, enquanto os outros necessitam 4 ou mais elétrons, Figura 6. Por exemplo, o C_2H_4 consome 12 e^- para ser produzido e, embora tenha um alto valor agregado devido a sua aplicação no setor de polímeros, tem o custo energético alto e faz com que não seja lucrativo produzi-lo. A receita por mol de elétrons no caso do etileno seria de aproximadamente USD 0,002/kg.

Figura 6: Custo mínimo da eletricidade necessária para obtenção dos produtos, CO, HCOOH, CH₃OH, CH₄, CH₃CH₂OH e C₂H₄



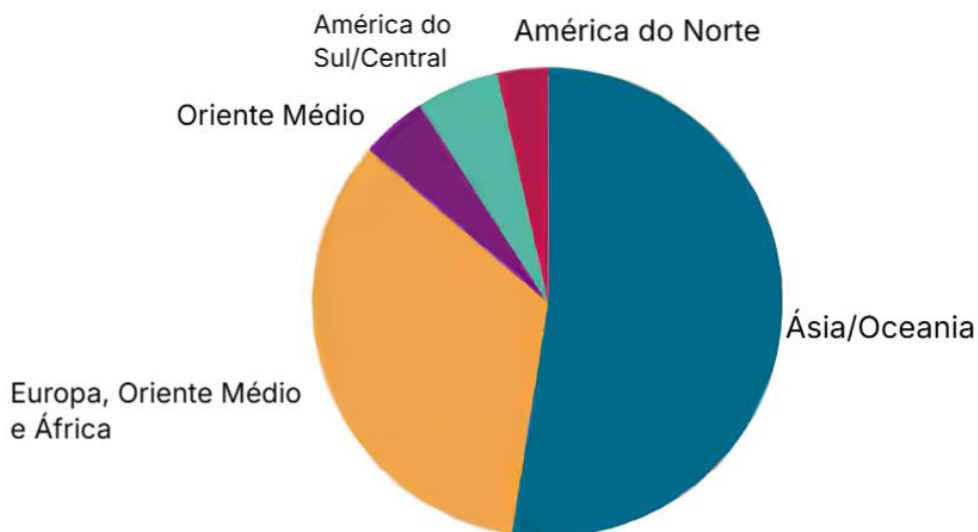
Fonte: Adaptado de Morimoto et al.²⁴

O ácido fórmico é um líquido incolor, altamente corrosivo, solúvel em água e em alguns solventes orgânicos. Sua base conjugada é o formiato, uma base bastante estável. Sua aplicação é vasta, sendo utilizado nas indústrias têxtil, farmacêutica, químicas, entre outras. A pureza requerida para sua utilização varia de 75% a 90%, sendo o produto de 85% um padrão da indústria e é o mais utilizado mundialmente.²⁵ Ásia e a Oceania são as regiões que mais utilizam o ácido fórmico, como demonstrado na Figura 7. Atualmente o Brasil é importador de 100% do seu consumo de ácido

fórmico e, por isso, é estrategicamente importante o desenvolvimento de técnicas de produção desse composto no Brasil.

Figura 7: Gráfico de pizza que mostra o consumo de ácido fórmico ao redor do mundo

Consumo global de ácido fórmico - 2023



Dados compilado em 1 setembro, 2023
 Fonte: S&P visão global de commodities
 © 2023 S&P Global.

Fonte: Adaptado de S&P Global – Formic Acid.²⁵

2.4 Síntese de ácido fórmico pela redução eletroquímica de CO₂

A produção do ácido fórmico a partir da redução eletroquímica de CO₂ faz parte da série de reações eletroquímicas que estão sendo estudadas para reduzirem os níveis de dióxido de carbono da atmosfera²⁶. Eletrodos a base de estanho, chumbo e bismuto são amplamente utilizados para estes estudos, pois são relativamente abundantes²⁷ e possuem uma alta seletividade para o ácido fórmico. Em soluções aquosas, por exemplo, usando estanho como eletrodo se atinge uma eficiência faradaica de 88,4% em potenciais de -1,48 vs NHE, enquanto para o chumbo se consegue chegar a uma eficiência faradaica de 97,4% em potenciais de -1,63V vs NHE²⁸.

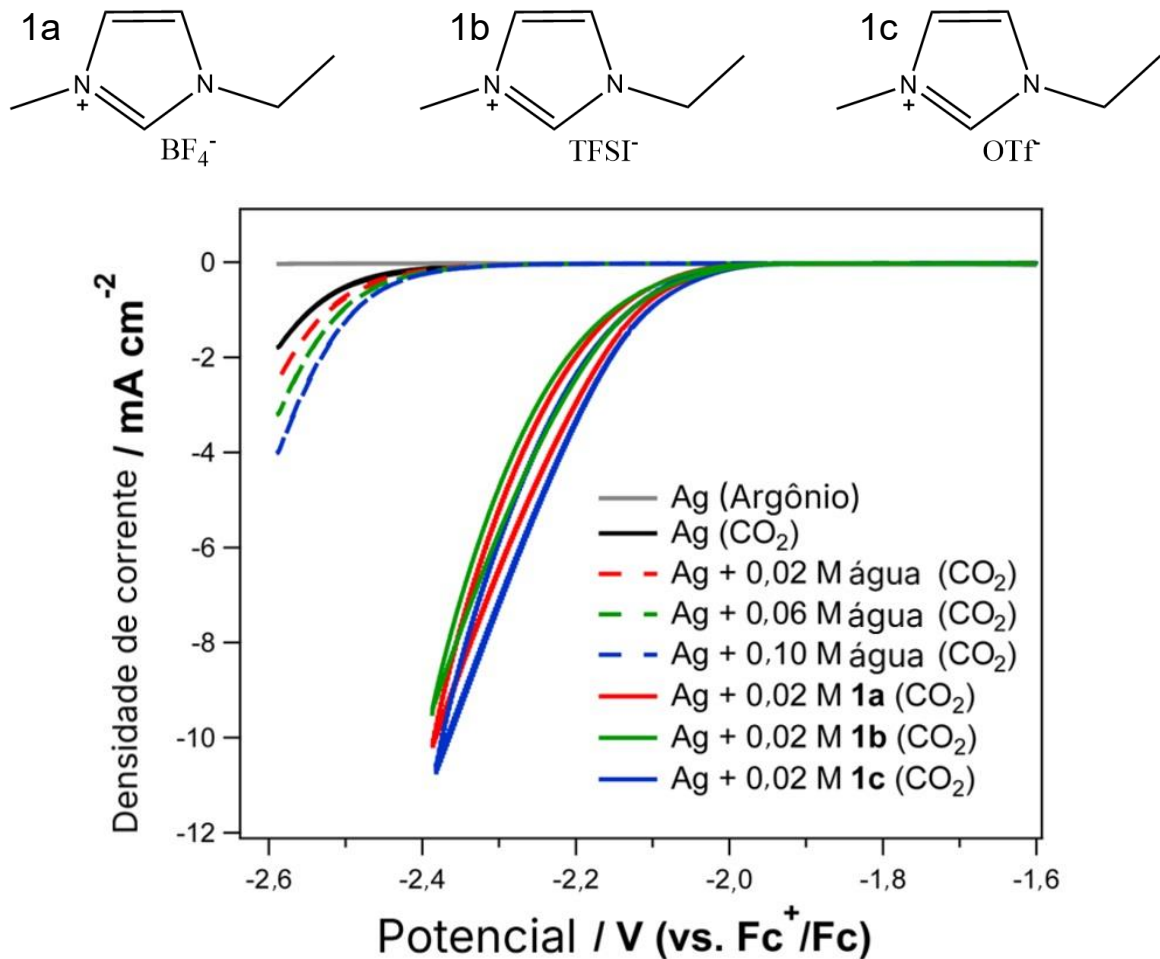
Comumente as reações são realizadas em eletrólitos inorgânicos aquosos, como o KHCO₃. Contudo, a solubilidade do CO₂ em meio aquoso é limitada, situando-

se em torno de 33 mmol.L⁻¹ sob condições normais de temperatura e pressão. A adição de sais para compor um eletrólito aquoso pode provocar um fenômeno conhecido como *salting out* e esse processo pode diminuir ainda mais a capacidade de dissolução do CO₂ no eletrólito. Dessa forma, se o CO₂ estiver na forma de gás dissolvido, é possível que ocorram restrições no transporte de massa quando as densidades de corrente forem elevadas²⁹. Além disso, a reação de redução de CO₂ compete com a redução do próton em meio aquoso³⁰, e, embora o eletrodo possua uma seletividade para a formação dos produtos do CO₂, ainda assim uma parte significativa da carga utilizada pode ser convertida para H₂. Por isso, alguns grupos de pesquisa buscaram adicionar supressores ao eletrólito com o objetivo de dificultar a redução do próton e favorecer a redução do dióxido de carbono. Em um trabalho realizado utilizando monoetanolamina em meio aquoso saturado com CO₂, a eficiência faradaica de formiato no potencial de -0,8 V vs RHE, foi de aproximadamente 5,2% enquanto a de hidrogênio foi de 84,9%. Contudo a adição de Brometo de Cetrimônio fez com que a eficiência para o formiato fosse para 19,0% e 68,6% para o hidrogênio³¹.

2.5 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos (LI) são eletrólitos que existem em estado líquido e são constituídos inteiramente por íons. A característica que os separa dos tradicionais sais fundidos é seu ponto de fusão reduzido, que é inferior a 100 °C³². As propriedades dos LIs estão muito associadas a sua composição química, sendo possível alterá-las pela simples mudança de um dos íons³³. Eles começaram a ser estudados como possíveis eletrólitos para a redução eletroquímica de CO₂ por sua incrível capacidade de solubilizar quantidades superiores do dióxido de carbono quando comparados à água³⁴. Além disso, são capazes de reduzir o CO₂ em potenciais *onset* menores que os sistemas aquosos tradicionais³⁵. Em um estudo realizado por Lau et al³⁶, avaliou-se a influência do cátion e do ânion dos líquidos iônicos derivados do 1-etil-3-metilimidazolio nos potenciais *onset* da redução do CO₂. Os experimentos realizados variando apenas o ânion, demonstraram que não há uma mudança significativa na atividade catalítica entre os líquidos iônicos utilizados, como pode ser verificado na Figura 8.

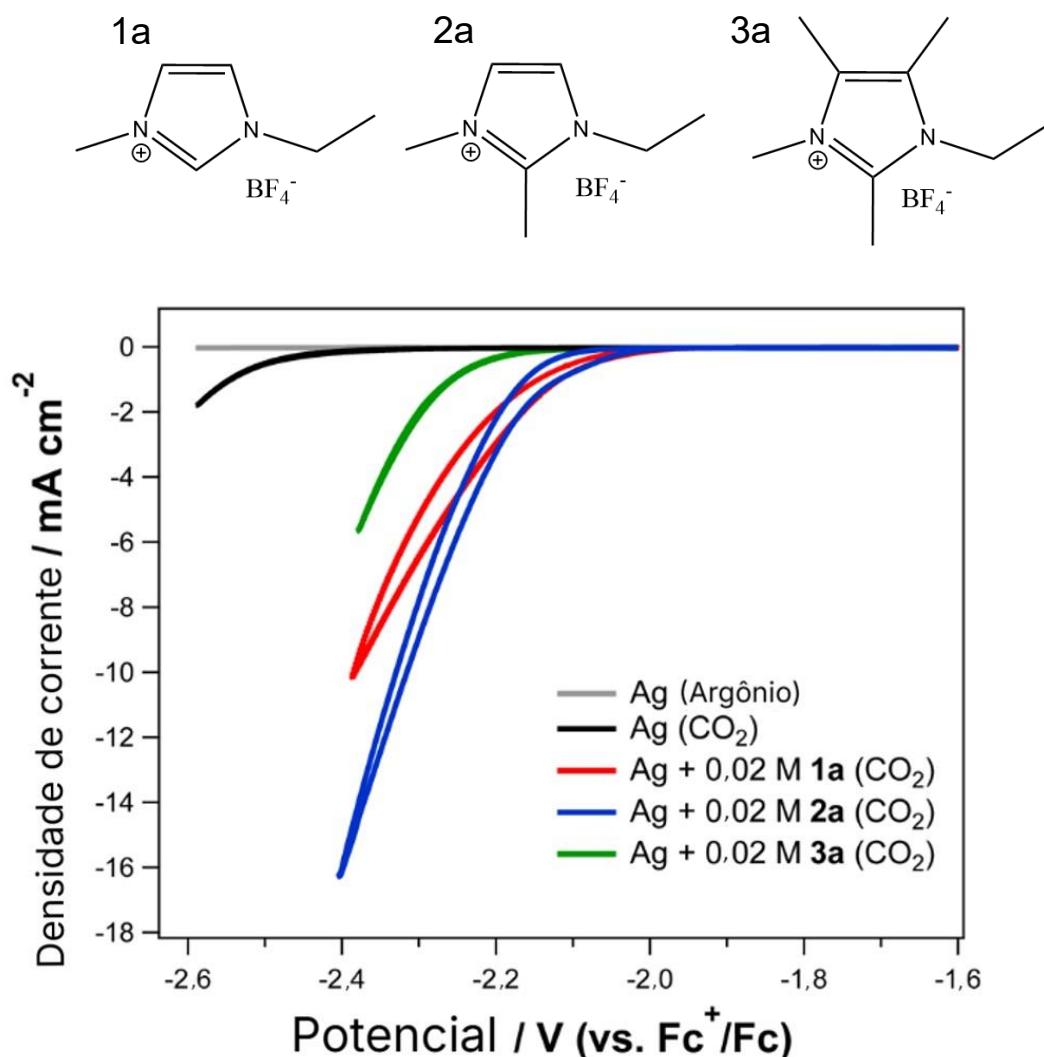
Figura 8: Estrutura dos líquidos iônicos utilizados no experimento e voltamogramas cíclicos registrados para eletrólitos contendo diferentes ânions e concentrações de água na redução eletroquímica de CO₂.



Fonte: Adaptado de Lau et al³⁶.

Pela Figura 8, percebe-se que a adição dos Líquidos iônicos desloca o potencial *onset* do CO₂ para potenciais menos negativos. Além disso, a sobreposição das voltametrias com a adição dos IL indica que sua atividade catalítica é semelhante, dando indícios que o ânion não influencia no potencial *onset* da reação. Por outro lado, a mudança do cátion mostrou haver uma diferença significativa entre os líquidos iônicos, Figura 9.

Figura 9: Estrutura dos líquidos iônicos utilizados nas voltametrias e Comparativo da influência dos diferentes líquidos iônicos no potencial *onset* do eletrodo de trabalho de prata.

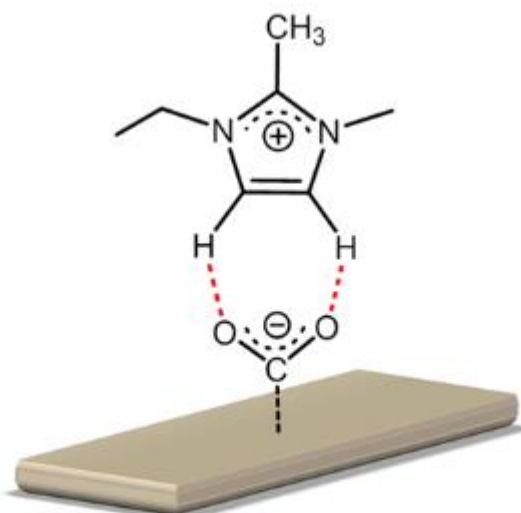


Fonte: Adaptado de Lau et al³⁶.

Pela Figura 9, é possível identificar que os potenciais *onset* para a redução de CO₂ com eletrólitos contendo os compostos 1a e 2a são semelhantes, enquanto se observa um potencial *onset* mais negativo nos experimentos com composto 3a. A hipótese levantada para explicar essas observações é que a presença de hidrogênios nos carbonos 4 e 5 do anel imidazólio permitem uma estabilização do intermediário da redução do CO₂ através de ligações de hidrogênio, Figura 10. Isso explica o motivo do LI 3a ter um sobrepotencial maior que os LI 1a e 2a, visto que, a ausência de hidrogênios nessas posições impedem uma estabilização efetiva do intermediário. Além disso, a presença de hidrogênio no carbono 2 do anel parece não influenciar a

estabilização do intermediário, dado que o composto 1a e 2a apresentaram uma atividade cocatalítica semelhante.

Figura 10: Possíveis modos de ligação de 2a com um radical aniônico CO_2 gerado em uma superfície de prata. Ligações de hidrogênio representadas por linha tracejada (vermelho).



Fonte: Adaptado de Lau et al³⁶.

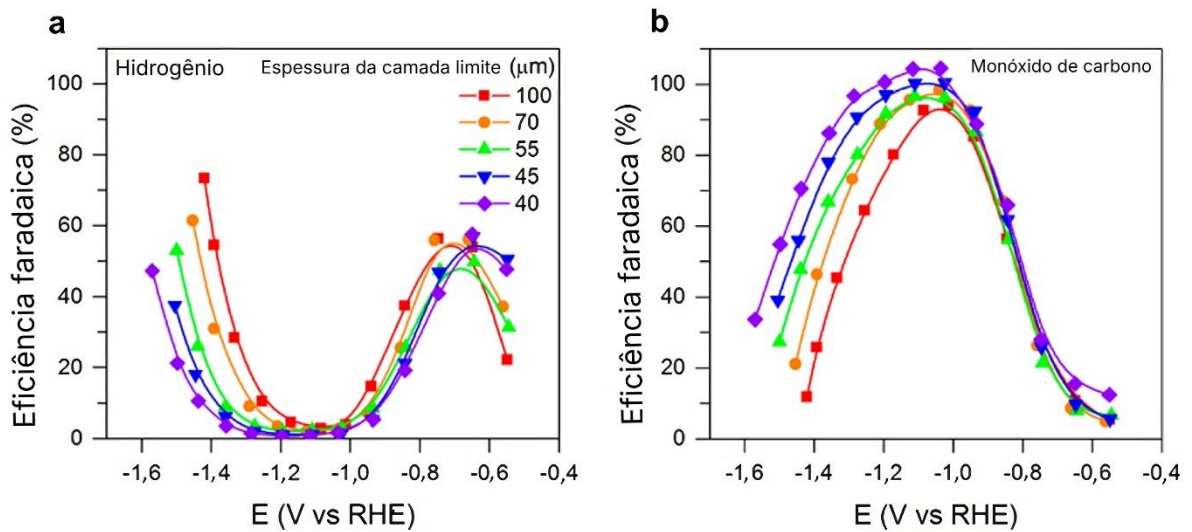
Além de terem a capacidade de modificar os potenciais *onset*, alguns LIs podem servir como supressores em reações em meio aquoso³⁷. A capacidade do líquido iônico cloreto 1-etil-3-metil-imidazólio ([Emim][Cl]) suprimir a reação de evolução de hidrogênio (HER, do inglês *hydrogen evolution reaction*) em condições alcalinas e ácidas, foi estudada. Foi observado que em soluções ácidas (pH 1) o LI compete com a difusão do H^+ e devido a isso ocorre uma diminuição na produção de H_2 . Entretanto em soluções alcalinas (pH=13) a supressão não ocorre, pois, em meio básico o hidrogênio se aproxima na superfície do eletrodo como H_2O e devido a isso o cátion do imidazólio não consegue influenciar na difusão das moléculas da água. Neste trabalho também foi demonstrado que devido as condições extremas das soluções utilizadas o líquido iônico se decompunha e dificultava a reprodutibilidade do sistema.³⁷

2.7 Otimização de célula eletroquímica para redução de CO₂ à ácido fórmico.

Células eletroquímicas podem ter dimensões e formatos diversos. As únicas exigências que devem ser obedecidas são a existência de um cátodo, ânodo, uma solução eletrolítica. Por isso é muito comum encontrar modelos diversos de células eletroquímicas na literatura. Não é diferente no caso das células utilizadas nos estudos de redução de CO₂. Entretanto, existe uma grande dificuldade em se reproduzir experimentos entre grupos diferentes, assim como em comparar os resultados obtidos de um sistema para outro. Por exemplo, quando eletrólitos de bicarbonato são usados em células do tipo H, sua densidade de corrente tende a ser menor do que quando utilizado em células de fluxo³⁸. Isso ocorre devido a difusão das moléculas de CO₂ na superfície do eletrodo, em uma célula de fluxo ser maior do que em uma célula-H²⁰. Então, para que seja possível uma comparação mais correta entre dois sistemas, é necessário que haja certos experimentos de padronização para garantir a confiabilidade e a reprodutibilidade do sistema proposto³⁹.

Um dos experimentos propostos para padronizar as células eletroquímicas é a minimização da camada de difusão com o auxílio da agitação do eletrólito com o borbulhamento de CO₂. A eletrólise deve ser realizada com borbulhamento constante para manter a solução saturada com CO₂ e ao mesmo tempo minimizar as limitações de transferência de massa. Essa informação é importante, pois quanto maior essa espessura mais difícil é o transporte de massa do CO₂ para a superfície do eletrodo e as eficiências faradaicas determinadas podem ser influenciadas por esse transporte de massa. A Figura 11 mostra a dependência da eficiência faradaica para a redução de CO₂ a monóxido de carbono em função da espessura da camada de difusão. Pode-se observar que a eficiência faradaica para o CO cai e a HER aumenta com camadas mais espessas. Isso indica que quanto mais espessa a camada, mais difícil para o CO₂ chegar na superfície do eletrodo, favorecendo a redução da água.

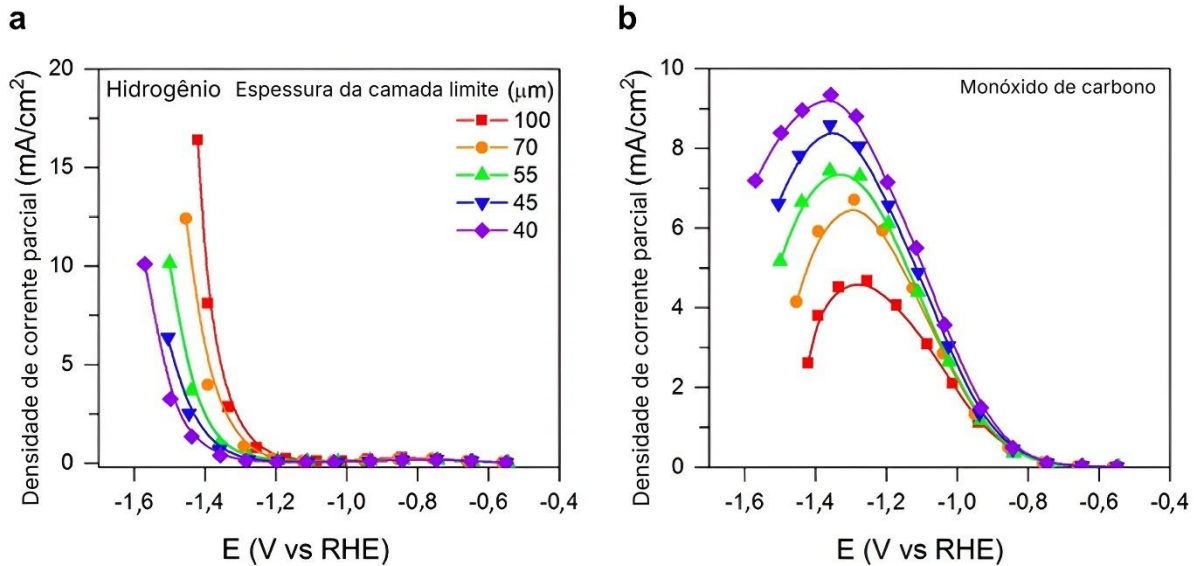
Figura 11: Dependência da atividade medida do Ag policristalino na espessura da camada de difusão da célula eletroquímica: a) Eficiência faradaica do H₂, b) Eficiência faradaica do CO



Fonte: Adaptado de Erza L et al³⁹.

Além da eficiência faradaica, a densidade de corrente parcial também é influenciada pela camada de difusão, Figura 12. É possível observar que a densidade de corrente para o CO aumenta com a diminuição da espessura, indicando que o CO₂ consegue chegar mais facilmente na superfície do eletrodo e ser reduzido. Portanto quanto menor a espessura da camada de difusão, maior será a seletividade e a densidade de corrente parcial para os produtos da redução eletroquímica de CO₂. Esse efeito só se torna relevante em potenciais acima de -1,0V vs RHE, onde a HER passa a ser predominante com espessuras maiores da camada de difusão.

Figura 12: Dependência da atividade medida do Ag policristalino na espessura da camada de difusão da célula eletroquímica: a) Densidade de corrente parcial H_2 , b) Densidade de corrente parcial CO.

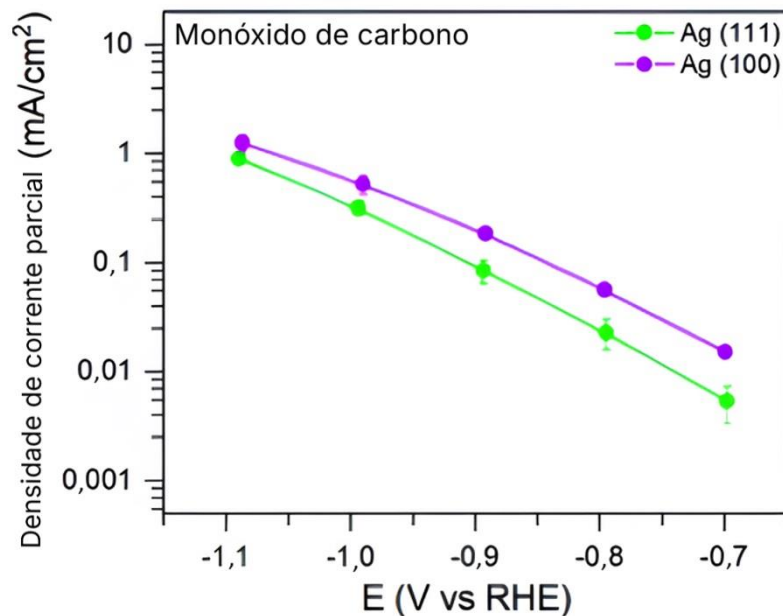


Fonte: Adaptado de Erza L et al³⁹.

Além de minimizar a espessura da camada de difusão, deve-se tentar reproduzir os resultados de eficiência faradaica reportados por outros grupos. A análise comparativa de resultados catalíticos entre diferentes grupos de pesquisa pode apresentar desafios, dada a tendência de cada um em utilizar fontes distintas para catalisadores e eletrólitos, assim como métodos próprios de preparação, pré-tratamento dos catalisadores e design das células eletroquímicas para testes. Essas variações podem levar a efeitos que influenciam na performance da redução eletroquímica do CO_2 . Sendo assim é necessário que haja uma verificação na reprodutibilidade do sistema, com o intuito, de diminuir a incerteza de que os resultados obtidos estão sendo influenciados por variáveis externas. Para estes testes recomenda-se a utilização de eletrodos de trabalho de prata, pois, a distribuição de produtos obtidos da redução do CO_2 em eletrodos de Ag mostra uma menor dependência da sua estrutura cristalina em comparação com outros materiais. Como demonstrado na Figura 13. Observa-se que, embora haja uma pequena variação na atividade de produção de CO entre diferentes estruturas cristalinas, essa variação é muito pequena, além disso, a similaridade nas atividades entre Ag(111) e Ag(100) sugere que as folhas policristalinas de Ag apresentarão uma consistência maior nos resultados entre as amostras. Portanto, é aconselhável utilizar o Ag como

eletrocatalisador padrão para avaliar a precisão e reprodutibilidade das medições do sistema eletroquímico utilizado.

Figura 13: Comparativo das densidades de corrente parciais para CO em eletrodos mono e policristalino de prata



Fonte: Adaptado de Erza L et al³⁹.

3. OBJETIVOS

Confeccionar uma célula eletroquímica para a produção de formiato através da redução de CO₂

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar a célula eletroquímica
- Estudar a influência de líquidos iônicos na redução do CO₂ em eletrodos de estanhos

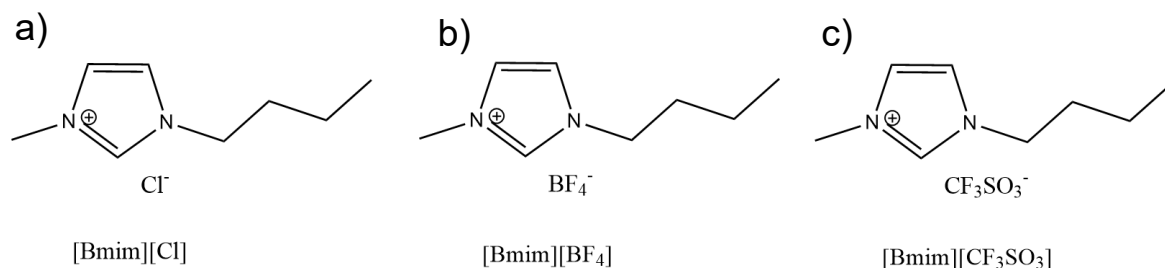
4. METODOLOGIA

O trabalho teve 3 etapas: i) Validação da célula eletroquímica; ii) medidas de redução CO_2 à ácido fórmico e iii) testes de ensaio inibição de evolução de hidrogênio com líquidos iônicos.

Os reagentes, solventes e gases utilizados foram comprados de fontes comerciais e usados sem purificação, a não ser quando for especificado. Utilizou-se os reagentes, bicarbonato de potássio ($\geq 99,95\%$ trace metal basis, 99,7-100,5% dry basis, Sigma-Aldrich), Ferricianeto de potássio (ReagentPlus®, ~99%, Sigma-Aldrich), os gases Argônio ($\geq 99,999\%$, Air Liquide), Hidrogênio ($> 99,999\%$, Air Liquide), Ar sintético respirável medicinal (Air Liquide), Monóxido de carbono (4.0, White Martins) e Dióxido de carbono (5.0, White Martins). A água utilizada para os experimentos foi a do tipo 2.

Os líquidos iônicos da Figura 14 estavam disponíveis no inventário de reagentes sintetizados no Lamoca e foram preparados utilizando as metodologias desenvolvidas pelo grupo. O composto $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ foi sintetizado de acordo com o artigo do Organic Synthesis⁴⁰ e os LIs $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ e $[\text{Bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ foram preparados utilizando o método livre de haletos⁴¹. Os LIs foram secos em vácuo e sua pureza foi confirmada por espectros de ressonância magnética de próton (RMN ^1H), Apêndice 1.

Figura 14: Estrutura química dos líquidos iônicos utilizados: a) do Cloreto de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{Bmim}][\text{Cl}]$), b) Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$), c) Triflato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{Bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$)



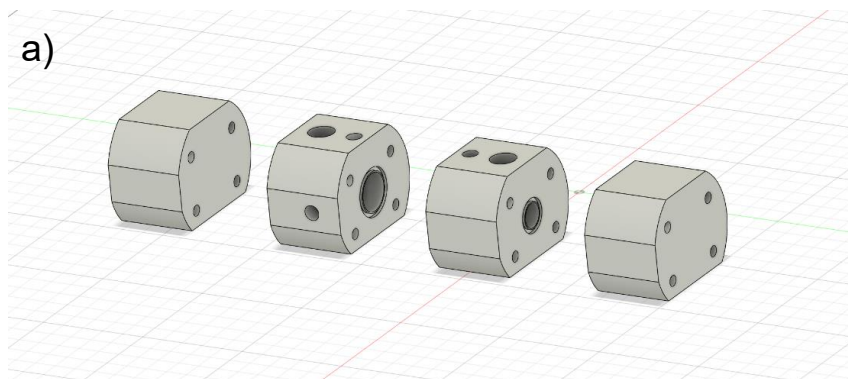
Os equipamentos utilizados foram: Potenciostato da Metrohm Autolab modelo PGSTAT100N, Reguladores de fluxo da Aalborg modelo DPC Intelligent mass flow controller, o RMN da Bruker 400 MHz Avance I e O CG utilizado é o modelo 6820 da Agilent Technologies com a coluna Porapak Q, equipado com um metanador e com

dois detectores TCD e FID em série. As injeções foram realizadas através de uma válvula de 6 vias com um loop de 250 μL .

4.1 Validação da célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada neste trabalho foi projetada no grupo de pesquisa do Lamoca e foi baseada nos modelos apresentados por Hatsukade et al⁴² e Lobaccaro et al⁴³, como visto no Anexo 1. A Figura 15 mostra o projeto da célula que foi utilizada. É uma célula H feita em PTFE, na qual os compartimentos anódicos e catódicos são separados por uma membrana de troca iônica. A validação da célula foi feita utilizando a metodologia proposta no trabalho de Ezra L. Clark³⁹, com o intuito de garantir a reprodutibilidade dos resultados experimentais obtidos entre grupos de pesquisa.

Figura 15: a) Modelo 3D do projeto da célula, b) fotografia da célula



b)



4.1.1 Determinação da espessura da camada de difusão catódica

O experimento realizado utilizou Pt como eletrodo de trabalho, Cu como contraeletrodo, Ag/AgCl (3 mol.L⁻¹ KCl) como referência e o eletrólito foi uma solução 0,1 mmol.L⁻¹ de KHCO₃. Inicialmente, realizou-se uma voltametria cíclica com o eletrólito sem a adição de K₃[Fe(CN)₆]. A velocidade do scan foi de 50 mV/s e o intervalo utilizado foi de 1,2 até -0,8V vs Ag/AgCl. Após isso, foi adicionado K₃[Fe(CN)₆] na solução de tal forma que a concentração fosse 10 mmol.L⁻¹ e o experimento foi repetido. O eletrólito ficou sob borbulhamento de CO₂ durante 30 minutos antes e depois da adição de K₃[Fe(CN)₆]. As cronoamperometrias foram realizadas com uma solução nova, onde o ferricianeto de potássio foi adicionado previamente. As cronoamperometrias foram analisadas no potencial de -0,4 V vs Ag/AgCl durante 70 segundos. Em cada experimento, o fluxo de CO₂ era alterado e a solução não era trocada de um experimento para o outro.

4.1.2 Eletrólise de CO₂ em eletrodos de Prata

Os experimentos de eletrólise para a validação da célula H consistiam no seguinte arranjo: Ag como eletrodo de trabalho, Pt como contra eletrodo e Ag/AgCl 3 mol.L⁻¹ de KCl como eletrodo de referência e a membrana de troca aniônica Selemion. O eletrodo de referência estava posicionado a uma distância fixa e no mesmo compartimento do eletrodo de trabalho. A área geométrica dos eletrodos de trabalho e contra eletrodo tinham 0,98 cm². O eletrólito de suporte era uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de KHCO₃. O eletrodo de prata foi tratado com uma suspensão de alumina para polimento de eletrodos (0,05 µm, Bas Inc.) e lavada a superfície com água destilada, o eletrodo de Pt era tratado apenas com água destilada.

Inicialmente, a célula eletroquímica foi purgada com 20 mL.min⁻¹ de CO₂ por 30 min antes de aplicar o potencial desejado. As eletrólises a potencial constante foram realizadas com potenciais de -1,2 V à 2,2 V vs. Ag/AgCl 3 mol.L⁻¹ por 105 min com borbulhamento constante de 20 mL.min⁻¹ de CO₂. O gás não consumido pela reação era direcionado por tubos de 1/8" para uma válvula de seis vias com um *loop* de amostragem com 250 µL aquecido a 75 °C e injetado em intervalos de 35 min no cromatógrafo.

As condições de análise no cromatógrafo foram: temperatura inicial do forno: 35°C, temperatura final do forno: 250°C, taxa de aquecimento de 25°C, e ficando a

250 °C por 10 min. A temperatura do metanador: 375°C, temperatura do FID: 400°C e Temperatura do TCD: 200°C. O gás de arraste utilizado foi o Ar e os fluxos utilizados para os gases foram: Vazão da coluna: 51 mL/min, Referência do TCD: 30 mL/min, Vazão do H₂ do metanador: 50 mL/min e a vazão do ar sintético do FID: 427 mL/min. O cromatógrafo gasoso foi calibrado por padrões externos dos gases H₂ e CO, preparados pela mistura dos gases com argônio como diluição em fluxo contínuo. As frações molares dos padrões foram de 1%, 2%, 3%, 4% e 5%. Alíquotas de 250 µL foram injetadas pelo sistema de injeção automático do equipamento. As curvas de calibração foram construídas em função da área dos picos medida em função da quantidade de matéria do analito calculada usando a equação de estado dos gases ideais.

4.1.3 Curva de calibração

Para a confecção da curva de calibração foi montado um sistema usando 2 controladores mássicos de vazão acoplados em uma junção com a saída do gás conectado no injetor automático, Apêndice 2. Para ajustar as frações molares dos gases um dos controladores mássicos de vazão era regulado para o gás de diluição (Ar) e o outro para o gás de interesse (H₂ ou CO). O fluxo era configurado para que a vazão total do sistema fosse 100 NmL.min⁻¹. Para atingir as frações molares desejadas era ajustado as vazões de acordo com o percentual escolhido, para uma amostra com 1% de CO era configurado os controladores mássicos de vazão de argônio para 99 NmL/min e o de CO para 1 NmL.min⁻¹. Para uma alíquota de 2% de CO foi utilizado 98 NmL.min⁻¹ de Ar e 2 NmL/min de CO e assim sucessivamente. O procedimento adotado foi utilizado tanto para o CO quanto para o H₂. As curvas de calibração obtidas podem ser conferidas no apêndice 3.

4.2 Cálculo dos produtos gasosos

Inicialmente foi calculado o valor médio das áreas do gás de interesse e o resultado foi dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração do gás de interesse, como exemplificada pela equação 1.

$$N_{gás} = \frac{A_{média}}{S} \quad (1)$$

Onde “ $N_{gás}$ ” é o número de mols do analito injetados no cromatógrafo, $A_{média}$ é a média das áreas dos cromatogramas do gás de interesse e S é o coeficiente angular da curva de calibração do gás de interesse.

Após isso foi calculado a pressão parcial do analito gasoso, aplicando a quantidade de mols obtida na equação 1 na equação dos gases ideais, como demonstrado na equação 2.

$$P_{gás} = \frac{N_{gás} * R * T}{V} \quad (2)$$

Onde $P_{gás}$ é a pressão parcial do gás analito, R é a constante dos gases, T é a temperatura da válvula de injeção e V é o volume do loop de amostragem utilizado no CG.

Com isso, foi calculada a fração molar do gás de interesse, dividindo a pressão obtida pela pressão atmosférica, equação 3.

$$X_{gás} = \frac{P_{gás}}{P} \quad (3)$$

Onde $X_{gás}$ é a fração molar do gás de interesse, $P_{gás}$ é a pressão do gás de interesse e P é a pressão atmosférica.

Com o valor obtido da equação 3, calculou-se a vazão do gás de interesse multiplicando a fração molar do gás pela vazão de CO_2 do controlador mássico de vazão, Equação 4. Aproximou-se a vazão total que saia do reator igual à de entrada de CO_2 , uma vez que a quantidade formada de produtos é desprezível.

$$F_{gás} = X_{gás} * F_{CO_2} \quad (4)$$

Onde $F_{gás}$ é a vazão do gás de interesse e F_{CO_2} é a vazão do controlador mássico de vazão.

Em posse da vazão do gás de interesse, o valor foi multiplicado pelo tempo total da reação, como exemplificado na equação 5

$$V_{gás} = F_{gás} * t \quad (5)$$

Onde $V_{gás}$ é volume total de mols do gás de interesse obtidos do experimento, $F_{gás}$ é a vazão do gás de interesse e “t” é o tempo total do experimento.

Por fim, a quantidade total de mols obtida do gás de interesse ao final do experimento foi calculada aplicando o volume total de mols do gás na equação dos gases ideais, como demonstrado na equação 6.

$$N_{Tgás} = \frac{P * V_{gás}}{R * T} \quad (6)$$

Onde $N_{Tgás}$ é o número de mols total do gás formado durante a eletrólise.

4.3 Redução eletroquímica de CO₂ a formiato

Os experimentos de produção de formiato foram realizados com o mesmo arranjo experimental descrito na seção 4.1.2, exceto pela troca do eletrodo de trabalho por Sn. Os produtos gasosos foram quantificados por cromatografia gasosa. No caso da análise do eletrólito, o volume foi de 5,3 mL. A quantificação de ácido fórmico produzido foi determinada por RMN de ¹H utilizando um padrão interno de dioxano. A amostra foi preparada, adicionando 0,0167g de uma solução de dioxano 0,5 mol.L⁻¹ em um vial. Após isso, foi pesado 0,4 mL da solução do eletrólito e adicionado 0,2 mL de água deuterada. A solução do vial foi coletada por uma pipeta pasteur e transferida para um tubo de RMN. A relação utilizada para calcular a quantidade de mols obtida está exemplificada na equação 7. O tempo de d1 utilizado foi de 24 s e foram realizados 12 scans.

$$N_{analito} = \frac{8 * n_{dioxano} * \text{área do analito}}{\text{área do dioxano} * NH_{analito}} \quad (7)$$

Onde $N_{analito}$ é o número de mols do analito, $n_{dioxano}$ é o número de mols do dioxano, as áreas são os sinais obtidos do RMN e $NH_{analito}$ é o número de hidrogênio do analito.

Para o cálculo da quantidade total de mols de formiato produzidos, utilizou-se a quantidade de mols obtida na equação 1 e dividiu-se pela massa de eletrólito adicionada. A concentração obtida foi então multiplicada pela massa de eletrólito utilizada no experimento e assim obtinha-se a quantidade total de formiato. Para este cálculo considerou-se que a massa de eletrólito foi muito similar ao volume utilizado, por conta disso a massa utilizada foi de 5,3 g.

Nos experimentos para testar o efeito inibidor de LIs, foram adicionados ao eletrólito de tal forma que sua concentração ficasse em torno de 1% m/m.

4.4 Cálculo da eficiência faradaica

Para o cálculo da eficiência faradaica foi utilizado a equação 8

$$EF(\%) = \frac{C_{teórico}}{C_{Experimental}} * 100 \quad (8)$$

Onde EF é a eficiência faradaica, $C_{teórico}$ é a carga calculada através do número de mols de produto obtido no experimento e $C_{Experimental}$ é a carga obtida do experimento.

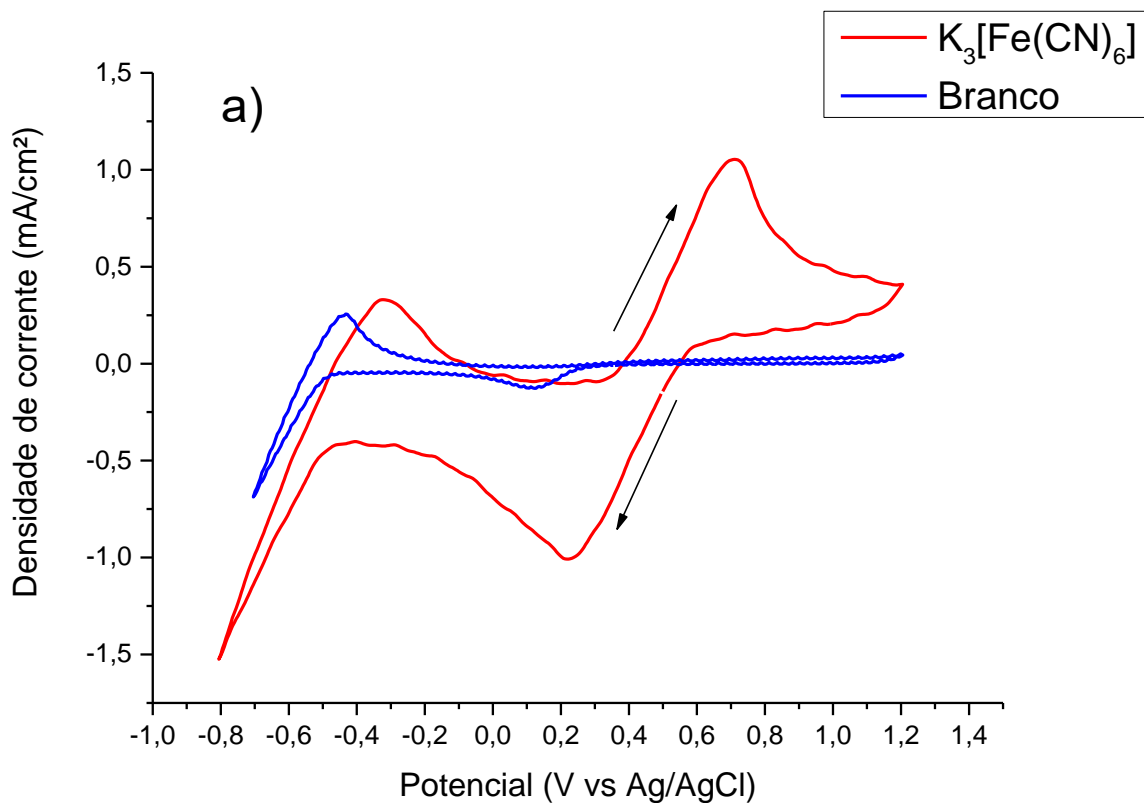
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

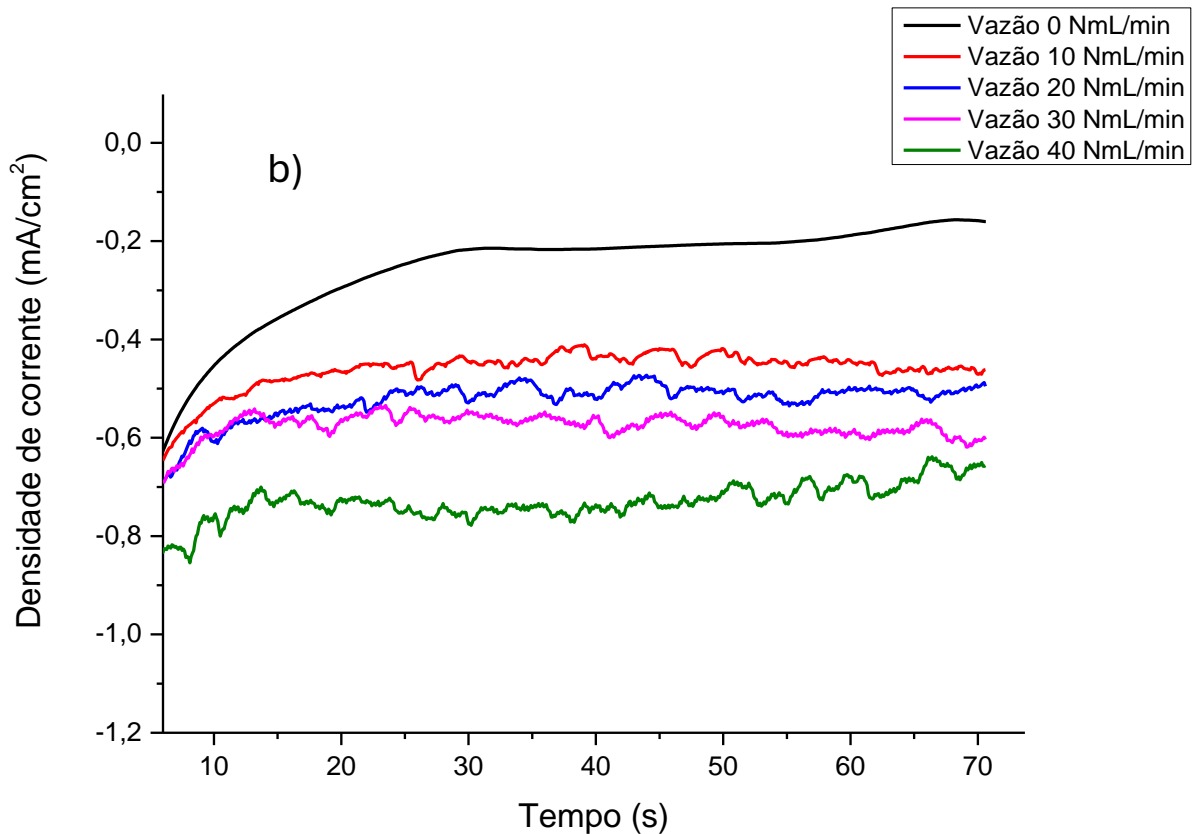
Inicialmente buscou-se validar a célula eletroquímica seguindo o trabalho de Ezra L. Clark³⁹. Antes de tentar replicar os resultados de eletrólise com potencial constante em eletrodos de Ag, foram realizados experimentos variando a vazão de CO₂ que seria utilizada durante o experimento para minimizar a camada de difusão. O borbulhamento contínuo do CO₂ é utilizado para garantir que a superfície do eletrodo esteja saturada por CO₂ e ao mesmo tempo agitar a solução. Quando o CO₂ próximo a superfície do eletrodo é reduzido, ocorre uma diminuição na concentração do dióxido de carbono ao redor do eletrodo, isso faz com que o eletrodo de trabalho reduza outras moléculas ou acabe tendo uma limitação de corrente devido ao transporte de massa. Esses efeitos podem ocasionar em uma diminuição na eficiência faradaica do CO₂. Para tentar minimizar esses efeitos é preciso que a camada de difusão seja a menor possível, a fim de garantir que o CO₂ chegue na superfície do eletrodo de maneira mais efetiva. Dessa forma sua eficiência faradaica pode inclusive aumentar, como foi discutido na secção 2.7.

5.1 Cálculo da camada limite hidrodinâmica

O composto $K_3[Fe(CN)_6]$ foi utilizado nos experimentos para calcular a camada de difusão, pois, tem uma reação redox reversível e conhecida⁴⁴. Inicialmente, foi realizado uma voltametria cíclica para avaliar qual a janela de potenciais não teríamos a redução do eletrólito de suporte e após isso adicionou-se o $K_3[Fe(CN)_6]$, como ilustrado na Figura 16.

Figura 16: a) Voltametria cíclica do eletrólito sem o $K_3[Fe(CN)_6]$ (linha azul) e voltametria cíclica do eletrólito com $K_3[Fe(CN)_6]$ (linha vermelha), b) comparativo das cronoamperometrias sobre diferentes vazões do gás.





Com os resultados obtidos na voltametria, foi possível identificar uma região de -0,5 V até -0,1 V vs Ag/AgCl onde a corrente fica constante, indicando que essa região está sendo limitada pela difusão do K₃[Fe(CN)₆]. Foi escolhido o potencial de -0,4 V vs Ag/AgCl para dar continuidade aos experimentos e foram realizadas cronoamperometria em diferentes fluxos de CO₂, Figura 16b. Com os resultados obtidos das cronoamperometria calculou-se as medidas das camadas de difusão que estão representadas na Figura 17. A camada de difusão foi calculada utilizando as equações obtidas da literatura^{39,44,45}. A equação 9 foi utilizada para calcular a camada de difusão.

$$CD = \frac{n * F * D * C}{j} \quad (9)$$

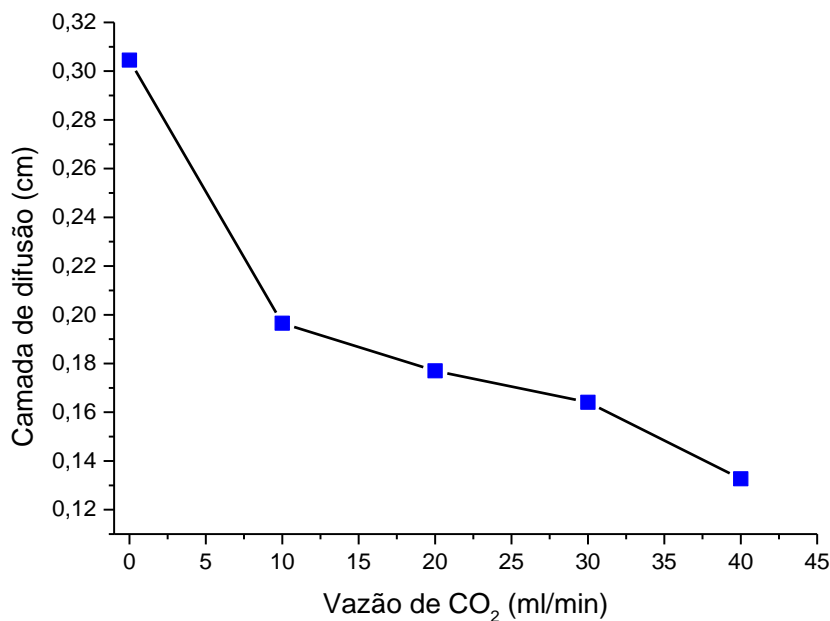
Onde CD é a camada de difusão, n é o número de mols de elétrons, F é a constante de faraday, D é o coeficiente de difusão do K₃[Fe(CN)₆], C é a concentração inicial do K₃[Fe(CN)₆] e j a densidade de corrente.

O coeficiente de difusão do $K_3[Fe(CN)_6]$, é um valor experimental que pode ser calculado utilizando a equação 10. Para obter o valor de “D”, inicialmente é preciso calcular o valor do módulo da diferença entre a corrente de pico catódica e anódica (I_p). Para isso utilizou-se a voltametria cíclica apresentada na Figura 16a. Em posse desse valor rearranja-se a equação e isola-se o coeficiente de difusão.

$$I_p = 2,69 * 10^5 * N^{\frac{3}{2}} * A * D^{\frac{1}{2}} * V^{\frac{1}{2}} * C \quad (10)$$

Onde I_p é o módulo da diferença da corrente do pico catódico e anódico, n é o número de mols de elétrons, A é a área da superfície do eletrodo, D é o coeficiente de difusão do $K_3[Fe(CN)_6]$, V é a velocidade da varredura e C é a concentração inicial do $K_3[Fe(CN)_6]$.

Figura 17: Espessura da camada de difusão em função da vazão de CO_2



É possível identificar uma diminuição significativa da camada de difusão em função do aumento da vazão CO_2 . Com apenas $10 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$ já há uma diminuição de 66% na espessura. À medida que a vazão aumenta, há um decréscimo da espessura da camada, apesar de menos pronunciada que em vazões mais baixas. Contudo, em uma vazão muito alta de CO_2 , seria muito difícil de quantificar os produtos gasosos que seriam gerados nas etapas seguintes de validação. Por isso optou-se

por utilizar uma vazão de 20 Nml.min^{-1} , pois assim os produtos gasosos não seriam muito diluídos. Os valores da espessura da camada de difusão obtidos no experimento são maiores do que os reportados no artigo de Clark e colaboradores³⁹. Acredita-se que o motivo disso seja, a ausência de um dispersor de gás similar ao utilizado por eles. As estratégias adotadas, empregando um vidro com uma tela de serigrafia, para simular o dispersor de gás, não produziram os resultados esperados. Utilizou-se uma agulha fina, como segunda alternativa, contudo, sua eficácia pode ter sido limitada. A busca por dispersores no mercado não foi realizada, considerando a inviabilidade de sua integração à nossa célula, dada as restrições de espaço.

5.2 Eletrólises de CO_2 em eletrodo de Ag

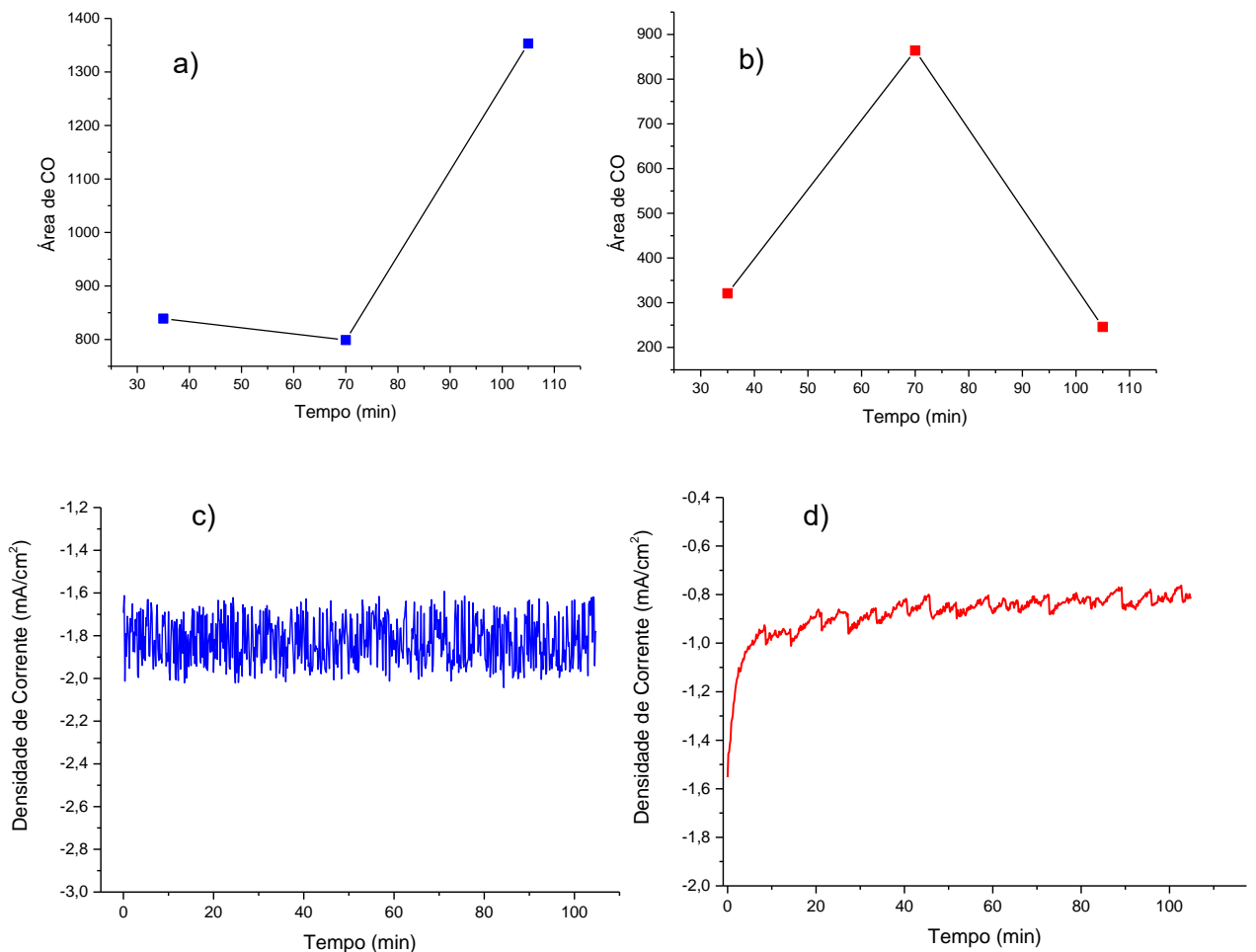
Como frisado anteriormente, uma grande dificuldade encontrada na literatura é a reprodutibilidade das eficiências faradaicas entre diferentes grupos de pesquisa. Especialmente quando se refere à utilização de eletrodos de cobre, nos quais há formação de uma diversidade de produtos, incluindo produto com mais de um carbono como eteno. A metodologia proposta por Clark et. al³⁹ sugere que se façam ensaios com eletrodos de prata para verificar se a célula eletroquímica reproduz resultados de eletrólise em potencial constante da literatura. A escolha da prata se deve a sua alta seletividade ao CO e por ser um metal nobre que sofre com processos de corrosão ou oxidação em condições específicas. As medições foram realizadas utilizando cronoamperometrias no potencial de $-1,8\text{V vs Ag/AgCl}$, durante 105 minutos. As eficiências faradaicas de cada potencial foram medidas e, em seguida, o experimento foi repetido para avaliar se os resultados obtidos previamente eram consistentes com a repetição.

Os valores obtidos das eficiências faradaicas para o CO e H_2 durante 105 minutos no potencial de $-1,8\text{V vs Ag/AgCl}$, Tabela 1, além de serem diferentes na duplicata, não fechavam com as eficiências faradaicas da literatura⁴⁶. Além disso, quando analisamos os resultados mais a fundo, foi identificado que a quantificação não ocorria de maneira constante nos experimentos, e em certos momentos a área de CO mudava drasticamente de uma injeção para a outra, Figura 18.

Tabela 1: Resultado das eficiências faradaicas parciais e totais dos experimentos e da literatura obtidos por cronoamperometrias em $-1,8\text{V}$ vs Ag/AgCl .

	Eficiência faradaica do H_2	Eficiência faradaica do CO	Eficiência faradaica total	Densidade de corrente total
Mahyoub, S. A. <i>et al</i>	34%	66%	100%	$7,00 \text{ mA}/\text{cm}^2$
Experimento 1	26%	60%	86%	$1,82 \text{ mA}/\text{cm}^2$
Experimento 2	25%	65%	90%	$0,88 \text{ mA}/\text{cm}^2$

Figura 18: Gráficos da distribuição dos pontos das áreas de CO em função do tempo: a) experimento 1, b) experimento 2. Cronoamperometrias realizadas no potencial de $-1,8\text{V}$ vs Ag/AgCl durante 105 min para: c) experimento 1 e d) experimento 2



É possível identificar que em um dos pontos há um aumento muito abrupto na área medida do analito em ambos os experimentos. Contudo, em cada experimento, não se identifica uma mudança abrupta na densidade de corrente, Figura 18c e 18d.

Uma das hipóteses levantadas para explicar as observações é que os produtos gasosos poderiam não estar sendo arrastados com o CO₂ até o cromatógrafo.

Os resultados adquiridos dos experimentos com a prata indicam que os produtos gasosos poderiam estar ficando aprisionados dentro da célula na forma de bolhas. Uma análise do desenho da célula permitiu identificar que pode ter havido alguns problemas no seu design, como por exemplo a saída do gás muito distante do eletrodo de trabalho. Além disso, a cavidade na qual o eletrodo está fixado é relativamente profunda e bolhas de CO formadas podem ficar adsorvidas na superfície do eletrodo ou aprisionadas em algum canto, explicando a eficiência faradaica abaixo de 100%. O acúmulo de produto gasoso dentro da célula também pode ter ocasionado as variações nas medições da área de CO nos experimentos.

O projeto da célula original foi concebido utilizando a técnica de usinagem com torno mecânico e isso trouxe algumas limitações ao design. Para tentar solucionar o problema, foram realizadas modificações no projeto visando a utilização da manufatura aditiva para imprimir um novo modelo feito de PLA. Foram feitas modificações para tentar diminuir possíveis locais de acúmulo de gases e diversos modelos foram confeccionados, Figura 19. Contudo todas as versões acabaram não dando certo, porque elas não foram capazes de vedar o sistema apropriadamente, permitindo não só que não fosse possível purgar o sistema, como o eletrólito vazava e o eletrodo de trabalho não ficava totalmente preenchido pela solução. Esses problemas impossibilitaram que os experimentos fossem feitos na célula de impressão 3D e devido a isso optou-se por prosseguir os experimentos com a célula original.

Figura 19: Fotografias dos diversos modelos de células projetadas.



5.3 Experimentos de formação de formiato

A concentração ideal de formiato no eletrólito para a quantificação no RMN é a partir de 0,035 mol/L. Com isso, considerando uma eficiência faradaica de 100% para o produto desejado e o volume de 5,3 mL de eletrólito no cátodo, calculou-se a carga mínima de 35,8 C que deveria passar pela célula para produzir HCOO^- suficiente para atingir a concentração. Com isso, pode-se estimar o tempo (t) de eletrólise utilizando a Equação 11 em função da corrente média medida durante os experimentos cronoamperométricos.

$$t = \frac{35,8}{I} \quad (11)$$

Sendo “I” a corrente média do experimento

Nos experimentos de cronopotenciometria, aplicando -5 mA, foi possível coletar 11,7 μmol de formiato em 2 horas. O potencial estabilizado durante o experimento foi de -3,06V vs Ag/AgCl, conforme mostrado na Figura 20. A quantidade de produto obtida foi suficiente para sua identificação, como ilustrado na Figura 21. O sinal alargado em 4,79 ppm domina o espectro e é devido a água do eletrólito. O sinal em 8,40 ppm é atribuído ao hidrogênio do ânion formiato. A identificação foi realizada pela comparação dos deslocamentos químicos da amostra com os apresentados por uma solução aquosa de formiato de sódio. Ambos os sinais saíram no mesmo deslocamento químico. Adicionalmente, o sinal em 3,70 ppm é atribuído aos 8 hidrogênios do padrão interno dioxano.

Figura 20: Cronopotenciometria do experimento do estanho, com uma corrente aplicada de -5 mA durante 2 horas.

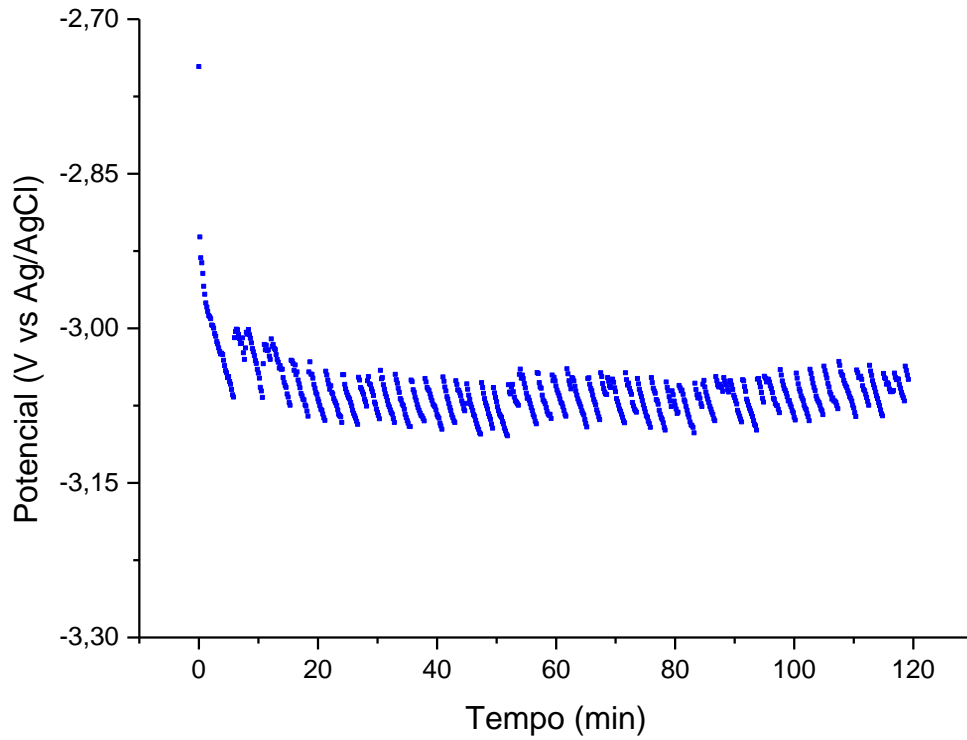
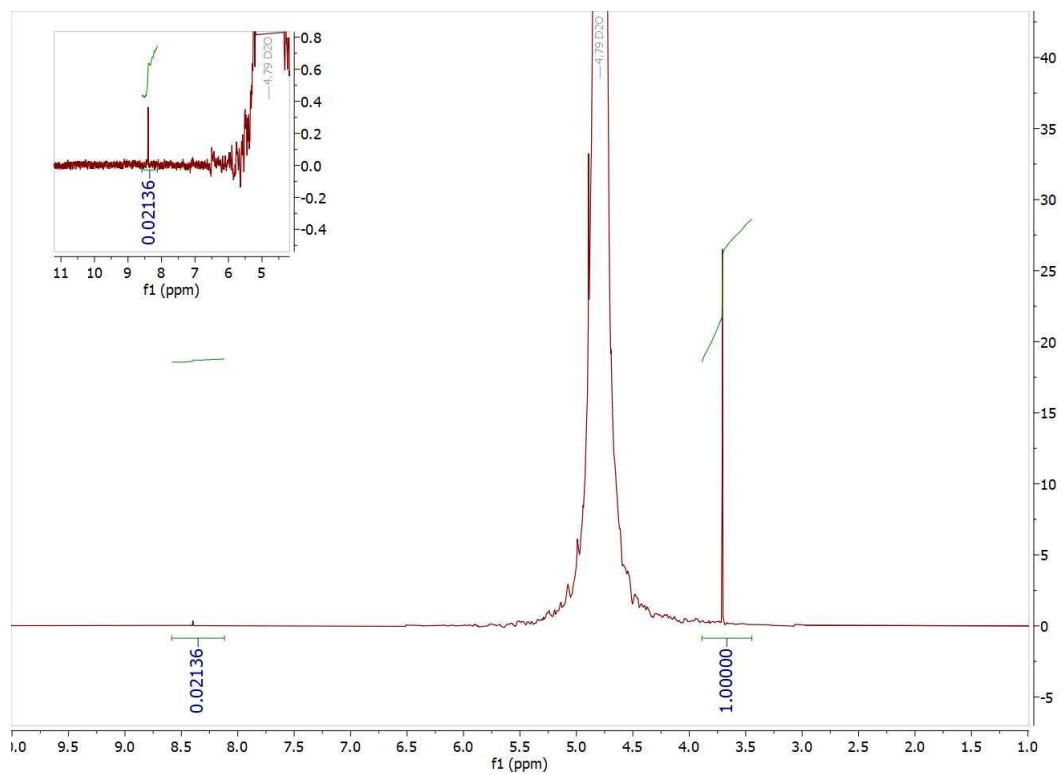


Figura 21: RMN de ^1H do eletrólito para a quantificação do formiato

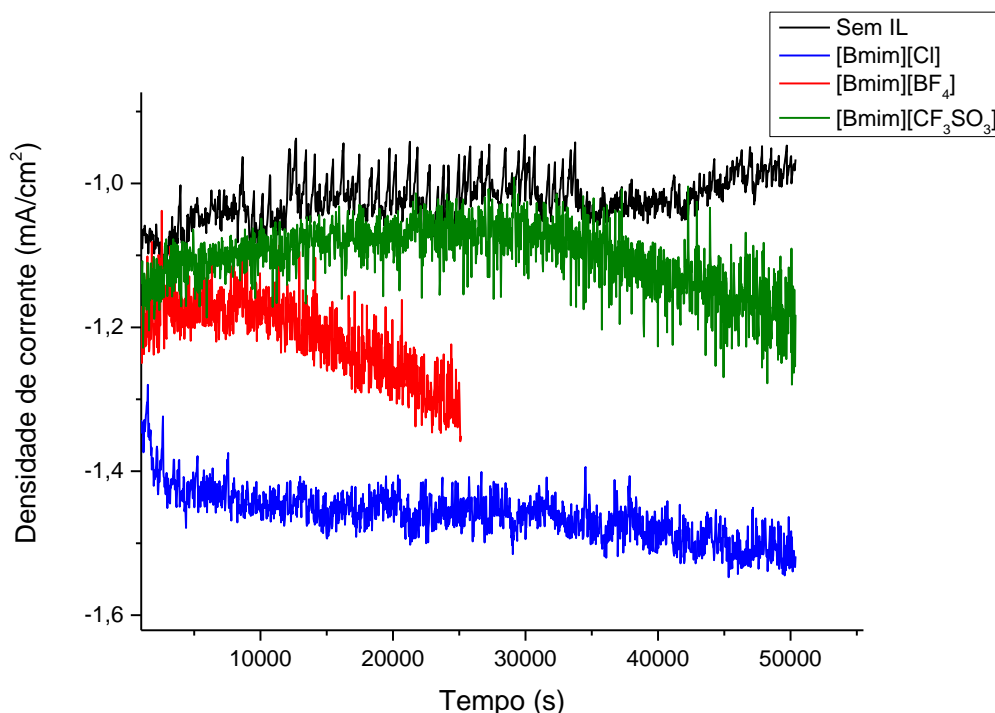


Para as análises de cronoamperometria utilizou-se um potencial de $-1,8\text{ V vs Ag/AgCl}$ ($3\text{ mol.L}^{-1}\text{ KCl}$) segundo um dado na literatura, no qual esse potencial fornecia a maior eficiência faradaica para o formiato⁴⁷. Pelo trabalho realizado por Weixin Lv et al⁴⁷, esperava-se que a eficiência faradaica para o formiato fosse de aproximadamente 80%, contudo os resultados obtidos do experimento forneceram as seguintes eficiências faradaicas: 6% para CO, 62% para H₂ e 14 % para o formiato. Os resultados obtidos divergem do esperado, pois a maior parte da literatura aponta o estanho como um metal com elevada seletividade para a produção de formiato em detrimento do hidrogênio e monóxido de carbono. Entretanto, o trabalho de Yihong Chen and Matthew W. Kanan⁴⁸ demonstrou resultados similares aos descritos neste trabalho. Nesse trabalho, os autores mostram que a eficiência faradaica para a eletrólise de CO₂ em potencial constante de $-0,7\text{ V vs RHE}$ utilizando Sn não tratado produziu HCOO⁻, CO e H₂ com eficiências faradaicas de 19%, 5% e 76% respectivamente. Quando a folha de Sn foi tratada com HBr para remover a camada de óxido nativo, a redução de CO₂ foi suprimida e apenas 0,3% de formiato e 0,5% de CO foram observados. A conclusão de Yihong é que estanho metálico não é um bom eletrocatalisador para redução de CO₂, mas sim, moderadamente eficiente para a evolução de H₂. Ele amplia sua discussão preparando eletrodos pela eletrodeposição Sn/SnO_x sobre folhas de Ti. Nesse caso, as eficiências faradaicas de CO foram quatro vezes maiores e as eficiências faradaicas de formiato foram 2 a 3 vezes maiores em Sn/SnO_x do que em folha de Sn não tratada. Esse resultado sugere que a presença do óxido ajuda a estabilizar o intermediário CO₂^{*}, permitindo que a reação de redução do CO₂ ocorra mais facilmente. Contudo, não é possível determinar se a redução ocorre na interface entre o estanho e seu óxido ou diretamente na superfície do óxido.

5.4 Experimentos com líquidos iônicos

A concentração utilizada de líquido iônico na célula eletroquímica foi de 1%(m/m). Para poder investigar a capacidade supressora dos líquidos iônicos na HER, foram realizadas cronoamperometrias nas mesmas condições que o experimento com o estanho puro. Os resultados das cronoamperometrias podem ser observados na Figura 22.

Figura 22: Resultado das cronoamperometrias realizadas em um potencial de -1,8V vs Ag/AgCl.



É possível perceber pelo gráfico que com a adição dos líquidos iônicos, houve um aumento na densidade de corrente. Isso se deve ao fato de que como os líquidos iônicos são sais, eles acabaram por deixar a solução mais condutiva. Após o término das cronoamperometrias foram analisados os produtos gerados e a Tabela 2 mostra os resultados obtidos.

Tabela 2: eficiências faradaicas parciais e totais dos produtos obtidos das cronoamperometrias realizadas no potencial de -1,8V vs Ag/AgCl. Na ausência e presença dos líquidos iônicos.

Eletrólito	Sem LI	[Bmim][Cl]	[Bmim][BF ₄]	[Bmim][CF ₃ SO ₃]
EF H ₂	61,5%	82,7%	77,6%	87,2%
EF CO	5,9%	2,9%	5,2%	3,2%
EF HCOO ⁻	14,0%	4,8%	11,5	9,7%
EF total	81,4%	90,4%	94,3%	100,1%

Ao contrário do esperado, os líquidos iônicos favoreceram a formação de H₂. Esses resultados ainda precisam de mais investigações, visto que não foi investigado se a concentração de líquido iônico era suficiente para que houvesse a redução. Para fins de comparação, no trabalho realizado por Feaster et al³⁷ a concentração mínima de líquido iônico utilizada foi de 0,1 mol/L³⁷, enquanto que nos experimentos

realizados com cada líquido iônico as concentrações foram respectivamente 0,058 mol.L⁻¹, 0,044 mol.L⁻¹ e 0,037 mol.L⁻¹ para [Bmim][Cl], [Bmim][BF₄] e [Bmim][CF₃SO₃].

6. CONCLUSÕES

Os testes de validação da célula H projetada em nosso grupo de pesquisa demonstraram que há problemas de reprodutibilidade e de balanço de massa. Primeiramente, os resultados se demonstraram inconsistentes com os da literatura e as eficiências faradaicas foram abaixo de 100%. Acredita-se que essa inconsistência possa ser devida a distância entre a saída do gás e o eletrodo de trabalho ou o aprisionamento de gás na cavidade do eletrodo.

Foi possível detectar e quantificar a formação de formiato quando eletrodos de Sn foram utilizados. A técnica de RMN ¹H permitiu a quantificação do formiato satisfatoriamente. A máxima eficiência faradaica medida para o formiato foi de 14%. O valor está abaixo do esperado, mas é condizentes dados encontrados na literatura. Além disso, os líquidos iônicos utilizados não suprimiram a HER nas condições de nossas medidas.

É necessário o desenvolvimento de um novo modelo para superar as dificuldades encontradas. Sugere-se a utilização da manufatura aditiva para impressão 3D de novas células. Porém, deve-se entender um pouco melhor as limitações da técnica para projetar células que não vazem. Além disso, para se obter eletrodos mais eficientes para a redução eletroquímica de CO₂ à formiato é necessário diminuir a espessura da camada de difusão e preparar eletrodos de Sn com um maior teor de SnO_x para favorecer a redução de CO₂ e suprimir a HER.

7. REFERÊNCIAS

1. Oliveira, G. M. T. S. de, Oliveira, E. S. de, Santos, M. de L. S., Melo, N. F. A. C. de & Krag, M. N. Concentrações de metais pesados nos sedimentos do lago Água Preta (Pará, Brasil). *Eng. Sanit. E Ambient.* **23**, 599–605 (2018).
2. Isobe, A. & Iwasaki, S. The fate of missing ocean plastics: Are they just a marine environmental problem? *Sci. Total Environ.* **825**, 153935 (2022).
3. Lewis, S. L., Edwards, D. P. & Galbraith, D. Increasing human dominance of tropical forests. *Science* **349**, 827–832 (2015).
4. Carbon dioxide concentrations in the atmosphere. *Our World in Data* <https://ourworldindata.org/grapher/co2-long-term-concentration?tab=table>.
5. Bashir, A. *et al.* Comprehensive review of CO₂ geological storage: Exploring principles, mechanisms, and prospects. *Earth-Sci. Rev.* **249**, 104672 (2024).
6. Ghat, I. & Al-Ansari, T. A review of carbon capture and utilisation as a CO₂ abatement opportunity within the EWF nexus. *J. CO₂ Util.* **45**, 101432 (2021).
7. ADM-Announces-Successful-Completion-of-One-Million-Metric-Ton-Carbon-Capture-and-Storage-Project. <https://www.adm.com/en-us/news/news-releases/2021/5/adm-announces-successful-completion-of-one-million-metric-ton-carbon-capture-and-storage-project/>.
8. Happy Third Operating Anniversary, Petra Nova! *Energy.gov* <https://www.energy.gov/fecm/articles/happy-third-operating-anniversary-petra-nova>.
9. Red Trail Energy begins carbon capture and storage | Ethanol Producer Magazine. <https://ethanolproducer.com/articles/red-trail-energy-begins-carbon-capture-and-storage-19447>.

10. McLaughlin, H. *et al.* Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **177**, 113215 (2023).
11. Leung, D. Y. C., Caramanna, G. & Maroto-Valer, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **39**, 426–443 (2014).
12. Shirmohammadi, R., Aslani, A. & Ghasempour, R. Challenges of carbon capture technologies deployment in developing countries. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **42**, 100837 (2020).
13. Gutiérrez-Sánchez, O. *et al.* A State-of-the-Art Update on Integrated CO₂ Capture and Electrochemical Conversion Systems. *ChemElectroChem* **9**, e202101540 (2022).
14. Aldaco, R. *et al.* Bringing value to the chemical industry from capture, storage and use of CO₂: A dynamic LCA of formic acid production. *Sci. Total Environ.* **663**, 738–753 (2019).
15. Shirmohammadi, R., Aslani, A., Ghasempour, R. & Romeo, L. M. CO₂ Utilization via Integration of an Industrial Post-Combustion Capture Process with a Urea Plant: Process Modelling and Sensitivity Analysis. *Processes* **8**, 1144 (2020).
16. Zhang, K. *et al.* Sustainable CO₂ management through integrated CO₂ capture and conversion. *J. CO₂ Util.* **72**, 102493 (2023).
17. Li, W. *et al.* A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC Adv.* **8**, 7651–7669 (2018).
18. Li, T., Lees, E. W., Zhang, Z. & Berlinguette, C. P. Conversion of Bicarbonate to Formate in an Electrochemical Flow Reactor. *ACS Energy Lett.* **5**, 2624–2630 (2020).

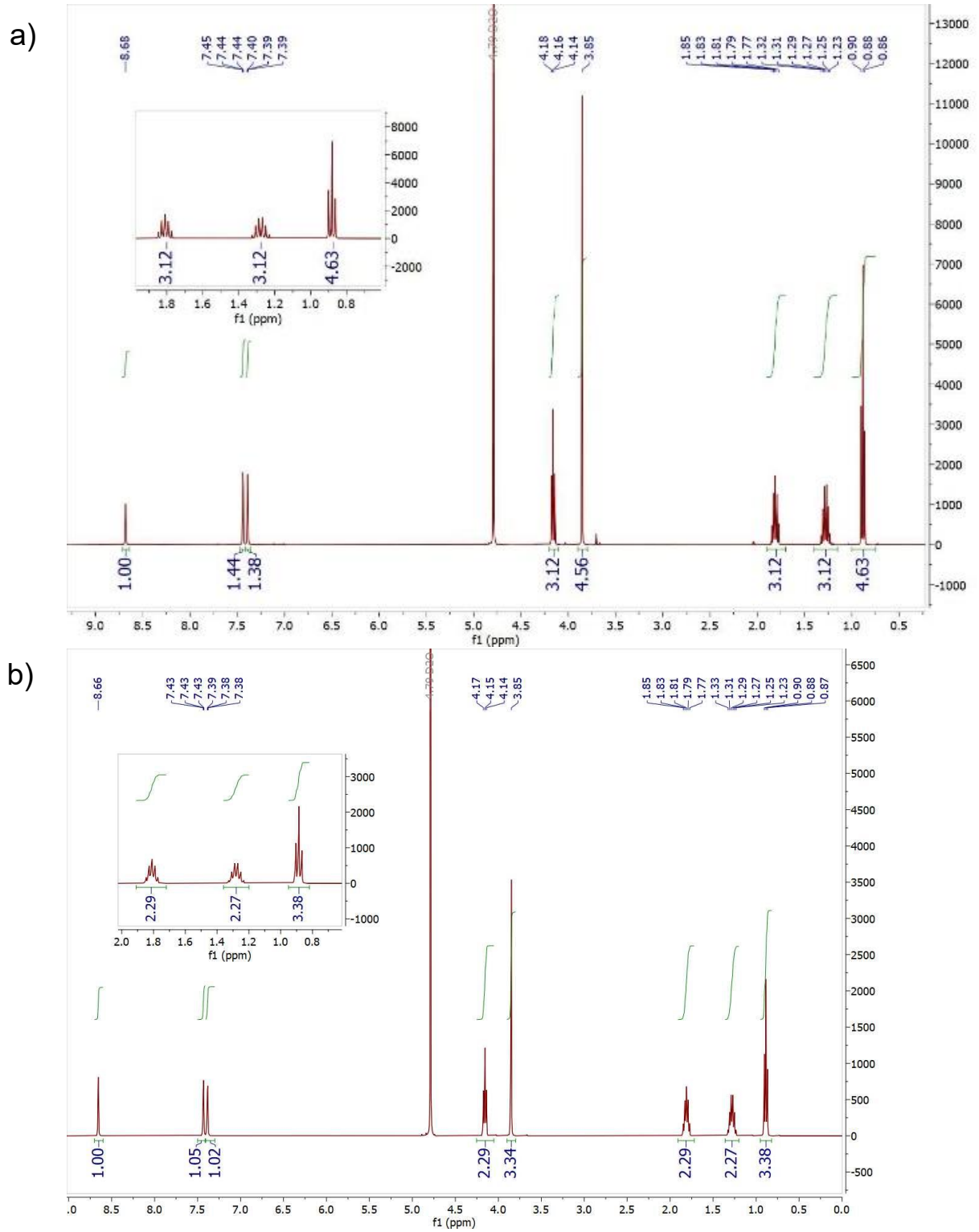
19. Jeffry, L. *et al.* Greenhouse gases utilization: A review. *Fuel* **301**, 121017 (2021).
20. Liu, X., Wang, Y., Dai, Z., Gao, D. & Zhao, X. Electrochemical reduction of carbon dioxide to produce formic acid coupled with oxidative conversion of biomass. *J. Energy Chem.* **92**, 705–729 (2024).
21. Qiao, J., Liu, Y., Hong, F. & Zhang, J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 631–675 (2013).
22. Morimoto, M. *et al.* Electrodeposited Cu-Sn Alloy for Electrochemical CO₂ Reduction to CO/HCOO⁻. *Electrocatalysis* **9**, 323–332 (2018).
23. Durst, J. *et al.* Electrochemical CO₂ Reduction – A Critical View on Fundamentals, Materials and Applications. *CHIMIA* **69**, 769–769 (2015).
24. Verma, S., Lu, S. & Kenis, P. J. A. Co-electrolysis of CO₂ and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved technoeconomics due to low electricity consumption. *Nat. Energy* **4**, 466–474 (2019).
25. Sharing insights elevates their impact. *S&P Global*
<https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/formic-acid-chemical-economics-handbook.html>.
26. Wang, H. *et al.* Carbon recycling – An immense resource and key to a smart climate engineering: A survey of technologies, cost and impurity impact. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **131**, 110010 (2020).
27. Puttlitz, K. J. & Stalter, K. A. *Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*. (CRC Press, 2004). doi:10.1201/9780203021484.
28. Yang, Z., Oropeza, F. E. & Zhang, K. H. L. P-block metal-based (Sn, In, Bi, Pb) electrocatalysts for selective reduction of CO₂ to formate. *APL Mater.* **8**, 060901 (2020).

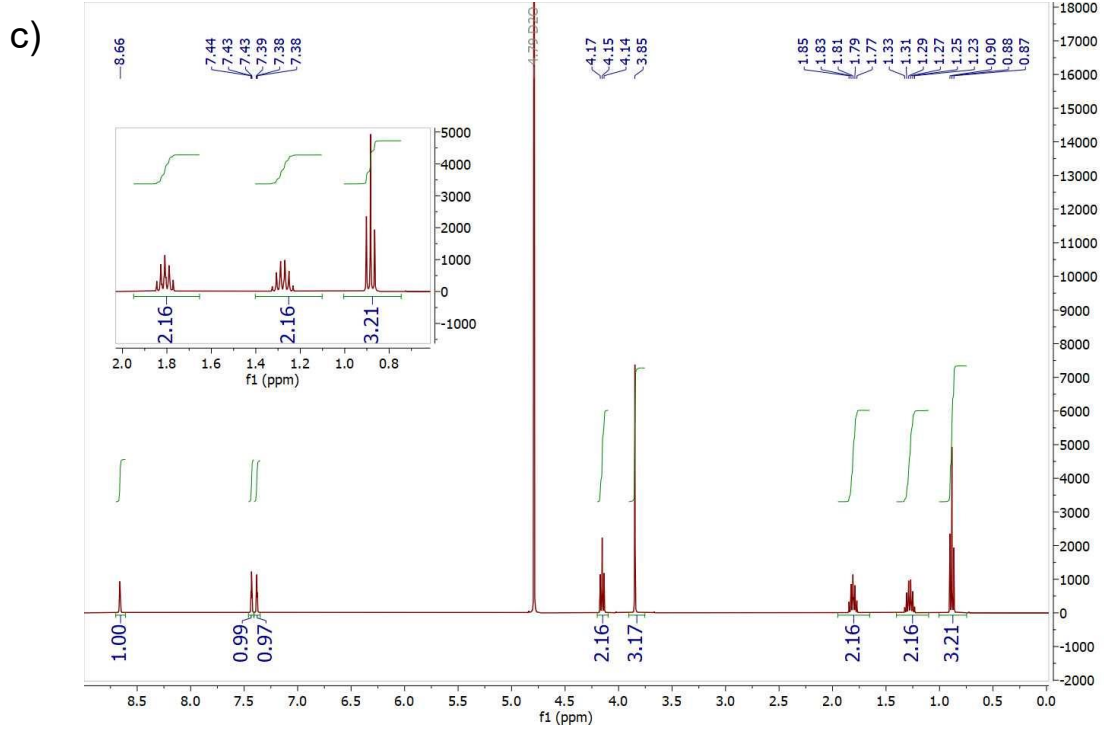
29. Marcandalli, G., Monteiro, M. C. O., Goyal, A. & Koper, M. T. M. Electrolyte Effects on CO₂ Electrochemical Reduction to CO. *Acc. Chem. Res.* **55**, 1900–1911 (2022).
30. Sun, Z., Ma, T., Tao, H., Fan, Q. & Han, B. Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO₂ Reduction Using Two-Dimensional Materials. *Chem* **3**, 560–587 (2017).
31. Chen, L. *et al.* Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in a Monoethanolamine Capture Medium. *ChemSusChem* **10**, 4109–4118 (2017).
32. Vekariya, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *J. Mol. Liq.* **227**, 44–60 (2017).
33. Bui, M. *et al.* Carbon capture and storage (CCS): the way forward. *Energy Environ. Sci.* **11**, 1062–1176 (2018).
34. Ali, M. *et al.* Prediction of CO₂ solubility in Ionic liquids for CO₂ capture using deep learning models. *Sci. Rep.* **14**, 14730 (2024).
35. Rosen, B. A. *et al.* Ionic Liquid–Mediated Selective Conversion of CO₂ to CO at Low Overpotentials. *Science* **334**, 643–644 (2011).
36. Lau, G. P. S. *et al.* New Insights Into the Role of Imidazolium-Based Promoters for the Electroreduction of CO₂ on a Silver Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 7820–7823 (2016).
37. Feaster, J. T. *et al.* Understanding the Influence of [EMIM]Cl on the Suppression of the Hydrogen Evolution Reaction on Transition Metal Electrodes. *Langmuir* **33**, 9464–9471 (2017).
38. García de Arquer, F. P. *et al.* 2D Metal Oxyhalide-Derived Catalysts for Efficient CO₂ Electroreduction. *Adv. Mater.* **30**, 1802858 (2018).

39. Clark, E. L. *et al.* Standards and Protocols for Data Acquisition and Reporting for Studies of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Catal.* **8**, 6560–6570 (2018).
40. Dupon, J., Consorti, C. S., Soares, P. A. Z. & de Souza, R. F. PREPARATION OF 1-BUTYL-3-METHYL IMIDAZOLIUM-BASED ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS. *Org. Synth.* **79**, 236 (2002).
41. Cassol, C. C., Ebeling, G., Ferrera, B. & Dupont, J. A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids. *Adv. Synth. Catal.* **348**, 243–248 (2006).
42. Hatsukade, T., Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N. & Jaramillo, T. F. Insights into the electrocatalytic reduction of CO₂ on metallic silver surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13814–13819 (2014).
43. Lobaccaro, P. *et al.* Effects of temperature and gas–liquid mass transfer on the operation of small electrochemical cells for the quantitative evaluation of CO₂ reduction electrocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 26777–26785 (2016).
44. Nkunu, Z. N., Kamau, G. N., Kithure, J. G. & Muya, C. N. Electrochemical Studies of Potassium Ferricyanide in Acetonitrile-Water Media (1:1) using Cyclic Voltammetry Method. *Int. J. Sci. Res. Innov. Technol.* **4**, 52–58 (2017).
45. Filzwieser, A., Hein, K. & Mori, G. Current density limitation and diffusion boundary layer calculation using CFD method. *JOM* **54**, 28–31 (2002).
46. Mahyoub, S. A. *et al.* An overview on the recent developments of Ag-based electrodes in the electrochemical reduction of CO₂ to CO. *Sustain. Energy Fuels* **4**, 50–67 (2019).

47. Lv, W., Zhang, R., Gao, P. & Lei, L. Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode. *J. Power Sources* **253**, 276–281 (2014).
48. Chen, Y. & Kanan, M. W. Tin Oxide Dependence of the CO₂ Reduction Efficiency on Tin Electrodes and Enhanced Activity for Tin/Tin Oxide Thin-Film Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1986–1989 (2012).

APÊNDICE 1- a) RMN ^1H do [Bmim][Cl], b) RMN ^1H [Bmim][BF $_4$], c) RMN ^1H [Bmim][CF $_3$ SO $_3$]

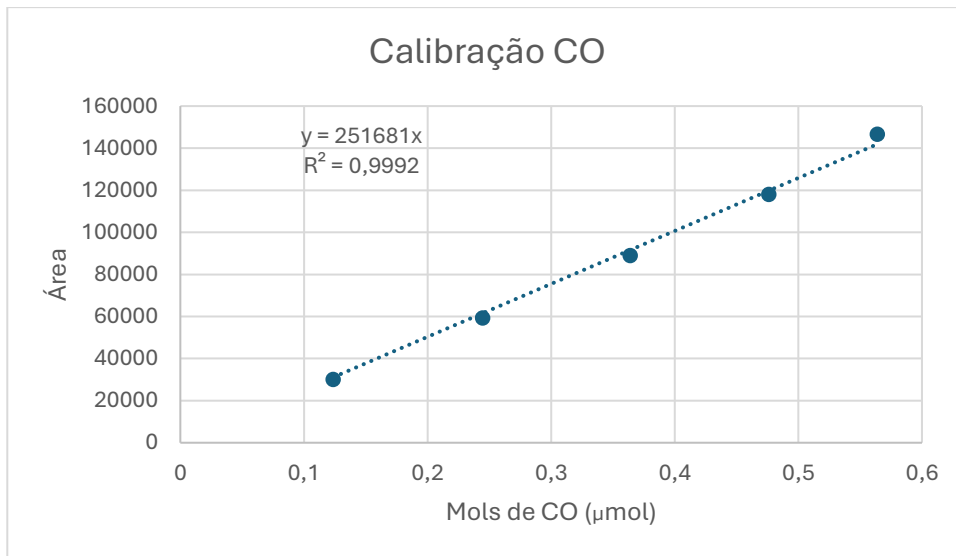
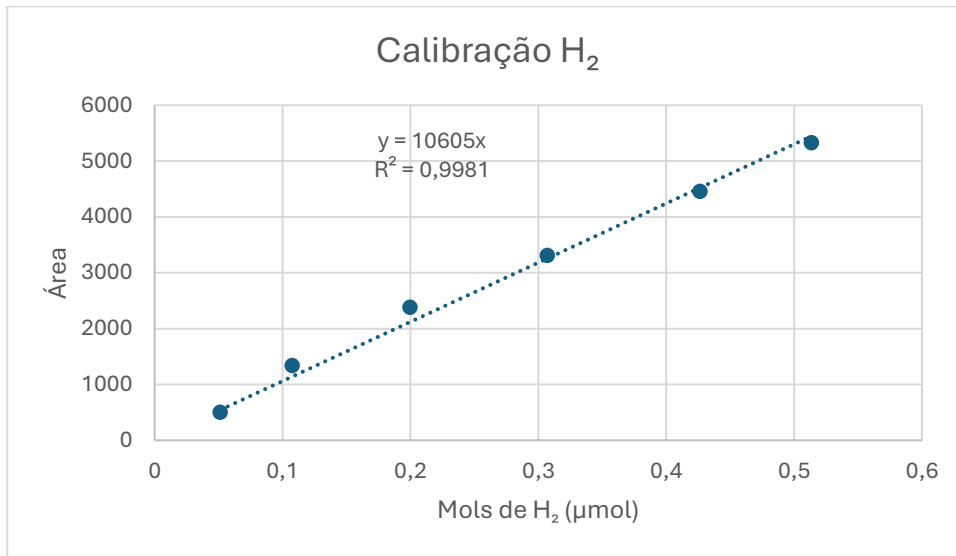




APÊNDICE 2: Fotografia do sistema montado para a calibração. a) controlador mássico de vazão do analito, b) controlador mássico de vazão do gás de arraste, c) conexão dos controladores com o cromatógrafo



APÊNDICE 3: Curvas de calibração com os respectivos coeficientes angulares para H₂ e CO



ANEXO 1 – modelos de células das células eletroquímicas que foram utilizados para a confecção do projeto. a) o modelo apresentado por Lobaccaro, b) modelo apresentado por Hatsukade

