

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

NATALIA ROYER

**ESTUDO DA IMPLEMENTAÇÃO DE ELETRÓLITOS À BASE DE LÍQUIDOS
IÔNICOS NO PROCESSO DA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂ EM
PLANTAS INDUSTRIAIS**

PORTO ALEGRE,

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

NATALIA ROYER

**ESTUDO DA IMPLEMENTAÇÃO DE ELETRÓLITOS À BASE DE LÍQUIDOS
IÔNICOS NO PROCESSO DA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂ EM
PLANTAS INDUSTRIAIS**

Trabalho de conclusão do curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof. Dr. Pedro Migowski da Silva

Orientador

PORTO ALEGRE,

2021

CIP - Catalogação na Publicação

Royer, Natalia

Estudo da implementação de eletrólitos à base de líquidos iônicos no processo da redução eletroquímica de CO₂ em plantas industriais / Natalia Royer. -- 2021.

50 f.

Orientador: Pedro Migowski da Silva.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Eletroquímica. 2. Dióxido de carbono. 3. Análise tecno-econômica. 4. Líquidos iônicos. 5. Ácido fórmico. I. Silva, Pedro Migowski da, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

À minha família, principalmente à minha mãe Janice de França e minha irmã Caterina Royer, pelo apoio e compreensão.

Ao meu namorado, Alan Pereira Ramos, por estar sempre ao meu lado e me apoiar nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Pedro Migowski da Silva, por estar disposto 24 horas para me ajudar, sanar minhas dúvidas e transmitir muito conhecimento.

A todos os professores do Instituto de Química que contribuíram para minha bagagem de aprendizado aqui na UFRGS.

RESUMO

O consumo de combustíveis fósseis nas últimas décadas gerou um aumento do efeito estufa oriundo dos crescentes níveis de gás carbônico na atmosfera. Isso está gerando impactos ambientais negativos, como o aquecimento global e as mudanças climáticas. Uma opção para diminuir o impacto dessas emissões é a redução eletroquímica de CO_2 à ácido fórmico. O presente trabalho propõe a utilização de eletrólitos a base de líquidos iônicos como uma tecnologia economicamente viável. Para tanto, é necessário desmistificar a crença de que grandes quantidades de líquido iônico inviabilizam os processos em escala industrial, pois estes compostos tem um elevado custo quando comparados com eletrólitos a base de sais inorgânicos comuns. Utilizando dados de artigos do estado da arte, foi realizada uma análise tecno-econômica comparando a utilização do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio com eletrólitos convencionais a base de bicarbonato aquoso na redução eletroquímica de CO_2 . A utilização de eletrólitos a base de bicarbonato é inviável, pois é necessário acidificar o meio para conseguir destilar ácido fórmico. Nesta etapa, há decomposição do eletrólito e se torna necessário repor o HCO_3^- nos sistemas convencionais. Por outro lado, foi possível prever que a utilização de líquidos iônicos é viável economicamente. Porém, é necessário que a eletrólise seja realizada com altas densidades de corrente e que o líquido iônico seja trocado no máximo uma vez por ano para que o tempo de retorno do investimento seja atrativo.

Palavras-chave: Eletroquímica. Análise tecno-econômica. Dióxido de carbono. Líquidos iônicos. Ácido Fórmico.

ABSTRACT

The consumption of fossil fuels in the last decades has improved the greenhouse effect due to an increase in carbon dioxide levels in the atmosphere. It generates negative environmental impact, as the global warming and the climate changes. An alternative to decrease the impact of these emissions is the electrochemical reduction of CO₂ to formic acid. This work proposes the use of ionic liquid based electrolytes as an economically viable technology. Therefore, one needs to demystify the belief that large amounts of ionic liquids make industrial scale processes unfeasible, due to the high costs of these compounds when compared to electrolytes composed of ordinary salts. Using data extracted from state of the art articles, a techno economic analysis was made comparing the use of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with aqueous bicarbonate electrolytes in the CO₂ reduction to formic acid. The use of bicarbonate electrolytes is not viable, as it requires the acidification the electrolyte to distillate formic acid. It would decompose the electrolyte and require the replenishment of HCO₃⁻. On the other hand, it was possible to predict that the use of ionic liquids is profitable. However, a high electrolysis current density is necessary and replacing the ionic liquid at most once a year so that the payback time is attractive.

Keywords: Electrochemistry. Techno-economic analysis. Carbon dioxide. Ionic liquids. Formic acid.

LISTA DE ABREVIATURAS

[Bmim][PF₆] – Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio

[Bzmim][BF₄]- Tetrafluoroborato de 1-benzil-3-metilimidazólio

[DBU-H][PF₆] – Hexafluorofosfato de 1,8-diazabicyclo [5.4.0] 7-undecano

[Emim]⁺ - Íon 1-etil-3-metilimidazólio

[Emim][BF₄] - Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio

[Emim][Otf]- Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio

Ag/Ag⁺ - Eletrodo de prata/ íon prata

Ag/AgCl – Eletrodo de prata/cloreto de prata

CAPEX – Capital Expenditure (Despesas capitais)

CC - Corrente contínua

ECS - Eletrodo de calomelano saturado

EF - Eficiência Faradaica

EPH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio

ERCO₂ – Eletrorredução do CO₂

FA – Formic Acid (Ácido Fórmico)

Fc/Fc⁺ - Eletrodo de ferroceno/ íon ferrocênio

LI – Líquido Iônico

OPEX - Operational Expenditure (Despesas operacionais)

RHE - Reversible Hydrogen Electrode (Eletrodo reversível de hidrogênio)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Produtos da redução de CO ₂ e o número de elétrons necessários para produzir cada um	12
Figura 2: Potenciais de equilíbrio para várias reações de eletrorredução de CO ₂ (vs. EPH) em solução aquosa, a 298 K e 1,0 atm.	13
Figura 3: a) Custo mínimo da eletricidade necessária para obtenção dos produtos e preço de mercado do CO, HCOOH, CH ₃ OH, CH ₄ , CH ₃ CH ₂ OH e C ₂ H ₄ . b) Receita por mol de elétron de cada um dos produtos.....	14
Figura 4: Produção de ácido fórmico (processo BASF)	15
Figura 5: Lis encontrados na revisão de literatura.....	18
Figura 6:	19
Figura 6: Perfil da energia livre durante redução eletroquímica de CO ₂ em eletrólito à base de [Emim][BF ₄].	19
Figura 7: Processo de separação do ácido fórmico e eletrólito.	20
Figura 8: Diagrama de processo para redução eletroquímica de CO ₂	20
Figura 9: Esquema básico da eletrólise da água em uma célula alcalina.....	21
Figura 10: Configuração (a)monopolar e (b)bipolar de células alcalinas.	23
Figura 11: Esquema para seleção do referencial bibliográfico	24
Figura 12: Mudança no <i>paybacktime</i> para vários parâmetros sensitivos.	34
Figura 13: Influência do número de trocas do eletrólito com Lis no <i>paybacktime</i>	35
Figura 14: Influência do preço do LI no <i>paybacktime</i>	36
Figura 15: Influência da densidade de corrente no <i>paybacktime</i>	37
Figura 16: Influência da densidade de corrente no <i>paybacktime</i>	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sistemas com eletrólitos à base de LIs selecionados na revisão bibliográfica.	30
Tabela 2: Sistemas com sais inorgânicos selecionados na revisão bibliográfica.	31
Tabela 3: Parâmetros base utilizados na análise de custos.	32
Tabela 4: Valores para análise de custos.	33
Tabela 5: Caso otimista, regular e pessimista de cada parâmetro do sistema.	33
Tabela 6: Diferentes sistemas com seus respectivos <i>paybacktimes</i>	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3. ESTADO DA ARTE	11
3.1 Ácido fórmico.....	14
3.2 Redução Eletrolítica de CO ₂ à Ácido Fórmico.....	16
3.2.1 Eletrólito inorgânico	16
3.2.2 Eletrólito a base de líquidos iônicos	17
3.3 Processo Industrial de Redução Eletrolítica de CO ₂	20
4. METODOLOGIA	23
4.1 Revisão Bibliográfica	24
4.2 Metodologia para Análise Tecno-econômica.....	25
5. RESULTADOS, DISCUSSÃO E ANÁLISE DE CUSTOS	30
5.1 Análise de Custos	32
5.2 Previsões de casos	33
5.2.1 Número de trocas do eletrólito	35
5.2.2 Preço do líquido iônico	35
5.2.3 Seletividade de ácido fórmico.....	36
5.2.4 Densidade de corrente	37
5.3 Eletrólitos à base de sais inorgânicos	39
6. AVALIAÇÃO DE CUSTOS	40
7. CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	41
ANEXO I – Dados tecno-econômicos do sistema com eletrólitos à base de sais inorgânicos.....	49
ANEXO II – Dados tecno-econômicos do sistema com eletrólitos à base de Lis.....	50

1. INTRODUÇÃO

Os níveis de emissão de dióxido de carbono decorrentes de mudanças nas atividades industriais, agrícolas e sociais na era pós-Revolução Industrial atingiram recentemente os níveis mais altos da história recente. O consequente aumento do efeito estufa gera impactos ambientais negativos, como o aquecimento global. Mitigar as emissões de CO₂ em uma escala global continua a ser um grande desafio, uma vez que os recursos de combustíveis fósseis ainda são a fonte de energia dominante.

A redução eletroquímica de CO₂ é uma estratégia versátil para diminuir os níveis do gás carbônico na atmosfera, pois permite que ele seja continuamente convertido a produtos químicos de valor agregado como, por exemplo, ácido fórmico, metano, etileno, CO e metanol. Se uma fonte de energia renovável for utilizada na conversão, o carbono pode ser removido da atmosfera e convertido sem que sejam emitidas maiores quantidades do que as retiradas. Por ter melhor eficiência econômica, ou seja, maior retorno monetário por elétron, o ácido fórmico é visto como um dos mais promissores produtos.

Atualmente os eletrólitos aquosos de sais inorgânicos, para a redução eletroquímica de CO₂, são os mais estudados devido ao baixo custo, porém, a baixa solubilidade do gás carbônico e alta frequência de substituição pela degradação são os principais problemas que podem interferir na eficiência do processo.

Sendo assim, o uso de eletrólitos a base de LIs pode ser promissor, uma vez que há maior solubilidade e menores sobrepotenciais para redução do CO₂. Ainda que o custo dos LIs possa ser visto como um problema para implementação industrial, a baixa frequência de troca devido ao seu reuso pode ser um fator muito importante para compensar o elevado custo.

Para se confirmar ou desmistificar o senso comum de que líquidos iônicos são muito caros, é necessário avaliar a influência do custo deste composto no produto final. Sob essa perspectiva, ainda não há uma análise tecno-econômica descrita na

literatura que possa demonstrar a real inviabilidade de se utilizar LIs em células eletrolíticas.

2. OBJETIVOS

Verificar a viabilidade econômica da implementação do processo de redução eletroquímica do gás carbônico para ácido fórmico utilizando líquidos iônicos como eletrólito em uma planta industrial.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar melhor sistema eletroquímico para redução de CO₂ utilizando sais inorgânicos ou LIs, a partir de revisão bibliográfica minuciosa.
- Realizar a análise tecno-econômica para avaliação de custos a nível industrial.
- Comparar os custos de eletrólitos com sais inorgânicos com eletrólitos a base de LI para comparar a viabilidade econômica de ambos.

3. ESTADO DA ARTE

A eletrorredução do CO₂ é uma forma de dar um destino a esse gás empregando a energia elétrica para obtenção de produtos químicos de valor agregado. O processo eletroquímico pode ser personalizado para fornecer um produto preferido, selecionando adequadamente o eletrodo, eletrólito e potencial aplicado.¹

Existem vários produtos que podem ser formados durante a redução eletroquímica de CO₂ com base no número de elétrons transferidos ao longo da reação. Um estudo mostrou até 16 produtos, vistos na figura 1, em quantidades variáveis (formato, monóxido de carbono, metanol, glicoxal, metano, acetato, glicaldeído, etilenoglicol, acetaldeído, etanol, etileno, hidroxiacetona, acetona, álcool alílico, propionaldeído e 1-propanol).² Os potenciais padrão de redução de cada produto são exibidos na figura 2.

Figura 1: Produtos da redução de CO₂ e o número de elétrons necessários para produzir cada um.

Produto	e ⁻	Produto	e ⁻
Formato 	2	Acetaldeído 	10
Monóxido de Carbono 	2	Etanol 	12
Metanol 	6	Etileno 	12
Glioxal 	6	Hidroxiacetona 	14
Metano 	8	Acetona 	16
Acetato 	8	Álcool Alílico 	16
Glicolaldeído 	8	Propionaldeído 	16
Etilenoglicol 	10	1 - Propanol 	18

Fonte: Adaptado de Kuhl *et al.*²

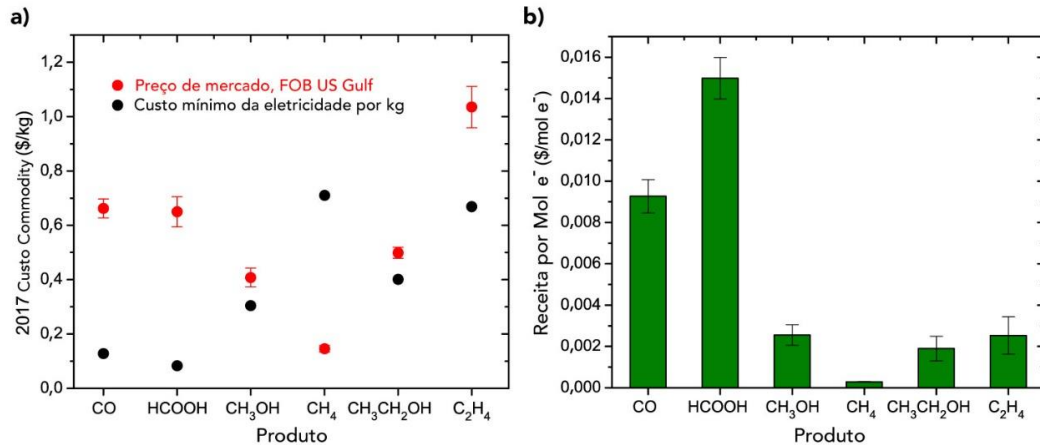
Figura 2: Potenciais de equilíbrio para várias reações de eletrorredução de CO₂ (vs. EPH) em solução aquosa, a 298 K e 1,0 atm.

Semirreação de redução padrão	Potenciais de eletrodo (vs. EPH)
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	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 al.*³

Quanto maior o número de elétrons necessários para a redução, maior será a corrente elétrica necessária. Altas correntes elétricas se traduzem em um maior custo energético e, por consequência, monetário. A figura 3 mostra a dependência do gasto mínimo com energia elétrica para produção de 1 kg de alguns produtos possíveis da eletrorredução de CO₂. Pode-se observar que o produto de menor custo de energia é o ácido fórmico (FA), 0,1\$/kg. Sendo o preço de mercado de 0,75\$/kg, a receita por mol de elétron é 0,015 \$/mole⁻, sendo a maior dentre todos os produtos. O segundo produto mais rentável é o CO, com preço de mercado de 0,65 \$/kg e receita por mol de elétron de 0,01 \$/mole⁻. Mesmo o C₂H₄ apresentando o maior preço de mercado de ~1,1\$/kg, o custo da eletricidade também é uma das mais altas ~0,65\$/kg e a receita por mol de elétron é uma das mais baixas dentre todos os produtos 0,0025\$/mole⁻.

Figura 3: a) Custo mínimo da eletricidade necessária para obtenção dos produtos e preço de mercado do CO, HCOOH, CH₃OH, CH₄, CH₃CH₂OH e C₂H₄. b) Receita por mol de elétron de cada um dos produtos.



Fonte: Adaptado de Chen *et al.*⁴

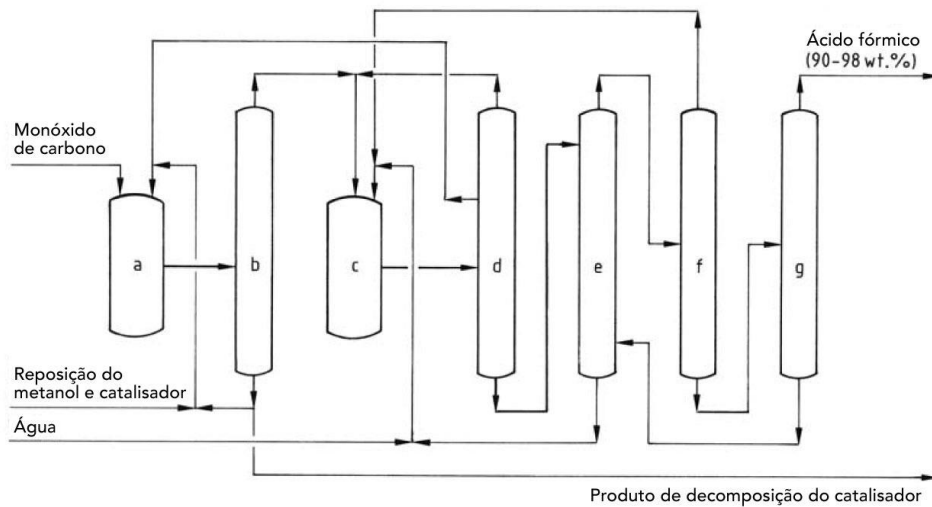
3.1 Ácido fórmico

O ácido fórmico, ou ácido metanóico (HCOOH) é um líquido incolor com um odor forte⁵ que, puro, apresenta densidade de 1,220 g.ml⁻¹ e peso molecular de 46,025 g.mol⁻¹.⁶ O HCOOH é solúvel em água, vários álcoois, acetona e éter. O ácido em concentrações de 85%, por ser o azeótropo mais obtido dentre os outros, é vendido comercialmente e é considerado o padrão da indústria.⁵

Os usos tradicionais do ácido fórmico têm sido no curtimento de couro e nos mercados de silagem.⁵ Pode ser usado para substituir ácidos minerais⁷ e também como *building block* químico na indústria farmacêutica. Além disso, ele pode servir como uma molécula de armazenamento (temporário) para o H₂ obtido da energia elétrica produzida de forma renovável.⁸ Por fim, os formatos salinos são usados como agentes anticongelantes, não corrosivos e ambientalmente corretos. O desenvolvimento de tecnologias novas e sustentáveis que diminuiriam o custo da produção de ácido fórmico poderia levar a um aumento da demanda, que atualmente ainda é baixa (500.000 t ano⁻¹).⁷

A obtenção industrial do ácido fórmico pode ser feita a partir da hidrólise de formato de metila, oxidação de hidrocarbonetos, hidrólise de formamida ou preparação de ácido fórmico livre a partir de formatos.⁹

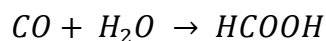
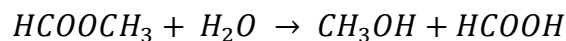
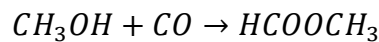
Figura 4: Produção de ácido fórmico (processo BASF).



Fonte: Adaptado de Reutemann *et al.*⁹

. O principal método é a partir da hidrólise do formato de metila, conhecido como processo BASF, ilustrado no diagrama da figura 4, sendo a) reator de formato de metila; b) coluna de destilação; c) reator de hidrólise; d) coluna de baixa caldeira; e) unidade de extração; f) coluna de desidratação e g) coluna de ácido puro. O processo ocorre em duas etapas, como visto no esquema 1: primeiramente, o metanol é carbonilado com monóxido de carbono; em seguida, o formato de metila é hidrolisado à ácido fórmico e metanol, sendo que o metanol retorna à primeira etapa.⁹

Esquema 1: Reações de obtenção de ácido fórmico a partir da hidrólise de formato de metila.



Fonte: Adaptado de Reutemann *et al.*⁹

3.2 Redução Eletrolítica de CO₂ à Ácido Fórmico

A redução de CO₂ para formato pode ser alcançada em condições de reação moderadas, pH neutro, a temperatura e pressão ambiente, cumprindo assim vários critérios da química verde.¹⁰ Eletrodos nanoestruturados baseados em metais do grupo principal (Sn, Bi, In, Pb e Sb) geralmente apresentam maior seletividade para ácido fórmico.¹¹

A diferença entre ácido fórmico e formato tem consequências importantes para a seleção do processo de separação, que é ditado pelo estado de dissociação do ácido (isto é, forma molecular ou iônica).¹² Sendo o formato altamente solúvel em soluções aquosas, a separação do produto apresenta alto custo e energia.⁷ Assim, para o processo de destilação, o formato primeiramente é protonado na presença de ácido para obtenção do ácido fórmico, tornando o processo de separação mais vantajoso.

3.2.1 Eletrólito inorgânico

Um eletrólito pode ser definido como: “Uma substância que, quando dissolvida em um dado solvente, produz uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente”.¹³ A maioria dos artigos estudados na revisão bibliográfica sobre a redução eletroquímica de CO₂ emprega eletrólitos aquosos. No entanto, a solubilidade de CO₂ em água é baixa, aproximadamente 34 mM em condições padrão. A adição de sais para formar o eletrólito aquoso pode induzir um efeito de *salting out*, reduzindo ainda mais a solubilidade do CO₂ no eletrólito. Portanto, se o CO₂ estiver presente apenas como CO₂ dissolvido em um eletrólito, haverá limitações de transferência de massa em densidades de corrente mais altas.¹⁴

Os eletrólitos aquosos usados na eletrorredução do CO₂, como KHCO₃,¹⁵ Na₂SO₄¹⁶ ou KOH,¹⁷ tem duas principais funcionalidades acopladas: uma é o transporte iônico entre cátodo e ânodo para fluxo de corrente eficiente, e a outra é a coleta de produtos líquidos. Portanto, o produto obtido da redução eletroquímica de

CO₂ é na verdade íons formato misturados com outros íons de impurezas de solutos (como K⁺, HCO₃⁻, etc.).¹⁸

Para soluções aquosas, foi descoberto que em faixas de pH mais baixo (pH 3-5) a eficiência faradaica (EF) de conversão de CO₂ em formato/ácido fórmico é significativamente menor que em condições de pH mais alto (pH 7-11). A razão é que a reação concorrente, de geração de hidrogênio, catódica pode dominar em pH baixo, reduzindo significativamente a eficiência da célula. Por causa dessa limitação, um sistema eletroquímico gerando apenas ácido fórmico não foi descoberto até o momento. Esses sistemas sempre produziram sais de formato de metal alcalino devido à necessidade de eletrólito da célula. O formato produzido nestas células teria que passar por uma segunda etapa do processo de acidificação para produzir ácido fórmico.¹⁹

Paralelamente a isso, no sistema aquoso, o eletrólito de bicarbonato inevitavelmente se decompõe no processo de purificação do ácido fórmico. Para protonar o formato, o sistema é acidificado, sendo assim, o bicarbonato reage liberando CO₂ e H₂O. Isso faz com que a reposição do eletrólito seja obrigatória a cada batelada.

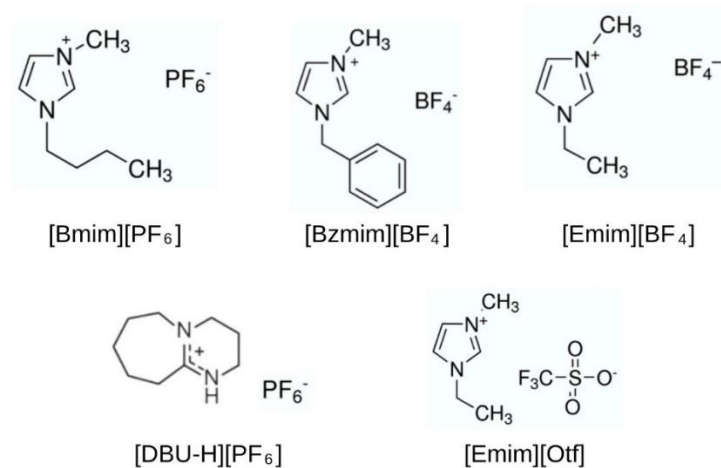
Se o ácido fórmico for desejado, um pH de menos de 2 a 3 deve ser direcionado para o eletrólito. Por outro lado, mesmo para concentrações baixas de KHCO₃ (0,1 M por exemplo), o pH do íon bicarbonato não baixa de 5,4 (a 25°C). Sendo assim, o pH determinará a distribuição do produto entre formato e ácido fórmico, ou seja, quando o ácido é formado, o íon bicarbonato se decompõe em CO₂ e H₂O.²⁰

3.2.2 Eletrólito a base de líquidos iônicos

Líquidos iônicos (LIs) são definidos como eletrólitos líquidos compostos somente (ou majoritariamente) de íons. O que os distingue dos sais fundidos clássicos é o baixo ponto de fusão (abaixo de 100°C).²¹ Existem inúmeros líquidos iônicos devido à grande possibilidade de combinações de cátions e ânions, alguns deles, retirados da revisão de literatura feita, podem ser vistos na figura 5. Os LIs podem ser excelentes alternativas como eletrólito para aplicações eletroquímicas, devido a sua baixa pressão de vapor, alta condutividade iônica e amplas janelas

eletroquímicas. Com isso, devido à elevada capacidade de absorção de CO₂, a redução eletroquímica se torna mais eficaz.²²

Figura 5: LIs encontrados na revisão de literatura



Fonte: Elaboração própria.

Elevadas eficiências faradaicas foram verificadas com o uso de diferentes condições e LIs para a redução eletroquímica de CO₂ à ácido fórmico. O estudo de Huan *et al.*²³ demonstrou a produção de FA com uma EF de 83% a -1,55 V vs.Fc/Fc⁺ utilizando cobre dendrítico poroso nanoestruturado como eletrodo e 92% de [Emim][BF₄] e 8% de água como eletrólito apresentando densidade de corrente de 6,85 mAcm⁻².

Utilizando eletrodo de Bi, Mizuno *et al.*²⁴, atingiu uma EF de 75% a -1,8 vs. ECS apresentando densidade de corrente de 45 mAcm⁻², o sistema utilizou eletrólito ternário com 0,25mM de [DBU-H][PF₆] e acetonitrila/água (95:5). A partir do fitato de chumbo, Wu *et al.*²⁵, também utilizou uma mistura ternária para compor o eletrólito (12,8 m/m% [Bzmim][BF₄], 9,9 m/m% água e acetonitrila), obtendo seletividade de 92,7% ácido fórmico e densidade de corrente de 30,5 mAcm⁻². em potencial de -2,25V vs. Ag/Ag⁺.

Outro estudo, de Zhu *et al.*²⁶, com uso de eletrólitos ternários ([Bmim][PF₆](30 m/m %) /CH₃CN-H₂O (5 m/m %)) comparou a eficiência do Pb e Sn como eletrodos a -2,3 V vs. Ag/Ag⁺. Na presença de Pb a densidade de corrente foi de 37,6 mAcm⁻²

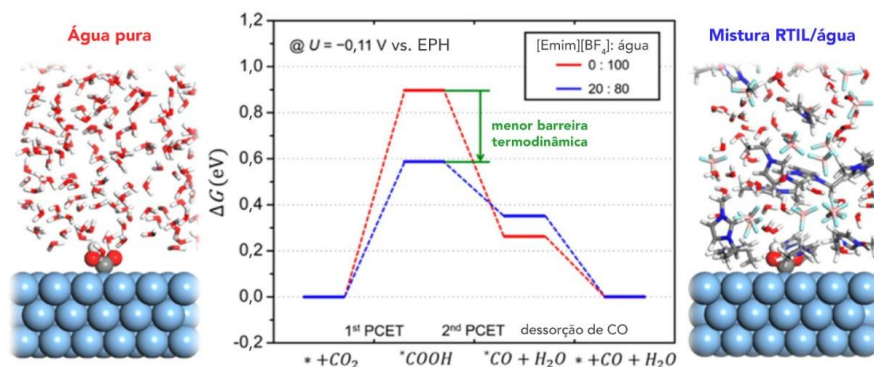
com seletividade de 91,6%, já com o uso do Sn, a densidade de corrente baixou para 32,1 mAcm⁻², apresentando EF de 92%, apresentando mínima diferença entre os dois sistemas.

A partir do PbO₂, Wu *et al.*²⁷, demonstrou EF de 95,5% a -2,3 V vs. Ag/Ag⁺ e densidade de corrente de 39 mAcm⁻² utilizando eletrólito ternário a base de 14 m/m% [Bzmim][BF₄] e 11,7 m/m% acetonitrila e água.

O principal problema do uso de eletrólitos ternários é a dificuldade de separação e também o uso da acetonitrila, que é considerada um solvente problemático conforme princípios da química verde.²⁸ Com isso, misturas de líquidos iônicos com água foram preferencialmente considerados para este trabalho.

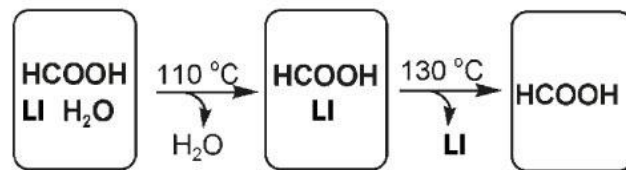
Para líquidos iônicos, é comum a adição de diferentes quantidades de água. Rosen *et al.*²⁰ investigaram as limitações da adição de água a líquidos iônicos e mostraram que adições de até 30 mol por litro de água ao [Emim][BF₄] não influenciam significativamente a quantidade de hidrogênio produzido. Os autores hipotetizam que o íon 1-etil-3-metilimidazólio [Emim]⁺ bloqueia a superfície electrocatalítica, impedindo a redução da água à H₂. Portanto, os prótons disponíveis no eletrólito são usados exclusivamente para ERCO₂. Porém, quando mais de 30 mol por litro de água são adicionados ao líquido iônico, este satura o sistema e a reação de evolução de hidrogênio é promovida, como visto na figura 6.¹⁴

Figura 6: Perfil da energia livre durante redução eletroquímica de CO₂ em eletrólito à base de [Emim][BF₄].



Os produtos da eletrólise podem ser separados por destilação, conforme descrito por Zhang *et al.*,²⁹ figura 7. O eletrólito contendo LI, água e ácido fórmico é aquecido a 110°C para evaporar a água rapidamente. Elevando a temperatura para 130°C, o ácido fórmico e o LI são separados com auxílio de fluxo de nitrogênio, saindo ácido fórmico no topo da coluna e LI na base da coluna de destilação. O líquido iônico recuperado pode ser reutilizado no processo.

Figura 7: Processo de separação do ácido fórmico e eletrólito.



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*²⁹

3.3 Processo Industrial de Redução Eletrolítica de CO₂

Jouny. Luc e Jiao,³⁰ utilizaram um eletrolisador alcalino genérico para a redução eletroquímica de CO₂, com base em suas buscas bibliográficas. Tendo em vista a semelhança da utilização de metais não preciosos no ânodo na condição alcalina, que são os melhores eletrolisadores de CO₂. Além disso, o sistema e o equilíbrio da planta para redução eletroquímica de CO₂ são semelhantes. Alguns detalhes a considerar seriam a exigência de alimentação direta de CO₂ e a necessidade de uma torre de destilação para separar o FA do eletrólito, figura 8.

Figura 8: Diagrama de processo para redução eletroquímica de CO₂.

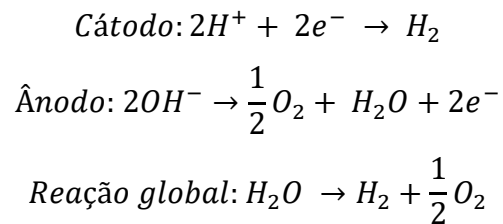


Fonte: Adaptado de Jouny. Luc e Jiao.³⁰

A célula eletrolítica alcalina (AEC do inglês, *alkaline electrolyzer cell*) opera em baixas temperaturas (normalmente abaixo de 80°C). O ânodo e cátodo são imersos em um meio alcalino, sendo comumente usado uma solução de hidróxido de potássio.³¹

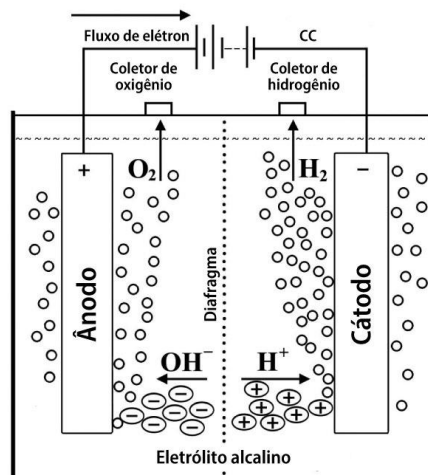
Geralmente uma célula alcalina é utilizada para a eletrólise da água. Sendo assim, o esquema de geração de H₂ com uma célula alcalina é apresentada na figura 9. O sistema contém o cátodo e o ânodo imersos em um eletrólito condutor e conectados à uma fonte de energia que aplica corrente contínua (CC). O fluxo de elétrons vai para o cátodo, onde são consumidos pelo hidrogênio em forma de próton para formar átomos de hidrogênio. Os íons hidroxila do eletrólito se movem para o ânodo, para isso, um diafragma é utilizado para separar os dois compartimentos.³² A reação de hidrólise da água é demonstrada no esquema 2:

Esquema 2: Reação de hidrólise da água.



Fonte: Adaptado de Zeng e Zhang.³²

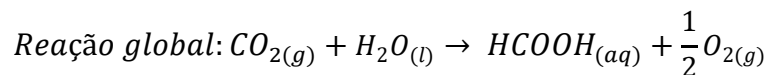
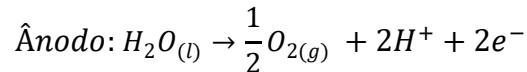
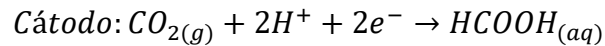
Figura 9: Esquema básico da eletrólise da água em uma célula alcalina



Fonte: Adaptado de Santos, Sequeira e Figueiredo.³

Para a redução eletroquímica de CO_2 à ácido fórmico, as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo³⁰ são representadas no esquema 3:

Esquema 3: Redução eletroquímica de CO_2 à ácido fórmico.



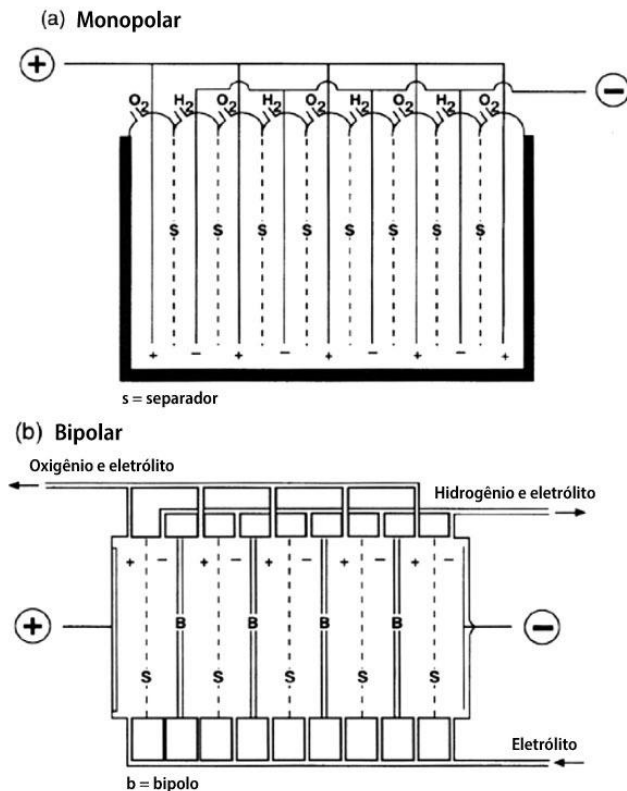
Fonte: Adaptado de Jouny. Luc e Jiao.³⁰

Existem duas configurações de célula utilizadas na indústria, as de arranjo monopolar e de arranjo bipolar. Porém as células alcalinas com configuração bipolar são comumente adotadas na indústria,³³ pois as células monopolares apresentam maiores dimensões e peso,³⁴ isso porque cada célula requer altas amperagens e baixas voltagens, devido ao número de células conectadas em paralelo, elevando os custos (por efeito dos retificadores, barras condutoras caras e elevado volume).³³

No arranjo monopolar, figura 10 (a), eletrodos alternados são conectados diretamente aos terminais opostos da fonte de alimentação, respectivamente, dando um número de células individuais em paralelo umas com as outras. A tensão total aplicada a toda a célula de eletrólise é essencialmente a mesma que a aplicada aos pares individuais dos eletrodos na célula.²⁹

Na configuração bipolar, figura 10 (b), as células estão conectadas em série e cada célula tem seu próprio eletrólito. Os arranjos bipolares, também conhecidos como filtro prensa, no qual são conectados de forma alternada os eletrodos e diafragmas. Cada lado do eletrodo tem polaridade diferente, de modo que, uma face serve de ânodo em uma célula e a outra serve como cátodo à célula adjacente. Todos os eletrodos estão isolados eletricamente de seus vizinhos em um par sucessivo. Juntamente com um diafragma de separação, formam uma célula. A tensão global é o produto do número de células pela tensão de cada célula, isto implica maior tensão global e menor amperagem.³³

Figura 10: Configuração (a) monopolar e (b) bipolar de células alcalinas.



Fonte: Adaptado de Milewski, Guandalini e Campanari.³⁵

Os potenciais de operação da célula como a tensão total fornecida pela fonte de alimentação são bastante diferentes para essas duas configurações básicas; o valor típico é normalmente 2,2 V para a configuração monopolar e $2,2(n-1)$ V para a configuração bipolar (onde n é o número de eletrodos) para processos industriais.²⁹

As configurações de células também incluem as lacunas entre os eletrodos. A lacuna entre os eletrodos é a distância que os íons têm que percorrer no eletrólito. Uma lacuna menor tem a vantagem de menos resistência para transporte iônico. No entanto, se a lacuna for muito pequena, isso geraria faíscas elétricas, representando um risco de explosão.²⁹

4. METODOLOGIA

Devido à pandemia de COVID-19, não foi possível realizar experimentos no laboratório de pesquisa. Por isso, decidiu-se que a análise tecno-econômica iria se

basear em dados da literatura. Portanto, foram realizadas buscas em bases de dados de artigos científicos indexados no *Science Citation Index*. Foram buscados artigos tanto para sistemas utilizando eletrólitos convencionais, basicamente constituídos de soluções aquosas de bicarbonatos, e para sistemas usando líquidos iônicos como eletrólito.

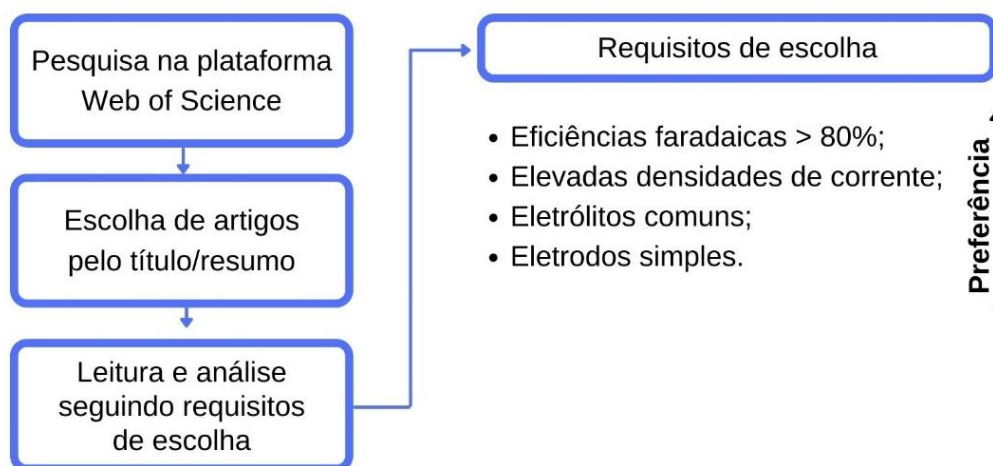
4.1 Revisão Bibliográfica

Primeiramente foi feita uma revisão bibliográfica geral na plataforma Web of Science® da Clarivate para verificar qual produto da eletrorredução seria mais viável economicamente.

O termo de busca foi “*electrochemical reduction of co2*”. A pesquisa foi refinada para artigos de revisão e, a partir da análise dos artigos, chegou-se a conclusão de que o ácido fórmico é um produto com potencial de ser produzido devido ao elevado valor econômico gerado por mol de elétrons consumidos.⁴ Com o produto selecionado, as pesquisas começaram a ser feitas para sistemas eletroquímicos que buscavam elevada seletividade para este composto.

Todas as buscas na Web of Science® seguiram um procedimento padrão de escolha, tanto para sistemas com eletrólitos à base de sais inorgânicos, quanto para aqueles à base de líquidos iônicos, como demonstrado na figura 11.

Figura 11: Esquema para seleção do referencial bibliográfico.



Fonte: Elaboração própria.

A busca de eletrólitos a base de sais inorgânicos simples na Web of Science® foi realizada utilizando os termos “*electroreduction of co2 AND formate*”. A busca de sistemas eletroquímicos que empregam líquidos iônicos como eletrólito foi realizada utilizando os termos “ *electrochemical reduction of co2 AND ionic liquid*”.

4.2 Metodologia para Análise Tecno-econômica

Diante da extensa revisão bibliográfica, o método tecno-econômico elaborado por Jouny. Luc e Jiao,³⁰ se mostrou promissor pela aceitação na comunidade acadêmica. O trabalho foi citado, desde sua publicação em 2018, por pelo menos 389 artigos. Não obstante, apesar dos autores terem proposto a grande maioria das situações de custos envolvidos no processo, a metodologia não considerou a quantidade de eletrólito necessária para que o processo em fluxo contínuo em estado estacionário e, por consequência, o seu custo de instalação. O único parâmetro relativo ao custo do eletrólito estava embutido no custo de manutenção anual de 2,5% sobre o valor de capital do eletrolisador instalado. Os 2,5% não correspondiam somente ao valor do eletrólito, mas também ao valor de substituição dos eletrodos do sistema. Para isso, no estudo dos sistemas com eletrólitos à base de líquidos iônicos, o custo do eletrólito a base de LI foi adicionado ao custo de capital de instalação do eletrolisador. Para tanto, foi necessário estimar um valor de eletrólito para o sistema a base de bicarbonato. Para que isso fosse possível, o volume total do eletrólito foi estimado em 50 m³, pois seria o inventário de 2 dias de água³⁰ reposta no processo para produzir 100 ton de ácido fórmico por dia:

$$V_{\text{eletrólito inicial}} = \frac{6244 \text{ gal}}{\text{dia}} * \frac{3,785 \text{ L}}{\text{gal}} * \frac{\text{m}^3}{1000 \text{ L}} = 23,5 \text{ m}^3 * 2 \text{ dias} = 47 \text{ m}^3 \sim 50 \text{ m}^3$$

O preço do eletrólito à base de líquidos iônicos foi calculado da seguinte forma:

Sendo o preço do [Emim][BF₄]: 50 \$/kg³⁶; d [Emim][BF₄]: 1,294 kg/L³⁷; V eletrólito inicial: 50 m³.

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow V = \frac{50\$}{kg} * \frac{1,294 kg}{L} = \frac{64,7 \$}{L}$$

Sendo que 92% do eletrólito é [Emim][BF₄]::

$$\text{Preço LI para sistema} = \left(\frac{64,7 \$}{L} * \frac{1000 L}{m^3} * 50 m^3 \right) * 0,92 = \$ 2.976.200,00$$

Sendo que 8% do eletrólito é água:

$$\text{Preço da água} = \frac{0,0054 \$^{30}}{gal} * \frac{gal}{3,7854 L} = 0,00142653 \$/L$$

$$\text{Preço da água para sistema} = \left(\frac{0,00142653 \$}{L} * \frac{1000 L}{m^3} * 50 m^3 \right) * 0,08 = \$ 5,71$$

Preço total do eletrólito à base de LI = \$ 2976200,00 + \$ 5,71 = \$ 2.976.205,71

O preço do eletrólito à base de sais inorgânicos foi calculado da seguinte forma:

Densidade KHCO_{3(aq)} 0,5 mol/L = 1,031 kg/L³⁸

$$[KHCO_3] = \frac{0,5 mol}{L} * \frac{100,115 g}{mol} * \frac{kg}{1000 g} = 0,0501 \frac{kg}{L \text{ solução}}$$

$$[H_2O \text{ na solução}] = \frac{1,031 kg}{L} - \frac{0,0501 kg}{L} = 0,981 \frac{kg}{L}$$

Sendo preço de KHCO₃ = 1,2 \$/kg³⁹

$$\frac{\$ \text{ solução}}{L} = \left(\frac{0,0501 \text{ kg}}{L} * \frac{1,2 \$}{\text{kg}} \right) + \left(\frac{0,981 \text{ kg}}{L \text{ de solução}} * \frac{0,00142653 \$}{L} \right) = 0,0615 \frac{\$}{L}$$

$$\frac{\$ \text{ solução eletrólitos}}{\text{sais inorgânicos}} = \frac{0,0615 \$}{L} * \frac{1000 L}{m^3} * 50 m^3 = \$ 3.070,00$$

O valor de 50 m³ de eletrólito inorgânico foram diminuídos das despesas de capital do eletrolisador calculados pelo modelo de Jouny. Luc e Jiao,³⁰ e o preço do eletrólito com LIs foi adicionado às despesas de capital relacionados ao custo do eletrolisador.

$$\text{Custo do eletrolisador} = \left(\text{Área do eletrolisador} * \text{Custo de instalação} \right) - \frac{\text{Preço eletrólito } KHC O_3}{\text{com LI}} + \frac{\text{Preço eletrólito com LI}}{\text{com LI}}$$

As despesas operacionais também foram estimadas, considerando o número de trocas anuais do eletrólito. Dado que o modelo inicial considera que o custo de manutenção do eletrolisador é de 2,5% para os eletrodos e o eletrólito, calculamos o custo de troca do eletrólito como:

Custo de manutenção

$$= \frac{\text{Custo do Eletrolisador} * 0,025 - \frac{\text{Preço eletrólito } KHC O_3}{\text{com LI}} + \frac{\text{Preço eletrólito com LI}}{\text{com LI}} * \frac{\text{n}^\circ \text{ de trocas por ano}}{350 \text{ dias operacionais}}}{\text{com LI}}$$

Enquanto isso, para estudo do sistema, com eletrólitos à base de sais inorgânicos, no cálculo do custo da manutenção, o custo da solução de eletrólito inorgânico foi desconsiderado e o preço da mesma solução foi considerada sendo multiplicada pelo fator de correção do número de trocas de eletrólito por ano, como visto na equação abaixo:

Custo de manutenção

$$= \frac{\text{Custo do Eletrolisador} * 0,025 - \frac{\text{Preço eletrólito } KHCO_3}{KHCO_3} + \frac{\text{Preço eletrólito } KHCO_3}{KHCO_3} * \frac{n^\circ \text{ de trocas}}{\text{por ano}}}{350 \text{ dias operacionais}}$$

Ao sair do sistema, o eletrólito a base de bicarbonato tem um pH em torno de 5.²⁰ Neste pH as espécies de ácido fórmico estão majoritariamente na forma de íons formato. Portanto, é necessário baixar o pH até 2-3 para que o ácido fórmico seja o componente majoritário da mistura. Ao acidificar a solução, o bicarbonato irá formar ácido fórmico, fazendo com que haja liberação de CO₂ e a necessidade de trocas consecutivas do eletrólito ao longo do dia. Só assim é possível dar andamento à destilação do produto do eletrólito. Para investigar a contribuição do fator de degradação do íon bicarbonato no número de trocas de eletrólito, alguns cálculos foram conduzidos:

$$i = \frac{q}{t} \rightarrow q = i * t$$

$$n_{HCOOH} = \frac{q}{F * ne^{-}_{HCOOH}}$$

$$q = n_{HCOOH} * F * ne^{-}_{HCOOH} = i * t$$

$$n_{HCOOH} = \frac{i * t}{F * ne^{-}_{HCOOH}}$$

Como o sistema está no estado estacionário ele considera que o ácido fórmico saia sempre na mesma concentração

$$[HCOOH] = \frac{n_{HCOOH}}{V}$$

$$Q_v = \frac{V [l]}{t [min]} \rightarrow V = Q_v * t$$

$$[HCOOH] = \frac{i * t}{F * ne^{-}_{HCOOH}} * \frac{1}{Q_v * t} = \frac{i}{F * ne^{-}_{HCOOH} * Q_v}$$

Sendo:

$i = 4852687 \text{ A} \rightarrow$ corrente necessária no sistema para formar 100 ton de ácido fórmico (nas condições do artigo 15).

$Q_v = 569 \text{ L/min} \rightarrow$ Vazão do eletrólito para produzir 100 ton de ácido fórmico (nas condições do artigo 15).

$$[HCOOH] = \frac{4852687 \text{ A}}{95485 * 2} * \frac{\text{min}}{569 \text{ L}} * \frac{60 \text{ s}}{\text{min}} = 2,65 \text{ mol/L}$$

Sendo a produção de ácido fórmico de 100000 kg/dia:

$$n_{HCOOH} = \frac{m}{MM} = \frac{100000.10^3}{46,025} = 2172732,211 \text{ mol}$$

$$[HCOOH] = \frac{n}{V} \rightarrow V = \frac{2172732,211 \text{ mol}}{2,65 \text{ mol/L}} = 819000,819 \text{ L} = 819 \text{ m}^3 \text{ por dia}$$

Número de trocas do eletrólito com íons bicarbonato por dia:

$$n^{\circ} \text{ trocas} = \frac{V}{V_{\text{tot eletrólito}}} = \frac{819 \text{ m}^3}{50 \text{ m}^3} = 16,38 = \sim 16 \text{ x por dia}$$

A referência de Jouny. Luc e Jiao³⁰ considera que a planta estará funcionando 350 dias por ano.

$$n^{\circ} \text{ trocas anuais} = 16,38 * 350 = 5733 \text{ x por ano}$$

A análise tecno-econômica dos sistemas não considerou os custos envolvidos na etapa de acidificação do formato.

5. RESULTADOS, DISCUSSÃO E ANÁLISE DE CUSTOS

A avaliação inicial da viabilidade tecno-econômica dos processos de redução eletroquímica de CO₂ para obtenção de ácido fórmico diante dois cenários diferentes: i) com uso de eletrólitos à base de sais inorgânicos e ii) aplicação dos eletrólitos à base de LIs. Os custos de instalação e operacionais foram estimados a partir de dados da literatura. Para isso, buscas à artigos científicos publicados acerca dos cenários assumidos anteriormente foram essenciais.

Na revisão bibliográfica das anterioridades de sistemas com Líquidos Iônicos foram encontrados 326 artigos, em 26/06/20. Destes somente 43 descreveram a formação de ácido fórmico/formato. Foram selecionados somente artigos que descrevessem a eficiência faradaica de ~80% de ácido fórmico e eletrodos simples, formados somente por um metal ou um óxido simples. Dentre eles, somente 7 apresentaram características interessantes para o trabalho, conforme tabela 1. Para seleção do artigo base na análise tecno-econômica, o estudo de ZHU *et al.*¹⁵, com eletrodo de cobre dendrítico poroso, se mostrou interessante pelo uso de eletrólito aquoso composto por 92% v/v o sal imidazólio [Emim][BF₄] e 8% v/v de água, apresentando seletividade relativamente boa de 83% de formato a -1,55 V vs. Fc/Fc⁺ com sobrepotencial de 0,35V e densidade de corrente de 6,85 mA.cm⁻².

Tabela 1: Sistemas com eletrólitos à base de LIs selecionados na revisão bibliográfica.

Líquidos iônicos como eletrólito						
Eletrodo	Potencial (V)	Eletrodo Referência	Eletrólito	EF de FA (%)	j* (mAcm ⁻²)	Referência
Cu**	-1.55 V	vs. Fc/Fc ⁺	[Emim][BF ₄]/H ₂ O (92:8)%v/v	83	6,85	23
Bi	-1,8	vs. SCE	CH ₃ CN/H ₂ O(95:5)% v/v 0,25mM [DBU-H][PF ₆]	75	45	40
Pb	-2.25 V	vs. Ag/Ag ⁺	[Bzmim][BF ₄]12,8% m/m H ₂ O 9,9% m/m e CH ₃ CN	92,7	30,5	25
Pb	-2,3	vs. Ag/Ag ⁺	[Bmim][PF ₆]30% m/m /CH ₃ CN/H ₂ O 5% m/m	91,6	37,6	26
PbO ₂	-2,3	vs. Ag/Ag ⁺	[Bzmim][BF ₄]14,7% m/m -CH ₃ CN-H ₂ O 11,7% m/m	95,5	39	27
Pb/Sn	-1,95	vs. Ag/AgCl	[Emim][OTf]:CH ₃ CN:H ₂ O (81:14:5)% mol	91 ± 3	7,7 ± 0,2	41
Sn	-2,3	vs. Ag/Ag ⁺	[Bmim][PF ₆] 30% m/m	92	32,1	26

			/CH ₃ CN-H ₂ O 5% m/m			
--	--	--	---	--	--	--

*densidade de corrente **dentritico poroso

Fonte: Elaboração própria.

Um fator de peso para a escolha do artigo mencionado acima foi o uso de somente um solvente para o eletrólito, a água. Outros autores citam a utilização de acetonitrila^{25,26,27,40,41}, que é considerada problemática segundo fundamentos da química verde.²⁸

Por sua vez, a busca na Web of Science® por sistemas utilizando eletrólitos convencionais (por exemplos aquosos) foi realizada utilizando os termos “electroreduction of co2 AND formate” e retornou 759 resultados. Destes, somente 183 artigos foram pré-selecionados.

Sendo assim, foram elegidos 14 sistemas com seletividade acima de 90% para formiato, que utilizam íons bicarbonato no eletrólito, conforme tabela 2:

Tabela 2: Sistemas com sais inorgânicos selecionados na revisão bibliográfica.

Eletrólitos com sais inorgânicos					
Eletrodo	Potencial (V) vs. RHE	Eletrólito	EF de FA (%)	j* (mAcm ⁻²)	Referência
Bi**/Cu	-1,26	0,5 M KHCO ₃	~100%	68,5	15
In	-1,2	0,1 M KHCO ₃	90%	67,5	42
Sn/Au	-0,75	0,1 M KHCO ₃	93.3%	55	43
Bi/Cu	-0,84	0,1M KHCO ₃	90,40%	30	44
Zn/In	-1,2	0,5 M KHCO ₃	95%	22	45
Sn****	-1,28	0,1 M NaHCO ₃	90%	23	46
Bi**	-0,82	0.5 M KHCO ₃	98%	18,8	47
Cu/Sn	-0,93	0,5 M KHCO ₃	100%	16,52	48
SnSe2	-0,8	0,1 M KHCO ₃	91 ± 4%	15	49
Bi***	-1,13	0.5 M NaHCO ₃	96,40%	15,2	50
Sn	-0,76	0,1 M KHCO ₃	91%	15	51
In/Sn	-1,2	0,1 M KHCO ₃	92%	15	52
SnO2	-1,1	0,5 M NaHCO ₃	90%	12,5	53
Bi/C	-0,72	KHCO3 sat.	100%	10	54

*densidade de corrente **dentritos ***nanodentritos ****nanoporoso

Fonte: Elaboração própria.

Com uso de eletrodos à base de Bi dendríticos suportados em Cu, o estudo de ZHU *et al*,¹⁵ obteve eficiências faradaicas perto de 100% a – 1,26 V vs. RHE, com densidade de corrente relativamente boa de 68,5 mAcm⁻², comparada às outras referências, por isso, ele foi o selecionado para ser modelo base na análise tecnô-econômica.

5.1 Análise de Custos

Com a revisão bibliográfica escolhemos os parâmetros base para efetuar a comparação entre os eletrólitos a base de líquidos iônicos e de sais inorgânicos. Os parâmetros extraídos dos artigos foram: o eletrólito, a densidade de corrente, a seletividade e o sobrepotencial. Os parâmetros de volume total de eletrólito, n° de trocas de eletrólito foram determinados a partir de cálculos conforme descrito na metodologia seção 4.2. O preço do LI e do bicarbonato de potássio foram obtidos de sites de internet,^{36,39} que disponibilizam a oferta destes compostos em larga escala. Esses parâmetros são apresentados na tabela 3. Os demais custos utilizados foram os mesmos descritos na metodologia de Jouny. Luc e Jiao.³⁰

Tabela 3: Parâmetros base utilizados na análise de custos.

Parâmetros base	Eletrólitos à base de	
	Líquidos iônicos	Sais inorgânicos
Eletrólito	92% EmimBF ₄ e 8% água	0,5 mol/L KHCO ₃
Densidade de corrente (A/cm ²)	0,00685	0,0685
Seletividade (%)	83	100
Preço eletrólito (\$/kg)	50	1,2
Trocas eletrólito (n°/ano)	1	5733
Sobrepotencial (V)	0,35	0,65
Volume total do eletrólito (m ³)	50	50

Fonte: Elaboração própria.

Após inserirmos na tabela de cálculo de custos, chegamos aos seguintes valores de custos capitais (CAPEX), custos operacionais (OPEX) e resultados financeiros, tabela 4. Os valores foram obtidos na planilha de custos do método de Jouny. Luc e Jiao³⁰ após as alterações realizadas (descrito na metodologia seção

4.2). São descritos os resultados obtidos para ambos os sistemas, baseados em líquidos iônicos e eletrólitos inorgânicos simples.

Tabela 4: Valores para análise de custos

Valores	Eletrólitos à base de	
	Líquidos iônicos	Sais inorgânicos
Custos capitais (\$)	133.713.371,00	14.669.013,00
Custos operacionais (\$)	46.222,00	82.541,00
Faturamento (\$/dia)	73.500,00	73.500,00
Lucro (\$/ano)	9.547.157,00	-2.871.707,00
<i>Paybacktime</i> (ano)	14,01	-5,11

Fonte: Elaboração própria.

O Opex é muito alto devido ao elevado número de trocas de eletrólito e o sistema operaria em prejuízo de USD 2.871.707,00 e, conseqüentemente, com um *paybacktime* “negativo”. Já para o sistema à base de líquido iônico, o lucro anual e o *paybacktime*, 14,01 anos, ainda não são tão bons quanto esperado. Porém, há previsão de lucro.

5.2 Previsões de casos

Na seção anterior, ficou claro que a utilização de líquidos iônicos como eletrólito é possível. O custo de produção do ácido fórmico permite a obtenção de lucro. Entretanto, as elevadas despesas de capital para instalar o eletrolisador aumentam consideravelmente o tempo de retorno de investimento. Considerando os dados do sistema apresentado acima, a tabela 5 e figura 12 estão propondo o caso otimista, regular e pessimista para cada parâmetro sensível, com base no resultado do *paybacktime* do eletrolisador a fim de explicitar o quanto cada cenário contribui para o resultado final.

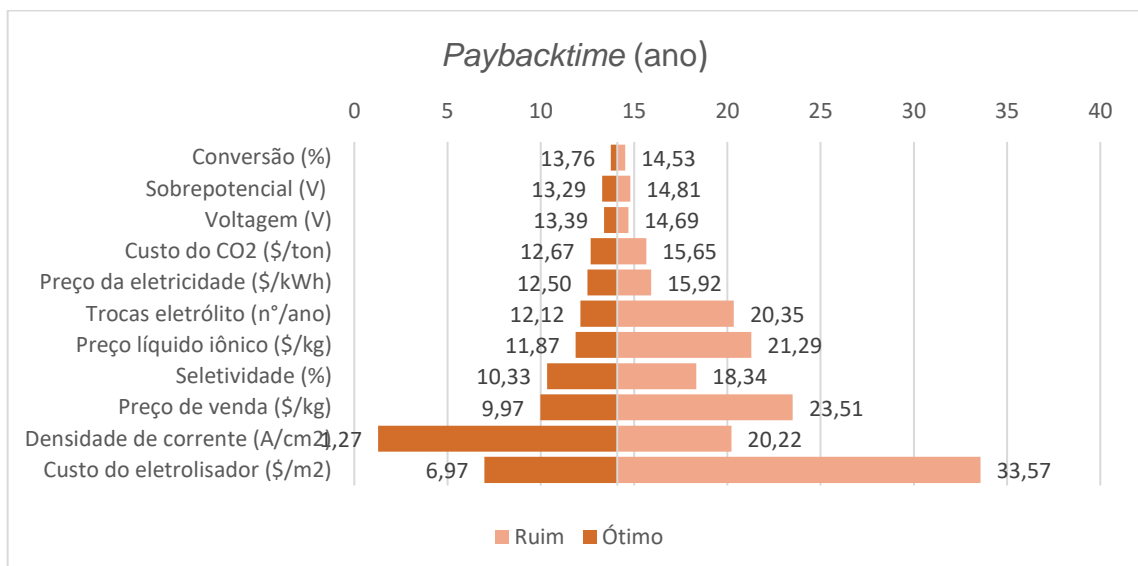
Tabela 5: Caso otimista, regular e pessimista de cada parâmetro do sistema.

Parâmetros sensíveis	Valores referência		
	Ótimo	Base	Ruim
Custo do eletrolisador (\$/m ²)	460	920	1840
Densidade de corrente (A/cm ²)	500	6,85	5

Preço de venda (\$/kg)	+15%	0,735	-15%
Seletividade (%)	100	83	70
Preço líquido iônico (\$)	25	50	100
Trocas eletrólito (nº/ano)	0,5	1	2
Preço da eletricidade (\$/kWh)	0,02	0,03	0,04
Custo do CO ₂ (\$/ton)	10	40	70
Voltagem (V)	1,93	2,23	2,53
Conversão (%)	70	50	30
Sobrepotencial (V)	0	0,35	0,7

Fonte: Elaboração própria.

Figura 12: Mudança no *paybacktime* para vários parâmetros sensitivos.



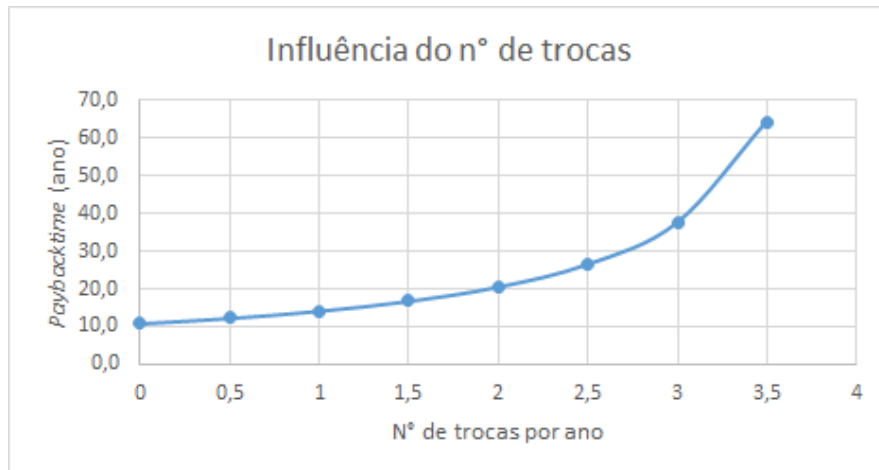
Fonte: Elaboração própria.

Logo abaixo, é feita de forma minuciosa uma análise dos parâmetros que apresentaram maior variação no tempo de retorno do investimento. O custo do eletrolisador não foi estudado pois a densidade de corrente influencia diretamente no seu dimensionamento. Adicionalmente, o preço de venda do ácido fórmico está fora de questão de análise, pois, sendo uma *commodity*, depende diretamente da oscilação de preço de mercado.

5.2.1 Número de trocas do eletrólito

Considerando o preço base do eletrólito de \$50 por kg e o volume do eletrolisador como 50m³, a variação do *paybacktime* do sistema com o número de trocas é visto no gráfico da figura 13:

Figura 13: Influência do número de trocas do eletrólito com LIs no *paybacktime*.



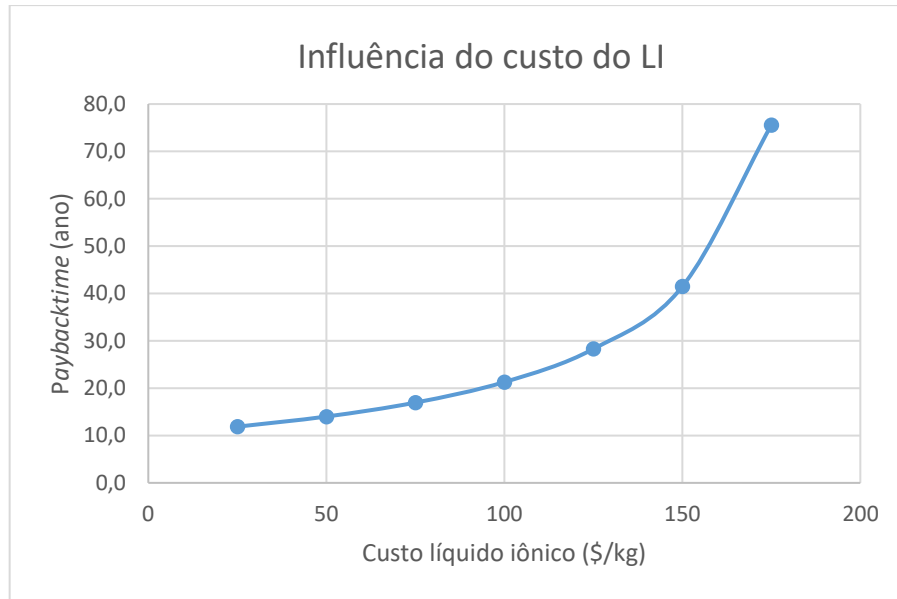
Fonte: Elaboração própria.

É perceptível que a medida que há mais trocas do eletrólito à base de LIs por ano, maior tende a ser o tempo de retorno do investimento, sendo assim, o sistema se torna realmente viável com até uma troca por ano, pois a diferença de 1 troca por ano para 1 troca a cada dois anos é somente de 2 anos no *paybacktime*.

5.2.2 Preço do líquido iônico

Para verificar a influência do preço do LI no *paybacktime*, foi considerado o fator de 1 troca por ano com eletrolisador de capacidade de 50 m³. O resultado pode ser visto no gráfico da figura 14:

Figura 14: Influência do preço do LI no *paybacktime*.



Fonte: Elaboração própria.

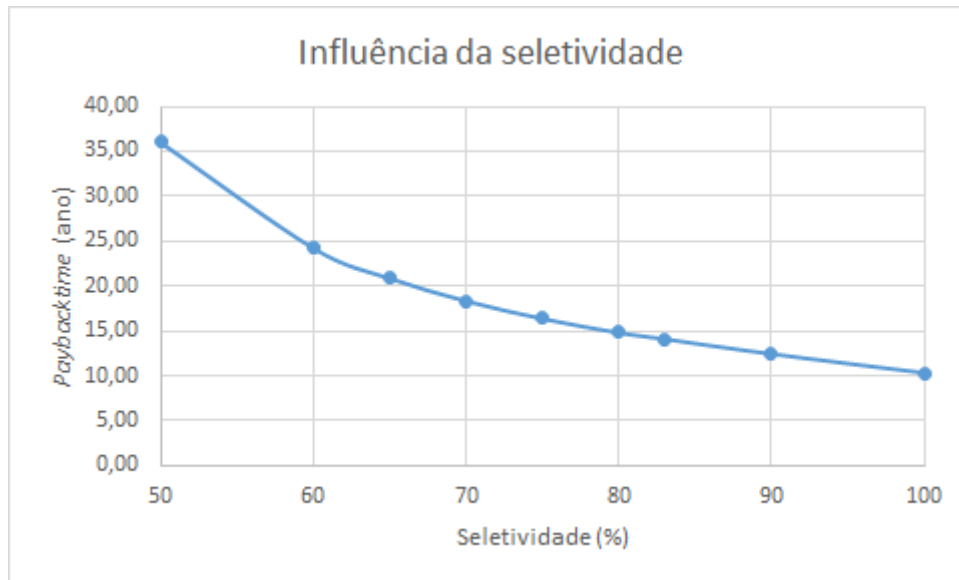
Como esperado, quanto mais caro for o [Emim][BF₄], maior é o tempo de retorno do investimento. O comportamento da curva tende a ser exponencial, ou seja, de fato, não é viável comprar do fornecedor mais caro pois no futuro as consequências serão alastrantes, necessitando despender muito tempo para que o negócio comece a ser realmente lucrativo.

Por necessitar de maior quantidade de LI para utilizar no sistema eletroquímico, é compreensível supor que o preço estimado para o kg de líquido iônico fosse negociado para um valor abaixo do mercado. Sendo assim, o custo negociável foi considerado de \$50 por kg de [Emim][BF₄]

5.2.3 Seletividade de ácido fórmico

Com a finalidade de verificar a influência da seletividade de ácido fórmico para o tempo de retorno do investimento, foi feita uma análise qualitativa, conforme gráfico da figura 15, levando em conta a densidade de corrente de 0,00685 Acm⁻² e o fator de 1 troca de eletrólito por ano com eletrolisador de capacidade de 50 m³.

Figura 15: Influência da densidade de corrente no *paybacktime*.



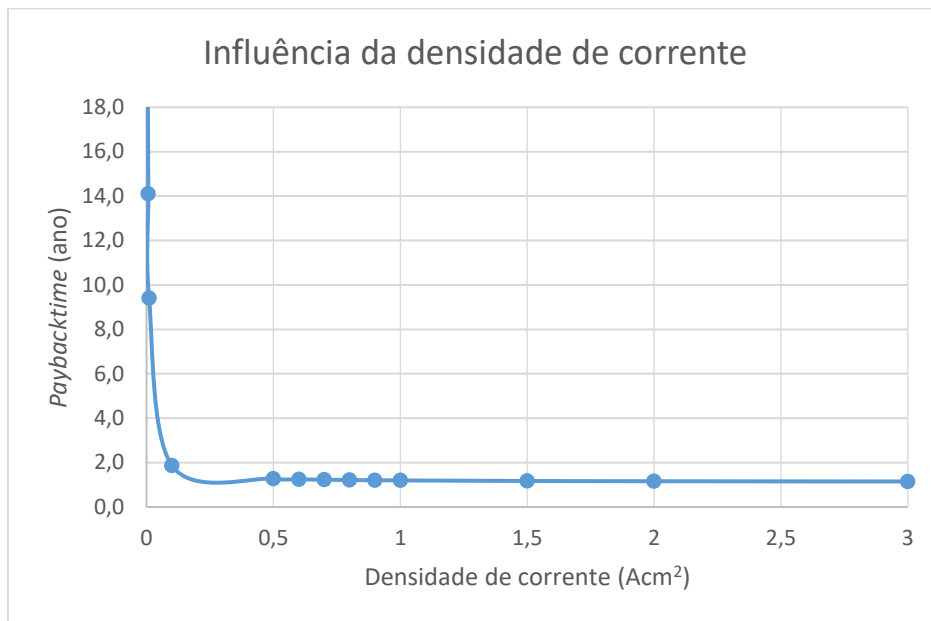
Fonte: Elaboração própria.

É visto que seletividades acima de 70% já apresentam tempos de retorno razoáveis, tendo em vista que quanto maior for a seletividade, menor é o *paybacktime*. Seletividades abaixo de 60% prejudicam a lucratividade do sistema, justificando o método de seleção de estudos na revisão bibliográfica para sistemas eletroquímicos de redução de CO₂.

5.2.4 Densidade de corrente

Diversas densidades de correntes foram atribuídas ao sistema a fim de investigar sua influência no *paybacktime*, conforme gráfico da Figura 16, para isso, o valor retratado na literatura foi remodelado para dar margem ao estudo feito neste trabalho, sendo assim, manipulando suposições.

Figura 16: Influência da densidade de corrente no *paybacktime*.



Fonte: Elaboração própria.

O que pode ser evidenciado neste este gráfico é que o tempo de retorno do investimento é muito menor em densidades de corrente maiores que 0,100 A/cm². Contudo, quando o parâmetro passa de um certo valor, já não existe mais diferença significativa de retorno para o sistema. Não é necessário o sistema passar de 0,5 A.cm⁻² pois toda densidade de corrente a mais poderá prejudicar o sistema.²⁰ Analisando graficamente, a faixa ideal de operação para o eletrolisador alcalino é de 0,1 - 0,5 A.cm⁻², apresentando diferença para o *paybacktime* de somente meio ano entre eles.

Ademais, com o aumento da densidade de corrente, conseqüentemente, a área do eletrolisador diminui, viabilizando ainda mais a construção com base no volume do sistema. Tendo em vista isso, uma indústria pode alocar o eletrolisador em um espaço adequado para que o mesmo não se aproprie, de certa forma, do espaço disponível para possíveis expansões da empresa.

5.3 Eletrólitos à base de sais inorgânicos

Considerando o prejuízo com o custo de 16 trocas de sal, o que equivaleria a \$ 50,3 por dia, ainda precisa levar em conta o valor da mão de obra necessária para ser feita essa troca. Evidenciando que o sistema adotado é inviável em comparação ao uso dos líquidos iônicos na ERCO₂.

Com estudos da revisão bibliográfica, a tabela 6 sugere diferentes sistemas com seus respectivos tempos de retorno de investimento considerando e não considerando a degradação do íon bicarbonato e suas consecutivas trocas.

Tabela 6: Diferentes sistemas com seus respectivos *paybacktimes*

Eletrólitos com sais inorgânicos								
Eletrodo	Potencial (V) vs. RHE	Sobrepotencial (V)	Eletrólito	EF de FA (%)	j*(mAcm ⁻²)	Paybacktime		Referência
						sem degradação KHCO ₃	com degradação KHCO ₃	
Bi**/Cu	-1,26	0,65	0,5 M KHCO ₃	~100%	68,5	1,0	-5,1	15
In	-1,2	0,59	0,1 M KHCO ₃	90%	67,5	1,4	-12,7	42
Sn/Au	-0,75	0,14	0,1 M KHCO ₃	93.3%	55	1,4	-14,9	43
Bi/Cu	-0,84	0,23	0,1M KHCO ₃	90,40%	30	2,3	-25,1	44
Zn/In	-1,2	0,59	0,5 M KHCO ₃	95%	22	2,9	-15,8	45
Sn****	-1,28	0,67	0,1 M NaHCO ₃	90%	23	3,0	-20,7	46
Bi**	-0,82	0,21	0.5 M KHCO ₃	98%	18,8	3,1	-17,4	47
Cu/Sn	-0,93	0,32	0,5 M KHCO ₃	100%	16,52	3,2	-15,5	48
SnSe2	-0,8	0,19	0,1 M KHCO ₃	91 ± 4%	15	3,9	-24,3	49
Bi***	-1,13	0,52	0.5 M NaHCO ₃	96,40%	15,2	3,9	-18,8	50
Sn	-0,76	0,15	0,1 M KHCO ₃	91%	15	4,1	-34,1	51
In/Sn	-1,2	0,59	0,1 M KHCO ₃	92%	15	4,2	-16,6	52
SnO2	-1,1	0,49	0,5 M NaHCO ₃	90%	12,5	5,1	-31,3	53
Bi/C	-0,72	0,11	KHCO3 sat.	100%	10	5,1	-23,2	54

*densidade de corrente **dentritos ***nanodentritos ****nanoporoso

Fonte: Elaboração própria.

O que pode ser notado é que, com o elevado número de trocas de eletrólito em diversos sistemas encontrados na literatura, todos apresentam tempo de retorno negativo, ou seja, prejuízo para sua aplicação na indústria.

6. AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Ao decorrer do trabalho, os custos tanto capitais, quando operacionais foram estipulados com base na metodologia tecno-econômica de Jouny. Luc e Jiao,³⁰. Dois sistemas eletroquímicos foram comparados para avaliar o real custo-benefício de cada um.

O eletrolisador para redução de CO₂ em HCOOH à base de sais inorgânicos foi estimado com custo capital de \$ 14.669.013,00 e custo operacional de \$ 82.541,00 como visto no anexo I.

Já para a eletrorredução de CO₂ em ácido fórmico aplicando eletrolisador à base de LIs, os custos capitais e operacionais foram de \$ 133.713.371,00 e \$ 46.222,00 respectivamente, como visto no anexo II.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a partir de modificações do método tecno-econômico publicado por Jouny. Luc e Jiao,³⁰ foi possível analisar a viabilidade tecno-econômica para a utilização de LIs como eletrólito em aplicações em escala industrial e avaliar o *paybacktime* do investimento para implementação de um eletrolisador para redução eletroquímica de CO₂.

Foi possível identificar que a utilização de LIs é viável e que se pode ter lucro ao produzir ácido fórmico pela redução de CO₂. Entretanto, é necessário otimizar os sistemas descritos na literatura, pois, com as condições base descritas no artigo selecionado, o tempo de retorno do investimento é impeditivo para a implementação de uma planta. O fator que mais impacta no tempo de retorno do investimento é a densidade de corrente. Se a densidade de corrente estiver na faixa de 100 a 500 mA/cm² a produção se torna atrativa financeiramente. O número de trocas do eletrólito por ano é outro fator primordial para a lucratividade do sistema, sendo o ideal a troca de 1 vez a cada dois anos ou, no máximo, 1 vez a cada ano, excedendo este período, o sistema se torna-se pouco viável.

A viabilidade em se utilizar líquidos iônicos é maior ainda se compararmos com sistemas com eletrólitos à base de bicarbonato. Para que o formiato consiga se converter a ácido fórmico e ser destilado, é necessário adicionar ácido. Com isso, o pH do sistema diminui decompondo o íon bicarbonato em CO₂ e água. Desse modo, o número de trocas do eletrólito aumenta significativamente, tornando o sistema inviável.

Conclui-se que devido à decomposição do íon bicarbonato, presente em muitos sistemas eletroquímicos descritos na literatura, o tempo de retorno do investimento é considerado negativo, gerando prejuízo. Com isso, os eletrólitos à base de líquidos iônicos são uma opção viável, com a ressalva de que a densidade de corrente do sistema deve ser elevada e a troca do líquido iônico não passe de 1 vez ao ano.

REFERÊNCIAS

- [1] AGARWAL, Arun S.. **Technology Development for Large Scale Electrochemical Conversion of CO₂ to Useful Products**. Techconnect Briefs. Dublin Usa, p. 805-808. jun. 2011.
- [2] KUHL, Kendra P.; CAVE, Etosha R.; ABRAM, David N.; JARAMILLO, Thomas F.. **New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces**. Energy & Environmental Science, [S.L.], v. 5, n. 5, p. 7050, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2ee21234j>.
- [3] Qiao J, Liu Y, Hong F, Zhang J (2014) **A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels**. Chem Soc Rev 43:631–675
- [4] CHEN, Chi; KOTYK, Juliet F. Khosrowabadi; SHEEHAN, Stafford W.. **Progress toward Commercial Application of Electrochemical Carbon Dioxide Reduction**. Chem, [S.L.], v. 4, n. 11, p. 2571-2586, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.019>.

- [5] IHS MARKIT. **Formic Acid: chemical economics handbook**. Chemical Economics Handbook. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/formic-acid-chemical-economics-handbook.html>. Acesso em: 12 out. 2021.
- [6] PUBCHEM. **Formic acid**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/284>. Acesso em: 12 out. 2021.
- [7] HUAN, Tran Ngoc; SIMON, Philippe; ROUSSE, Gwenaëlle; GÉNOIS, Isabelle; ARTERO, Vincent; FONTECAVE, Marc. **Porous dendritic copper: an electrocatalyst for highly selective CO₂ reduction to formate in water/ionic liquid electrolyte**. Chemical Science, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 742-747, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6sc03194c>.
- [8] HEGNER, Richard; ROSA, Luis F.M.; HARNISCH, Falk. **Electrochemical CO₂ reduction to formate at indium electrodes with high efficiency and selectivity in pH neutral electrolytes**. Applied Catalysis B: Environmental, [S.L.], v. 238, p. 546-556, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.030>.
- [9] REUTEMANN, Werner; KIECZKA, Heinz. **Formic Acid**. **Ullmann'S Encyclopedia Of Industrial Chemistry**, [S.L.], v. 16, p. 13-33, 15 out. 2011. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a12_013.pub2.
- [10] CHEN, Lu; GUO, Si-Xuan; LI, Fengwang; BENTLEY, Cameron; HORNE, Mike; BOND, Alan M.; ZHANG, Jie. **Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal Electrodes in a Distillable Ionic Liquid**. Chemsuschem, [S.L.], v. 9, n. 11, p. 1271-1278, 10 maio 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201600359>.
- [11] HAN, Na; DING, Pan; HE, Le; LI, Youyong; LI, Yanguang. **Promises of Main Group Metal-Based Nanostructured Materials for Electrochemical CO₂ Reduction to Formate**. Advanced Energy Materials, [S.L.], v. 10, n. 11, p. 1902338, 13 dez. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201902338>.
- [12] RAMDIN, Mahinder; MORRISON, Andrew R. T.; GROEN, Mariette de; VAN HAPEREN, Rien; KLER, Robert de; IRTEM, Erdem; LAITINEN, Antero T.; BROEKE, Leo J. P. van Den; BREUGELMANS, Tom; TRUSLER, J. P. Martin. **High-Pressure Electrochemical Reduction of CO₂ to Formic Acid/Formate: effect of pH on the downstream separation process and economics**. Industrial & Engineering

Chemistry Research, [S.L.], v. 58, n. 51, p. 22718-22740, 22 nov. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03970>.

[13] Lobo, V. M. M.; **Portugaliae Electrochimica Acta** 1996,14, 27.

[14] PUPO, Marilia Moura de Salles; KORTLEVER, Ruud. **Electrolyte Effects on the Electrochemical Reduction of CO₂**. Chemphyschem, [S.L.], v. 20, n. 22, p. 2926-2935, 7 nov. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201900680>.

[15] ZHU, Chaoqun; WANG, Qinian; WU, Chao. **Rapid and scalable synthesis of bismuth dendrites on copper mesh as a high-performance cathode for electroreduction of CO₂ to formate**. Journal Of Co₂ Utilization, [S.L.], v. 36, p. 96-104, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.017>.

[16] M. N, MAHMOOD; D.,MASHEDER; C. J, HARTY. **Use of gas-diffusion electrodes for high-rate electrochemical reduction of carbon dioxide. L Reduction at lead, indium- and tin-impregnated electrodes**. Journal Of Applied Electrochemistry, [s. l], v. 17, p. 1159-1170, maio 1987.

[17] WANG, Jigang; ZOU, Jiasui; HU, Xiao; NING, Shunlian; WANG, Xiujun; KANG, Xiongwu; CHEN, Shaowei. **Heterostructured intermetallic CuSn catalysts: high performance towards the electrochemical reduction of co₂ to formate**. Journal Of Materials Chemistry A, [S.L.], v. 7, n. 48, p. 27514-27521, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9ta11140a>.

[18] HEGNER, Richard; ROSA, Luis F.M.; HARNISCH, Falk. **Electrochemical CO₂ reduction to formate at indium electrodes with high efficiency and selectivity in pH neutral electrolytes**. Applied Catalysis B: Environmental, [S.L.], v. 238, p. 546-556, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.030>.

[19] YANG, Hongzhou; KACZUR, Jerry J.; SAJJAD, Syed Dawar; MASEL, Richard I.. **Electrochemical conversion of CO₂ to formic acid utilizing Sustainion™ membranes**. Journal Of Co₂ Utilization, [S.L.], v. 20, p. 208-217, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.04.011>.

[20] ROSEN, Brian A.; ZHU, Wei; KAUL, Gaurav; SALEHI-KHOJIN, Amin; MASEL, Richard I.. **Water Enhancement of CO₂Conversion on Silver in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate**. Journal Of The Electrochemical Society,

[S.L.], v. 160, n. 2, p. 138-141, 21 dez. 2012. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/2.004303jes>.

[21] VEKARIYA, Rohit L.. **A review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations**. Journal Of Molecular Liquids, [S.L.], v. 227, p. 44-60, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123>.

[22] YANG, Dexin; ZHU, Qinggong; HAN, Buxing. **Electroreduction of CO₂ in Ionic Liquid-Based Electrolytes**. The Innovation, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 100016, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.xinn.2020.100016>.

[23] HUAN, Tran Ngoc; SIMON, Philippe; ROUSSE, Gwenaëlle; GÉNOIS, Isabelle; ARTERO, Vincent; FONTECAVE, Marc. **Porous dendritic copper: an electrocatalyst for highly selective CO₂ reduction to formate in water/ionic liquid electrolyte**. Chemical Science, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 742-747, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6sc03194c>.

[24] MIZUNO, Takayuki; OHTA, Kiyohisa; SASAKI, Akira; AKAI, Toru; HIRANO, Masaki; KAWABE, Atsusi. **Effect of Temperature on Electrochemical Reduction of High-Pressure CO₂ with In, Sn, and Pb Electrodes**. Energy Sources, [S.L.], v. 17, n. 5, p. 503-508, set. 1995. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00908319508946098>.

[25] WU, Haoran; SONG, Jinliang; XIE, Chao; HU, Yue; MA, Jun; QIAN, Qingli; HAN, Buxing. **Design of naturally derived lead phytate as an electrocatalyst for highly efficient CO₂ reduction to formic acid**. Green Chemistry, [S.L.], v. 20, n. 20, p. 4602-4606, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8gc02457j>.

[26] ZHU, Qinggong; MA, Jun; KANG, Xinchun; SUN, Xiaofu; LIU, Huizhen; HU, Jiayin; LIU, Zhimin; HAN, Buxing. **Efficient Reduction of CO₂ into Formic Acid on a Lead or Tin Electrode using an Ionic Liquid Catholyte Mixture**. Angewandte Chemie International Edition, [S.L.], v. 55, n. 31, p. 9012-9016, 17 jun. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201601974>.

[27] WU, Haoran; SONG, Jinliang; XIE, Chao; HU, Yue; HAN, Buxing. **Highly efficient electrochemical reduction of CO₂ into formic acid over lead dioxide in an ionic liquid–catholyte mixture**. Green Chemistry, [S.L.], v. 20, n. 8, p. 1765-

1769, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8gc00471d>.

[28] PRAT, Denis; HAYLER, John; WELLS, Andy. **A survey of solvent selection guides**. *Green Chem.*, [S.L.], v. 16, n. 10, p. 4546-4551, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4gc01149j>.

[29] ZHANG, Zhaofu; XIE, Ye; LI, Wenjing; HU, Suqin; SONG, Jinliang; JIANG, Tao; HAN, Buxing. **Hydrogenation of Carbon Dioxide is Promoted by a Task-Specific Ionic Liquid**. *Angewandte Chemie International Edition*, [S.L.], v. 47, n. 6, p. 1127-1129, 25 jan. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200704487>

[30] JOUNY, Matthew; LUC, Wesley; JIAO, Feng. **General Techno-Economic Analysis of CO₂ Electrolysis Systems**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [S.L.], v. 57, n. 6, p. 2165-2177, 5 fev. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03514>.

[31] SANTOS, Diogo M. F.; SEQUEIRA, César A. C.; FIGUEIREDO, José L.. **Hydrogen production by alkaline water electrolysis**. *Química Nova*, [S.L.], v. 36, n. 8, p. 1176-1193, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013000800017>.

[32] ZENG, Kai; ZHANG, Dongke. **Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications**. *Progress In Energy And Combustion Science*, [S.L.], v. 36, n. 3, p. 307-326, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.

[33] SOUSA, Aécio Barbosa. **ESTUDO DE UM ELETROLISADOR BIPOLAR ALCALINO VISANDO A PRODUÇÃO DE H₂**. 2013. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

[34] Millet, P.; Andolfatto, F.; Durand, R.; *Int. J. Hydrogen Energy* 1996, 21, 87.

[35] MILEWSKI, Jaroslaw; GUANDALINI, Giulio; CAMPANARI, Stefano. **Modeling an alkaline electrolysis cell through reduced-order and loss-estimate approaches**. *Journal Of Power Sources*, [S.L.], v. 269, p. 203-211, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.138>.

- [36] ALIBABA. **Ionic liquid CAS 143314-16-3 EMIMBF₄**. Disponível em: https://www.alibaba.com/product-detail/Ionic-liquid-CAS-143314-16-3_1600177698893.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.1cbd6923J0jSbW. Acesso em: 21 out. 2021.
- [37] SIGMA ALDRICH. **1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/00768>. Acesso em: 15 out. 2021.
- [38] THE ENGINEERING TOOL BOX. **Density of aqueous solutions of inorganic potassium salts**. Disponível em: https://www.engineeringtoolbox.com/density-aqueous-solution-inorganic-potassium-salt-concentration-d_1956.html. Acesso em: 14 out. 2021.
- [39] ALIBABA. **Potassium Bicarbonate CAS 298-14-6**. Disponível em: https://www.alibaba.com/product-detail/Food-Grade-Potassium-Bicarbonate-CAS-298_62434120948.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.288f6e19tcOAAT. Acesso em: 21 out. 2021.
- [40] ATIFI, Abderrahman; BOYCE, David W.; DIMEGLIO, John L.; ROSENTHAL, Joel. **Directing the Outcome of CO₂ Reduction at Bismuth Cathodes Using Varied Ionic Liquid Promoters**. *ACS Catalysis*, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 2857-2863, 2 mar. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.7b03433>.
- [41] HAILU, Amanuel; TAMIJANI, Ali Abbaspour; MASON, Sara E.; SHAW, Scott K.. **Efficient Conversion of CO₂ to Formate Using Inexpensive and Easily Prepared Post-Transition Metal Alloy Catalysts**. *Energy & Fuels*, [S.L.], v. 34, n. 3, p. 3467-3476, 28 jan. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03783>.
- [42] LUO, Wen; XIE, Wei; LI, Mo; ZHANG, Jie; ZÜTTEL, Andreas. **3D hierarchical porous indium catalyst for highly efficient electroreduction of CO₂**. *Journal Of Materials Chemistry A*, [S.L.], v. 7, n. 9, p. 4505-4515, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8ta11645h>.
- [43] ZHENG, Xueli; LUNA, Phil de; ARQUER, F. Pelayo García de; ZHANG, Bo; BECKNELL, Nigel; ROSS, Michael B.; LI, Yifan; BANIS, Mohammad Norouzi; LI,

Yuzhang; LIU, Min. **Sulfur-Modulated Tin Sites Enable Highly Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate**. *Joule*, [S.L.], v. 1, n. 4, p. 794-805, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.014>.

[44] ZHANG, Xurui; WANG, Hongqiang; LI, Qingyu; SHENG, Jiawei; YI, Jin; LIU, Yuyu; ZHANG, Jiujun. **Novel Bi, BiSn, Bi₂Sn, Bi₃Sn, and Bi₄Sn Catalysts for Efficient Electroreduction of CO₂ to Formic Acid**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [S.L.], v. 59, n. 15, p. 6806-6814, 19 ago. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03017>.

[45] KWON, Ik Seon; DEBELA, Tekalign Terfa; KWAK, In Hye; SEO, Hee Won; PARK, Kidong; KIM, Doyeon; YOO, Seung Jo; KIM, Jin-Gyu; PARK, Jeunghee; KANG, Hong Seok. **Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid using indium–zinc bimetallic nanocrystals**. *Journal Of Materials Chemistry A*, [S.L.], v. 7, n. 40, p. 22879-22883, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9ta06285h>.

[46] DU, Dongwei; LAN, Rong; HUMPHREYS, John; SENGODAN, Sivaprakash; XIE, Kui; WANG, Huanting; TAO, Shanwen. **Achieving Both High Selectivity and Current Density for CO₂ Reduction to Formate on Nanoporous Tin Foam Electrocatalysts**. *Chemistryselect*, [S.L.], v. 1, n. 8, p. 1711-1715, 1 jun. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/slct.201600451>.

[47] FAN, Mengyang; PRABHUDEV, Sagar; GARBARINO, Sébastien; QIAO, Jinli; BOTTON, Gianluigi A.; HARRINGTON, David A.; TAVARES, Ana C.; GUAY, Daniel. **Uncovering the nature of electroactive sites in nano architected dendritic Bi for highly efficient CO₂ electroreduction to formate**. *Applied Catalysis B: Environmental*, [S.L.], v. 274, p. 119031, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119031>.

[48] HOU, Xiaofan; CAI, Yixiao; ZHANG, Dan; LI, Lv; ZHANG, Xia; ZHU, Zidi; PENG, Luwei; LIU, Yuyu; QIAO, Jinli. **3D core–shell porous-structured Cu@Sn hybrid electrodes with unprecedented selective CO₂-into-formate electroreduction achieving 100%**. *Journal Of Materials Chemistry A*, [S.L.], v. 7, n. 7, p. 3197-3205, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8ta10650a>.

- [49] YANG, Hui; LIU, Haoxuan; LIU, Xijun; ZHAO, Zhe; LUO, Jun. **Electroreduction of carbon dioxide to formate over a thin-layered tin diselenide electrode**. *Catalysis Science & Technology*, [S.L.], v. 8, n. 21, p. 5428-5433, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8cy00912k>.
- [50] ZHONG, Hexiang; QIU, Yanling; ZHANG, Taotao; LI, Xianfeng; ZHANG, Huamin; CHEN, Xiaobo. **Bismuth nanodendrites as a high performance electrocatalyst for selective conversion of CO₂ to formate**. *Journal Of Materials Chemistry A*, [S.L.], v. 4, n. 36, p. 13746-13753, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ta06202d>.
- [51] ZHAO, Chenchen; WANG, Jianlong. **Electrochemical reduction of CO₂ to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts**. *Chemical Engineering Journal*, [S.L.], v. 293, p. 161-170, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.084>.
- [52] LAI, Qiang; YANG, Na; YUAN, Gaoqing. **Highly efficient In–Sn alloy catalysts for electrochemical reduction of CO₂ to formate**. *Electrochemistry Communications*, [S.L.], v. 83, p. 24-27, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2017.08.015>.
- [53] LIU, Guangbo; LI, Zhonghua; SHI, Jianjian; SUN, Kun; JI, Yujin; WANG, Zhiguo; QIU, Yunfeng; LIU, Yuanyue; WANG, Zhijiang; HU, Pingan. **Black reduced porous SnO₂ nanosheets for CO₂ electroreduction with high formate selectivity and low overpotential**. *Applied Catalysis B: Environmental*, [S.L.], v. 260, p. 118134, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118134>.
- [54] KOMATSU, Seiji. **Electrochemical reduction of CO₂ at Sb and Bi electrodes in KHCO₃ solution**. *Denki Kagaku, Tokushima*, v. 3, p. 217-224, out. 1994.

ANEXO I – Dados tecno-econômicos do sistema com eletrólitos à base de sais inorgânicos.

Economic Analysis of a CO₂ Electrolyzer System

Product production:	100000	kg/day
Product:	Formic acid	
Product Selling Price:	0,735	\$/kg
Product State:	Liq	
Operating time	350	days/year
Lifetime	20	years
Electricity Price	0,03	\$/kWh
Electrolyzer Assumptions:		
Current Density:	0,0685	A/cm ²
Cathodic Overpotential	0,65	V
Cell Voltage:	2,530	V
Product Selectivity:	100	%
Conversion:	50	%
Electrolyzer Balance:		
# electrons per mole prod.	2,0	
Current Needed:	4852687	A
Electrolyzer area:	7084	m ²
Power Needed:	12,3	MW
CO ₂ needed:	95600	kg/day
CO ₂ inlet flow rate:	7967	kg/hr
CO ₂ outlet flow rate:	3983	kg/hr
	2012	m ³ /hr
Gas product flow rate:	0,0	m ³ /hr
Liquid product flow rate:	3,4	m ³ /hr
	56,9	l/min
Electrolyte flow rate:	569	l/min
Hydrogen flow rate:	0,0	m ³ /hr
	0	m ³ /hr
Process Water flow:	5166	gal/day
Total gas flow	2012	m ³ /hr

Capital Costs:		
Electrolyzer:	6,52E+06	\$
Balance of Plant	3508147	\$
Distillation:	4645736	\$
PSA:	0	\$
Total:	14669013	\$
Operating Costs:		
Electrolyzer Electricity:	8840	\$/day
Maintenance:	50792	\$/day
Distillation:	18221	\$/day
PSA:	0	\$/day
CO ₂ Purchase	3824	\$/day
Water	28	\$/day
Total:	81705	\$/day
Product Income:	73500	\$/day
Costo/kg	0,8170	\$/kg
Yearly Profit:	-2871707	\$/yr
Payback Time:	-5,11	yr

Parameter	Base Case	Optimistic Case
Production Rate (ton/ds)	100	100
Lifetime (years)	20	20
Operating time (days/year)	350	350
Electricity Price (\$/kWh)	0,05	0,03
Current Density (mA/cm)	200	300
Cell Voltage (V):	2,3	2
Product Selectivity (%):	90	90
Conversion (%):	50	50
CO ₂ Price (\$/ton):	70	40
Interest Rate (%):	10	10
Electrolyzer Cost (\$/m ²)	1840	920

Fonte: Modificado de Jouny, Luc e Jiao³⁰.

ANEXO II – Dados tecno-econômicos do sistema com eletrólitos à base de LIs.

Economic Analysis of a CO₂ Electrolyzer System

Product production:	100000	kg/day
Product:	Formic acid	
Product Selling Price:	0,735	\$/kg
Product State:	Liq	
Operating time	350	days/year
Lifetime	20	years
Electricity Price	0,03	\$/kWh
Electrolyzer Assumptions:		
Current Density:	0,00685	A/cm ²
Cathodic Overpotential	0,35	V
Cell Voltage:	2,230	V
Product Selectivity:	83	%
Conversion:	50	%
Electrolyzer Balance:		
# electrons per mole prod.	2,0	
Current Needed:	5846611	A
Electrolyzer area:	85352	m ²
Power Needed:	13,0	MW
CO ₂ needed:	95600	kg/day
CO ₂ inlet flow rate:	7967	kg/hr
CO ₂ outlet flow rate:	3983	kg/hr
	2012	m ³ /hr
Gas product flow rate:	0,0	m ³ /hr
Liquid product flow rate:	3,4	m ³ /hr
	56,9	l/min
Electrolyte flow rate:	569	l/min
Hydrogen flow rate:	5,2	mol/s
	445	m ³ /hr
Process Water flow:	6224	gal/day
Total gas flow	2456	m ³ /hr

Capital Costs:		
Electrolyzer:	8,15E+07	\$
Balance of Plant	43867751	\$
Distillation:	4645736	\$
PSA:	3731204	\$
Total:	133713371	\$
Operating Costs:		
Electrolyzer Electricity:	9387	\$/day
Maintenance:	14314	\$/day
Distillation:	18221	\$/day
PSA:	442	\$/day
CO ₂ Purchase	3824	\$/day
Water	34	\$/day
Total:	46222	\$/day
Product Income:		
	73500	\$/day
Custo/kg	0,4622	\$/kg
Yearly Profit:	9547157	\$/yr
Payback Time:	14,01	yr

Parameter	Base Case	Optimistic Case
Production Rate (ton/ds)	100	100
Lifetime (years)	20	20
Operating time (days/ye)	350	350
Electricity Price (\$/kWh)	0,05	0,03
Current Density (mA/cm)	200	300
Cell Voltage (V):	2,3	2
Product Selectivity (%):	90	90
Conversion (%):	50	50
CO ₂ Price (\$/ton):	70	40
Interest Rate (%):	10	10
Electrolyzer Cost (\$/m ²)	1840	920

Fonte: Modificado de Jouny, Luc e Jiao³⁰.