RICARDO SGARBI DE MORAES

**Investigação da Eletrocatalise de Interconversão do Par Dióxido de Carbono / Íons
Formato para Aplicação em Ciclos de Estocagem de Hidrogênio**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos para obtenção do título de mestre em
ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, que em ordem cronológica são: meus pais, José Luiz e Neusa, meus irmãos, Rodrigo, Fábio e Fernando, minha mulher, Anne, e minha filha, Lara. Muito obrigado ao apoio, companheirismo e alegria em cada momento.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são a todos professores, funcionários e alunos que colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho direta ou indiretamente, através de discussões científicas, momentos de descontração e incentivos.

Ao professor Dr. Fabio Henrique Barros de Lima pela orientação acadêmica, oportunidade e confiança em minhas capacidades. Além da paciência, atenção e disponibilidade para o meu aprendizado durante o curso de mestrado.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida. À Capes e Fapesp pelo apoio financeiro ao projeto.

Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) pelo uso de suas instalações de suporte.

Ao Grupo de Eletroquímica pela estrutura e apoio intelectual. Bem como aos funcionários pela atenção e amizade: Jonas Garcia Ferreira Junior, Dr. Mauro Roberto Fernandes e Dr. Valdecir Antonio Paganin.

Aos amigos de laboratório pelos ensinamentos, debates e ótimo clima de trabalho: Adriana, Amanda, Amaury, Anielli, Bott, Drielly, Edvan, Jéssica, Larissa, Lorig, Marcelo, Márcia, Mariana, Nyccolas, Pedro, Rafael, Rashida, Renato, Thairo, Waldemir e Wanderson.

Ao professor Dr. Carlos Moyses Graça Araújo pela oportunidade de realizar estágio no Departamento de Física e Astronomia da Universidade de Uppsala (Suécia) na área de física de materiais. Assim como, à doutoranda Giane Benvinda Damas, que além de participante do projeto, me auxiliou no tempo em que estive no país.

RESUMO

A crescente emissão do CO_2 para a atmosfera, causada pela matriz energética dependente dos combustíveis fósseis tem gerado a necessidade de sistemas que o utilizem como matéria-prima para a produção ou armazenamento de energia. Em vista disso, este trabalho teve como objetivo o estudo do ciclo de estocagem de hidrogênio baseado em etapas eletrocatalíticas da eletro-redução e eletro-oxidação do par $\text{CO}_2/\text{HCOO}^-$. Para o processo de eletro-redução, foram utilizados eletrocatalisadores suportados em pó de carbono formados à base de estanho (Sn/C) e de estanho modificado com cobalto (Co-Sn/C), cobre (Cu-Sn/C) e paládio (Sn-Pd/C). Os materiais foram sintetizados pelo método de impregnação seguido por tratamento térmico e caracterizados fisicamente por Difractometria de Raios X (DRX) e Espectroscopia por energia Dispersiva de Raios X (EDX). Os testes eletroquímicos foram realizados via cronoamperometria (eletrólise) e a quantificação dos íons formato por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e voltametria cíclica (VC). Os resultados obtidos mostraram que os materiais nanoestruturados sintetizados apresentaram estruturas cristalinas, sendo que o estanho apresentou-se na forma de SnO_2 , mas sofrendo eletro-redução em condições *in situ* para SnO ou SnOH . Os resultados eletroquímicos mostraram que o Sn/C eletrocatalisa a redução do CO_2 para HCOO^- , sendo que a quantificação por VC utilizando eletrodos de paládio e platina indicaram correntes de pico crescentes até o potencial de eletrólise de $-1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$. Ademais, experimentos de eletrólise evidenciaram o aumento linear da concentração de HCOO^- após 6 horas de polarização, indicando alta estabilidade do eletrocatalisador de Sn/C . A atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores à base de estanho frente a redução de CO_2 para HCOO^- foi atribuída a dois aspectos: (i) o estanho favorece a adsorção ou interação do CO_2 através dos átomos de oxigênio, possibilitando a transferência de prótons e elétrons sem a quebra da ligação C-O e/ou; (ii) a presença de espécies SnOH na superfície, mesmo em baixos potenciais, permite a interação com o CO_2 e leva à formação de intermediários adsorvidos reativos, que sofrem a adição de prótons e elétrons para a formação de HCOO^- . A eficiência máxima de corrente faradaica para a formação de HCOO^- foi de aproximadamente 7 % tendo a reação de desprendimento de hidrogênio (HER) como rota paralela. A investigação da influência da natureza do eletrocatalisador mostrou inatividade do material de Co-Sn/C , mas com aumento da atividade de Cu-Sn/C para a eletro-redução de CO_2 , quando comparado com Sn/C puro.

ABSTRACT

With the increase CO₂ emissions into atmosphere caused mainly by the energy dependence on fossil fuels, systems for generation or storage of clean energy has been studied to couple CO₂ as feedstock. This work proposed a hydrogen storage cycle based on electrocatalytic steps of pair CO₂/HCOO⁻, such electroreduction and electrooxidation. For electroreduction process were used carbon-supported tin-based electrocatalysts (Sn/C) and tin modified with cobalt (Co-Sn/C), copper (Cu-Sn/C) and palladium (Sn-Pd/C). The materials were synthesized by impregnation method followed of thermal treatment, and X Ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) techniques were used for physical characterization. Electrochemical tests were performed via chronoamperometry (electrolysis) and the quantification of formate ions by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and cyclic voltammetry (CV). Results of synthesized nanostructured materials showed crystalline structures with tin as SnO₂ species, but tin oxide suffering electroreduction to SnO or SnOH *in situ* conditions. Electrochemical results presented that the Sn/C catalyzes the CO₂ reduction to HCOO⁻, with an increase peak current until electrolysis potential of -1.6 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻ quantified by CV on palladium and platinum electrodes. Moreover, electrolysis measurements demonstrated the linear increase of HCOO⁻ concentration after polarization for 6 hours, which indicates the high stability of Sn/C electrocatalyst. The electrocatalytic activity of tin-based electrocatalysts for CO₂ reduction into HCOO⁻ was attributed to two aspects: (i) tin favors the adsorption or interaction of CO₂ through oxygen atoms, which enables the proton and electron transfer without breaking C-O bond and/or; (ii) the presence on surface of SnOH species allows the interaction with CO₂ even at low potential, and leads to the formation of reactive intermediates adsorbed that undergo addition of protons and electrons to form HCOO⁻. Maximum Faradaic efficiency for HCOO⁻ formation was near 7% with Hydrogen Evolution Reaction (HER) as parallel route. Investigation of the influence of the electrocatalyst nature showed inactivity of CO-Sn/C material, but the activity of CO₂ electroreduction increased on Cu-Sn/C material as compared to Sn/C pure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas canônicas de ressonância do CO ₂	16
Figura 2 – Diagrama de fases do CO ₂	18
Figura 3 – Relação entre espécies em solução e o pH.	20
Figura 4 – Diagrama de Pourbaix do CO ₂ (linha cheia) e da H ₂ O (linha pontilhada).	22
Figura 5 – Composição da matriz energética global.	23
Figura 6 – A redução do CO ₂ através de rotas termoquímicas.	26
Figura 7 – Ação catalítica da enzima FDH e o par redox do cofator NAD.	28
Figura 8 – Reações sequenciais da conversão enzimática do CO ₂ em metanol.	28
Figura 9 – As bandas de um semicondutor a) antes e b) após incidência de luz.	30
Figura 10 – Moléculas dos complexos metálicos com ligantes macrocíclicos.	33
Figura 11 – Molécula de um complexo metálico com ligante bipyridina.	34
Figura 12 - Molécula de um complexo metálico com ligante fosfina.	34
Figura 13 – Molécula de um complexo binuclear de cobre.	35
Figura 14 – Piridina e o respectivo cátion pirídínio.	36
Figura 15 – Vias reacionais propostas para a reação de eletro-redução do CO ₂ à diversos produtos como: a) CH ₄ (setas azuis), CH ₃ OH (setas pretas) e HCOO ⁻ (setas laranjas); b) C ₂ H ₄ (setas cinzas) e CH ₃ CH ₂ OH (setas verdes); c) HCOO ⁻ com H ligado ao catalisador (setas roxas). Os potenciais mencionados são versus SHE.	41
Figura 16 – Sugestão de mecanismo para a eletro-redução do CO ₂ em cátodos de SnO ₂ e Sn ₆ O ₄ (OH) ₄ . “SnO” representa a espécie ativa óxido-hidróxido de estanho (II).	43
Figura 17 - Sistema experimental utilizado para a caracterização eletroquímica.	49
Figura 18 – Esquema proposto de interconversão do par CO ₂ /HCOO ⁻ . Sendo M = Co, Cu ou Pd.	50
Figura 19 – Difrátogramas dos materiais sintetizados Sn/C, Sn/C-400, Co-Sn/C, Cu-Sn/C e Sn-Pd/C	53
Figura 20 – Voltamograma cíclico do fio de estanho metálico em NaHCO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ sobre altos potenciais de redução (-1,8 V vs. Ag/AgCl/Cl ⁻), com velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹ , e sem fluxo de CO ₂	55

Figura 21 – Área do pico de formato detectado via CLAE após a eletrólise com fio de estanho em potenciais de -1,3, -1,35, -1,4, -1,45 e -1,5 V vs. Ag/AgCl/Cl ⁻ durante 30 minutos em NaHCO ₃ 1,0 mol L ⁻¹	56
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos da platina em eletrólitos desaerados: NaHCO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ (curva preta) e NaHCO ₃ contendo HCOO ⁻ após eletrólise de 4 horas a -1,5 V vs. Ag/AgCl/Cl ⁻ em Sn/C (curva azul) com velocidades de varredura de 10 mV s ⁻¹	57
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos do paládio em eletrólitos desaerados: NaHCO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ (curva preta) e NaHCO ₃ contendo HCOO ⁻ após eletrólise de 4 horas a -1,5 V vs. Ag/AgCl/Cl ⁻ em Sn/C (curva azul) com velocidades de varredura de 10 mV s ⁻¹	58
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos da platina a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e intervalo de potencial de -0,7 a 0,6 V vs. Ag/AgCl/Cl ⁻ realizados após a eletrólise em tempo fixo de 4 horas sobre potenciais de -1,3 V (linha verde), -1,4 V (linha vermelha), -1,5 V (linha azul) e -1,6 V (linha rosa) com eletrodo de Sn/C e fluxo de CO ₂ de 0,08 mL min ⁻¹ . O branco (linha preta) foi realizado em eletrólito de NaHCO ₃ 1,0 mol L ⁻¹	59
Figura 25 - Voltamogramas cíclicos do paládio a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e intervalo de potencial de -0,55 a 0,6 V vs. Ag/AgCl/Cl ⁻ realizados após a eletrólise em tempo fixo de 4 horas sobre potenciais de -1,3 V (linha verde), -1,4 V (linha vermelha), -1,5 V (linha azul) e -1,6 V (linha rosa) com eletrodo de Sn/C e fluxo de CO ₂ de 0,08 mL min ⁻¹ . O branco (linha preta) foi realizado em eletrólito de NaHCO ₃ 1,0 mol L ⁻¹	59
Figura 26 - Curvas de calibração a partir de HCOO ⁻ : 0,5 mmol L ⁻¹ ; 1 mmol L ⁻¹ ; 2,5 mmol L ⁻¹ ; 5 mmol L ⁻¹ , 10 mmol L ⁻¹ ; 25 mmol L ⁻¹ ; 50 mmol L ⁻¹ e 100 mmol L ⁻¹ submetidos a voltametrias cíclicas à 10 mV s ⁻¹ em eletrodo de a) platina e b) paládio.	60
Figura 27 – Concentração de formato em função do potencial aplicado durante a eletrólise de 4 horas com eletrodos de Sn/C e Sn/TCP, e fluxo de CO ₂ em 0,08 mL min ⁻¹ . Em parênteses estão representados os eletrodos de interconversão (eletro-oxidação) do formato: Pt ou Pd.....	61
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos da platina a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e intervalo de potencial de -0,7 a 0,6 V vs. Ag/AgCl/Cl ⁻ realizados após a eletrólise em potencial fixo de 1,5 V sobre tempos de 1 hora (linha verde), 2 horas (linha vermelha), 4 horas (linha azul) e 6 horas (linha rosa) com eletrodo de Sn/C e fluxo de CO ₂ de 0,08 mL min ⁻¹ . O branco (linha preta) foi realizado em eletrólito de NaHCO ₃ 1,0 mol L ⁻¹	63
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos do paládio a uma velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e intervalo de potencial de -0,55 a 0,6 V vs. Ag/AgCl/Cl ⁻ realizados após a eletrólise em potencial fixo de -1,5 V sobre tempos de 1 hora (linha verde), 2 horas (linha vermelha), 4 horas (linha azul) e 6 horas (linha rosa) com eletrodo de Sn/C e fluxo de CO ₂ de 0,08 mL min ⁻¹ . O branco (linha preta) foi realizado em eletrólito de NaHCO ₃ 1 mol L ⁻¹	63
Figura 30 - Concentração de formato em função do tempo aplicado durante a eletrólise em -1,5 V vs. Ag/AgCl/Cl ⁻ com eletrodo de Sn/C, e fluxo de CO ₂ em 0,08 mL min ⁻¹ . Em parênteses estão representados os eletrodos de interconversão (eletro-oxidação) do formato: Pt ou Pd...	64

Figura 31 - Concentração de formato em comparação aos catalisadores à base de estanho (Sn-Pd/C; Sn/C-400 e Cu-Sn/C) durante a eletrólise de 2 horas sobre potencial de -1,5 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻, e fluxo de CO₂ em 0,08 mL min⁻¹. Em quadrados pretos e círculos vermelhos estão representados os eletrodos de interconversão (eletro-oxidação) do formato: Pt ou Pd, respectivamente.66

Figura 32 - Concentração de formato normalizada pela massa total de metais presentes nos eletrocatalisadores (Sn-Pd/C, Sn/C-400 e Cu-Sn/C), durante a eletrólise de 2 horas no potencial de -1,5 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻, e fluxo de CO₂ em 0,08 mL min⁻¹. Em quadrados pretos e círculos vermelhos estão representados os eletrodos de interconversão (eletro-oxidação) do formato: Pt ou Pd, respectivamente.67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do CO ₂	17
Tabela 2 – Energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) e os respectivos potenciais padrão (E°) e em pH 7* (E).	21
Tabela 3 – Relação entre cátodo metálico e o produto formado na eletro-redução do CO ₂ em eletrólito aquoso (KHCO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ e T = 18.5 ± 0.5 °C).	37
Tabela 4 – Tratamento térmico empregado nos materiais à base de estanho.....	46
Tabela 5 – Resumo dos eletrodos utilizados no sistema eletroquímico.	48
Tabela 6 – Caracterização física dos materiais sintetizados à base de estanho (M = Co ou Cu ou Pd).....	54
Tabela 7 – Eficiência Faradaica para a eletroredução do CO ₂ à HCOO ⁻ com eletrólise em cátodos de Sn/C e Sn/TCP durante 2 e 4 horas e fluxo de CO ₂ de 0,08 mL min ⁻¹	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

^{13}C : isótopo do carbono com número de massa 13

ADH: álcool desidrogenase (*Alcohol Dehydrogenase*)

Ag/AgCl/ Cl^- : eletrodo de referência prata/cloreto de prata

ATR: reforma autotérmica (*Autothermal Reforming*)

ATW: *Atmosphere Thin Window*

bipy: bipyridina

bipy-tBu: 4,4'-di-terc-butil-2,2'-bipyridina

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CNTP: Condições Normais de Temperatura e Pressão

cyclam: 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano

DEMS: Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry*)

DFT: Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)

DMF: dimetilformamida

DR: reforma a seco (*Dry Reforming*)

DRX: Difração de Raios X

EDG: Eletrodo de Difusão Gasosa

EDV: Etapa Determinante da Velocidade

EDX: Espectroscopia por energia Dispersiva de raios X

e. g.: por exemplo (*exempli gratia*)

F_{ald}H: formaldeído desidrogenase (*Formaldehyde Dehydrogenase*)

FDH: formato desidrogenase (*Formate Dehydrogenase*)

FT: Fischer–Tropsch

HDCR: dióxido de carbono redutase dependente de hidrogênio (*Hydrogen-Dependent Carbon Dioxide Reductase*)

HER: reação de evolução de hidrogênio (*Hydrogen Evolution Hydrogen*)

NAD: nicotinamida adenina dinucleotídeo (*Nicotinamide Adenine Dinucleotide*)

NAD⁺: nicotinamida adenina dinucleotídeo na forma oxidada

NADH: nicotinamida adenina dinucleotídeo na forma reduzida

PDF: *Powder Driffraction File*

pH: potencial Hidrogeniônico

RRO: Reação de Redução de Oxigênio

RWGS: reação reversa de deslocamento gás-água (*Reverse Water Gas Shift*)

SHE: eletrodo padrão de hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode*)

SMR: reforma a vapor do metano (*Steam Methane Reforming*)

SR: reação de Sabatier (*Sabatier Reaction*)

Syngas: gás de síntese (*Synthesis gas*)

TCP: *Toray Carbon Paper*

TEAP: perclorato de tetraetilamonio (*tetraethylammonium perchlorate*)

TfO⁻: trifluorometanossulfonato

UV-Vis: Ultravioleta-visível

u. a.: unidade arbitrária

vs.: versus

LISTA DE SÍMBOLOS

a : atividade

C_p : calor específico a pressão constante

C_v : calor específico a volume constante

D : espécie doadora de elétrons

$D^{\bullet+}$: radical de espécie doadora de elétrons na forma oxidada

d : diâmetro médio dos cristalitos

E : potencial

E° : potencial padrão

E_{bp} : energia da banda proibida

e^- : elétron

F : constante de Faraday

h : constante de Planck

$h\nu$: energia do fóton

h^+ : buraco (*hole*)

I : corrente

k_1 : constante de velocidade no sentido direto da reação

k : constante de proporcionalidade

K : constante de equilíbrio

n : número de elétrons

n_{HCOO^-} : número de mols de formato

P : fotossensibilizador

P^* : fotossensibilizador no estado excitado

P^- : fotossensibilizador na forma reduzida

R : constante universal dos gases

T : temperatura

t : tempo

T_{sub} : temperatura de sublimação

ΔG° : variação da energia livre de Gibbs padrão

ΔH° : variação da entalpia padrão

Π : produtória

β : largura do pico à meia altura

η : eficiência Faradaica

μ : força iônica

ν : coeficiente estequiométrico

λ : comprimento de onda

$\lambda_{\text{máx}}$: comprimento de onda máximo

ν : frequência da radiação

θ : ângulo de difração

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Dióxido de carbono	16
1.1.1 Propriedades físicas e químicas	16
1.1.2 Equilíbrio e cinética em meio aquoso	18
1.1.3 Termodinâmica em meio aquoso	20
1.1.4 Meio ambiente e energia	22
1.2 Redução termoquímica do CO₂	24
1.3 Redução bioquímica do CO₂	27
1.4 Redução fotoquímica do CO₂	29
1.5 Redução eletroquímica do CO₂	31
1.5.1 Catalisadores moleculares	32
1.5.2 Catalisadores heterogêneos	36
1.6 Ciclo de estocagem de hidrogênio no par CO₂/HCOO⁻	43
2 OBJETIVOS	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 Síntese dos materiais à base de estanho suportados em carbono	46
3.2 Caracterização física dos materiais	47
3.2.1 Difração de raios X	47
3.2.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X	47
3.3 Caracterização eletroquímica	48
3.3.1 Sistema de trabalho	48
3.3.3 Eletro-oxidação do HCOO⁻	50
3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Caracterização física	52
4.2 Caracterização eletroquímica	54

5 CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1 INTRODUÇÃO

1.1 Dióxido de carbono

1.1.1 Propriedades físicas e químicas

O dióxido de carbono é um gás incolor e inodoro. Sua molécula é linear e apolar, onde dois oxigênios estão ligados covalentemente a um carbono por ligações duplas e simétricas a uma distância de 116,3 pm. Possui 16 elétrons de valência além de três estruturas canônicas de ressonância, sendo a estrutura onde não há separação de cargas a mais estável (Figura 1). Apresenta uma pequena banda de absorção na região do ultravioleta ($\lambda_{\text{máx}} = 135 \text{ nm}$),¹ e três modos normais de vibração relacionadas ao alongamento simétrico (ν_1), antissimétrico (ν_2) e flexão (ν_3) da ligação C=O, e são ativas por técnicas espectroscópicas no infravermelho ($\nu_2 = 2349 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_3 = 667 \text{ cm}^{-1}$) e Raman ($\nu_1 = 1388 \text{ cm}^{-1}$).¹⁻²

Figura 1 – Estruturas canônicas de ressonância do CO₂.

Fonte: KEENE, R. F. Thermodynamic, kinetic, and product considerations in carbon dioxide reactivity. In: SULLIVAN, B. P.; KRIST, K.; GUARD, H. E. (Eds.). **Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide**. Amsterdam: Elsevier, 1993. v. 1, p. 1-18.³

Grande parte da reatividade desta molécula está relacionada à característica eletrofílica do carbono, bem como à densidade eletrônica das ligações π e os pares de elétrons não compartilhados do oxigênio. Como exemplo, a interação do carbono com um catalisador rico em elétrons (*e. g.* metais) pode levar a flexão da molécula de CO₂, e facilitar o ataque ao oxigênio por espécies adsorvidas ou prótons. A Tabela 1 resume as propriedades físicas e químicas do CO₂. Em fase gasosa e na CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão – corresponde a condições de 0 °C e 1 atm), o dióxido de carbono apresenta densidade levemente superior ao ar atmosférico.⁴ O caráter estável da molécula é previsto pela baixa energia livre de Gibbs de formação à 25 °C.

A solubilidade em água do CO₂ mostra um decaimento de 3,369 g L⁻¹ para 1,449 g L⁻¹, com o aumento de temperatura e manutenção de pressão. Em temperaturas mais baixas ou

pressões mais altas, a solubilidade em meio aquoso aumenta, no caso do CO₂.⁴ O mesmo efeito de decaimento na solubilidade é observado ao aumentar a salinidade.⁵

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do CO₂.

Propriedade	Valor
Peso Molecular	44,01 g mol ⁻¹
Temperatura Crítica	31,1 °C
Pressão Crítica	73,0 atm
Densidade Crítica	467 kg m ⁻³
Temperatura Ponto Triplo	-56,4 °C
Pressão Ponto Triplo	5,11 atm
Ponto de Sublimação (1 atm)	-78,5 °C
Fase Gasosa	
Densidade (CNTP)	1,976 kg m ⁻³
Volume específico (CNTP)	0,506 m ³ kg ⁻¹
C _p (CNTP)	0,0364 kJ (mol ⁻¹ K ⁻¹)
C _v (CNTP)	0,0278 kJ (mol ⁻¹ K ⁻¹)
C _p / C _v	1,308
Viscosidade (CNTP)	13,72 µPa s
Condutividade térmica (CNTP)	14,65 mW (m ⁻¹ K ⁻¹)
Solubilidade em água (CNTP)	3,369 g L ⁻¹
Solubilidade em água (25°C)	1,449 g L ⁻¹
Entalpia (CNTP)	21,34 kJ mol ⁻¹
Entropia (CNTP)	117,2 J mol K ⁻¹
Entropia de formação (25 °C)	213,8 J mol K ⁻¹
Entalpia de formação (25 °C)	-393,5 kJ mol ⁻¹
Energia livre de Gibbs de formação (25 °C)	-394,3 kJ mol ⁻¹

Fonte: NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Chemistry WebBook**: Standard Reference Database Number 69. 2011.⁶

O diagrama de fases do CO₂ (Figura 2) mostra que os estados físicos puramente sólido e líquido podem existir conforme a temperatura e pressão aplicada ao sistema. Já no ponto triplo as três fases coexistem, e ocorre a uma pressão relativamente elevada de 5,11 atm. Outra característica importante é a capacidade de sublimação do CO₂ sólido (T_{sub} = -78,5 °C) à pressão ambiente e com a absorção de calor. O qual pode ser aplicado como excelente opção de refrigeração, e é chamado de gelo seco. Sob altas pressões, o dióxido de carbono pode assumir

valores de densidade bastante elevados, como a descrita pela densidade crítica (467 kg m^{-3}) a 73 atm e $31,1^\circ\text{C}$ localizada no limiar de fluido supercrítico. Este comportamento é particularmente relevante para a tecnologia de armazenamento de CO_2 .⁷

Figura 2 – Diagrama de fases do CO_2 .

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.; WOODWARD, P. M. **Chemistry: the central science**. Glenview: Prentice Hall, 2012. 1063 p.⁸

1.1.2 Equilíbrio e cinética em meio aquoso

Em solução aquosa, a molécula de dióxido de carbono pode apresentar-se nas seguintes formas: $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ (ácido carbônico), HCO_3^- (bicarbonato) e CO_3^{2-} (carbonato), conforme o pH empregado ao meio (Figura 3). A partir da dissolução do CO_2 em água, um rápido equilíbrio é formado (Equação 1), em seguida a reação com a água produz o ácido carbônico a uma constante de velocidade de aproximadamente k_1 (25°C ; $\mu = 0$) = $6,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, e então um equilíbrio entre $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ / H_2CO_3 é estabelecido (Equação 2).³

O ácido carbônico dissocia-se primeiro em HCO_3^- , e posteriormente em CO_3^{2-} conforme as Equações 3 e 4, e consequentemente, a liberação de prótons ao meio desloca o pH para valores menores. No entanto, algumas considerações podem ser feitas, uma vez que o ácido carbônico se encontra em quantidades muito baixas em solução, então o mesmo pode ser considerado um intermediário para a Equação 5.³

Em pH elevado, o $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ reage diretamente com o OH^- em excesso no meio a uma constante de velocidade aproximada de $k_{1(25^\circ\text{C})} = 7,7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Equação 6).^{3,9} O mesmo pode acontecer ao bicarbonato, porém em menor proporção como mostrado na Equação 7.⁹

A magnitude do pH é uma variável importante em se tratando de qual espécie está numericamente maior em solução, como visto nas equações anteriores (Equações 1-7). A Figura 3 relaciona a fração molar, dentre as possíveis espécies presentes em um equilíbrio de CO_2 aquoso, com o deslocamento da magnitude do pH. Com isso, vê-se que as espécies $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- e CO_3^{2-} são majoritárias em meio ácido, neutro (ou levemente básico) e básico, respectivamente. Além de destacar o equilíbrio e a cinética do CO_2 em meio aquoso, esta seção também tem por objetivo a correlação do termo genérico “redução de CO_2 ” em processos que se usa espécies de seu equilíbrio, como o íon bicarbonato ou íon carbonato. O termo é comumente utilizado na literatura, bem como no presente trabalho.

Figura 3 – Relação entre espécies em solução e o pH.

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de LEE, S.; OCON, J. D.; SON, Y.; LEE, J. Alkaline CO₂ electrolysis toward selective and continuous HCOO⁻ production over SnO₂ nanocatalysts. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 9, p. 4884-4890, 2015.¹⁰

1.1.3 Termodinâmica em meio aquoso

Algumas das reações de redução do CO₂ em meio aquoso e os elétrons envolvidos estão descritas na Tabela 2, juntamente com os respectivos produtos e parâmetros termodinâmicos. A partir destes dados, nota-se que a redução direta da estrutura linear do CO₂ para a forma flexionada da molécula CO₂⁻ é um tanto quanto dificultada e requer um elevado sobrepotencial (diferença entre o potencial de equilíbrio e o potencial para a redução da espécie).³ Por outro lado, as reações que envolvem múltiplos elétrons mostram-se termodinamicamente mais favoráveis em produzirem espécies reduzidas. Portanto, a eficácia de um catalisador está relacionada com a capacidade em favorecer múltiplas reações de transferência próton-elétron, o que exige certa complexidade do material empregado como catalisador e pode tornar-se um fator limitante da reação. Mesmo diante de um menor favorecimento termodinâmico de alguns produtos menos reduzidos frente a reação de evolução de hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction* – HER), as reações de redução do CO₂ não possuem grandes variações negativas de valores dos potenciais.

Tabela 2 – Energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) e os respectivos potenciais padrão (E°) e em pH 7* (E).

Reação	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$E^\circ / \text{V vs. SHE}$	$E / \text{V vs. SHE}^*$
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	183,32	-1,90	-
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-	-	-0,41
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	19,88	-0,103	-0,52
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$	-	-	-0,43
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	38,40	-0,199	-
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	27,50	-0,071	-0,48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-17,95	0,030	-0,38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-130,40	0,17	-0,24
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-40,52	0,07	-0,34
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-49,21	0,085	-0,33
$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	-52,1	0,09	-0,32

Fontes: KEENE, R. F. Thermodynamic, kinetic, and product considerations in carbon dioxide reactivity. In: SULLIVAN, B. P.; KRIST, K.; GUARD, H. E. (Eds.). **Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide**. Amsterdam: Elsevier, 1993. v. 1, p. 1-18.³ - WU, Jingjie. **Electrochemical, interfacial, and surface studies of the conversion of carbon dioxide to liquid fuels on tin electrodes**. 2014. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – College of Engineering and Computing, University of South Carolina, Columbia, 2014.¹¹

Como visto na Seção 1.1.2, o pH tem relação direta com as espécies em solução aquosa de CO_2 , e de fato, isto interfere na magnitude do potencial de equilíbrio das reações (Tabela 2), onde uma diminuição do pH leva a maiores valores de potencial, o que favorece tanto a eletro-redução do CO_2 quanto a da H_2O , sendo a segunda em maior magnitude, e, portanto, mais favorecida. Comportamento o qual é governado pela Equação de Nernst (Equação 8).¹²

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log \frac{\Pi a^v (\text{produtos})}{\Pi a^v (\text{reagentes})} \quad (8)$$

A partir da relação entre potencial de equilíbrio e pH com dados termodinâmicos pode-se construir o diagrama de Pourbaix, como é mostrado na Figura 4, onde a redução do CO_2 para ácido fórmico é representada a 25 °C.¹³ Basicamente, no diagrama de Pourbaix têm-se sobre a linha (cheia ou tracejada) o equilíbrio entre as espécies relacionadas, e fora destas linhas o estado de não equilíbrio, onde a reação pode gerar determinada espécie envolvida.

Figura 4 – Diagrama de Pourbaix do CO₂ (linha cheia) e da H₂O (linha pontilhada).

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de HORI, Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. In: VAYENAS, C. G.; WHITE, R. E.; GAMBOA-ALDECO, M. E. **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Springer, 2008. v. 42, p. 89-189.¹³

1.1.4 Meio ambiente e energia

Nos últimos séculos, a forte expansão econômica acompanhada do rápido crescimento populacional elevou o consumo energético de maneira brusca.¹⁴ Isto somado à matriz energética majoritariamente composta de recursos fósseis, como o carvão mineral, petróleo e o gás natural (Figura 5), fez com que a emissão de gases do efeito estufa para a atmosfera atingisse uma quantidade acima do suportável pelo ciclo natural do carbono.

Figura 5 – Composição da matriz energética global.

Fonte: INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **World Energy Investment Outlook: Special Report**. Paris, 2014. 185 p.¹⁵

A mais preocupante constatação dos efeitos desta forte dependência foi feita através da quantificação do salto na concentração atmosférica do dióxido de carbono, que passou de 280 ppm no período pré-industrial para os atuais 385 ppm.¹⁵⁻¹⁶ Tendo alcançado um ritmo acelerado de crescimento anual em torno de $0,52\% \text{ ano}^{-1}$, e previsões otimistas, mas alarmantes, mostram que pode atingir em média $0,7\% \text{ ano}^{-1}$ até 2035, sendo $1,8\% \text{ ano}^{-1}$ em países com economias em desenvolvimento.¹⁵⁻¹⁶ O excesso do dióxido de carbono na atmosfera causa graves problemas ambientais, como a elevação da temperatura global, aumento do nível do mar causado pelo degelo das geleiras localizadas nos polos da Terra e a acidificação dos oceanos.¹⁴⁻
¹⁶ Existe ainda a possibilidade da ocorrência de outros fenômenos ambientais ainda não correlacionados pela ciência.

A obtenção de energia a partir de recursos renováveis é uma excelente alternativa para a diminuição dos danos, como através das questionáveis usinas hidrelétricas, biomassa, e fontes sem conteúdo de carbono (eólica, solar, geotermal e outras). A previsão é de que até 2035 esta fatia da matriz energética seja de 17,7 % (crescimento de $11\% \text{ ano}^{-1}$) com um crescimento expressivo das energias sem conteúdo de carbono de aproximadamente 7,3 %.¹⁵ No entanto, quando comparado à magnitude das emissões de dióxido de carbono previstas são valores ainda insuficientes. Em vista disso, a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias que diminuam a concentração do dióxido de carbono atmosférico são de grande necessidade, e a exploração de fontes energéticas renováveis sem conteúdo de carbono, captura e armazenamento do gás em

estruturas geológicas e a conversão do CO₂ em compostos químicos de interesse energético são métodos que estão em vias de utilização e aperfeiçoamento.¹

1.2 Redução termoquímica do CO₂

A conversão da molécula de CO₂ em combustíveis requer, além de um catalisador ativo, quantidades consideravelmente altas de energia devido a sua estabilidade termodinâmica em estado gasoso. Apesar disso, existem processos catalíticos que são capazes de superar esta barreira de maneira a produzir combustíveis, principalmente hidrocarbonetos e compostos oxigenados. No início do século XX, os pesquisadores Franz Fischer e Hans Tropsch propuseram um processo que segue duas etapas básicas: i) a oxidação parcial do carvão ou gás natural para monóxido de carbono, gás hidrogênio e, em menor proporção, dióxido de carbono, e ii) a mistura de gases obtida era então convertida à combustíveis, como alcanos (Equação 9), alcenos (Equação 10) e funções oxigenadas (Equação 11) a partir de catalisadores a base de ferro, cobalto ou rutênio. Então, o êxito dos resultados leva o experimento à denominação de processo de Fischer–Tropsch (Equações 9-11).¹⁸

Em escala industrial, a BASF® iniciou as suas operações para a obtenção de metanol a partir do gás de síntese (*Syngas* - *Synthesis Gas*), mistura gasosa de monóxido de carbono, hidrogênio e uma pequena quantidade de dióxido de carbono, no início dos anos 1920 em território alemão.¹⁷ As principais características de operação são as altas temperaturas (300-400 °C), altas pressões (250-350 atm) e catalisador a base de cromita de zinco (ZnCr₂O₄).¹⁷ Com isso, o gás de síntese torna-se a principal matéria-prima para a síntese industrial de compostos químicos, principalmente hidrocarbonetos. A obtenção desta mistura gasosa pode se dar por quatro vias: i) reação reversa de deslocamento gás-água (*Reverse Water Gas Shift* – RWGS), ii) reforma a vapor do metano (*Steam Methane Reforming* - SMR), iii) reforma autotérmica do metano (*Autothermal Reforming* – ATR) e a iv) reforma a seco do metano (*Dry Reforming* – DR).¹⁹⁻²¹ A reação reversa de deslocamento gás-água precedida da gaseificação do carvão (Equações 12-14) leva a obtenção do gás de síntese em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ com

possíveis aditivos de ZrO_2 , Ga_2O_3 e SiO_2 . Recentemente, estudos têm abordado de maneira semelhante a gaseificação a partir da biomassa para a obtenção de $\text{CO} + \text{H}_2$.²² A principal vantagem é a ausência de recursos fósseis no processo, no entanto a quantidade de impurezas ainda é uma desvantagem presente.

Já a utilização do metano via reforma a vapor (Equação 15), autotérmica (Equação 16) e a seco (Equação 17) é proveniente do gás natural, e são usados catalisadores à base de níquel suportado em óxidos metálicos. Dentre os três processos, a reforma a seco apresenta um maior impedimento termodinâmico, no entanto o consumo do dióxido de carbono juntamente com o metano numa proporção equimolar o torna um método capaz de reduzir o impacto causado pelo consumo de recursos fósseis.^{21, 23-24}

A partir do modo de obtenção do gás de síntese, a produção dos hidrocarbonetos é melhor compreendida, e como exemplo, o metanol pode ser produzido basicamente por meio de duas reações envolvendo hidrogenação do CO (Equação 18) e a hidrogenação do CO_2 (Equação 19).²⁵

O acoplamento da etapa de hidrogenação do CO_2 (Equação 19) com a decomposição térmica do metano (Equação 20) é uma via para a produção do metanol, a qual é chamada processo de Carnol (Equação 21).²⁶

Através da Reação de Sabatier (*Sabatier Reaction* – SR) catalisadores a base de níquel (*e. g.* 10% Ni / CeO₂) são empregados para a obtenção do metano como demonstrado na Equação 22. Apesar da termodinâmica favorável, o alto consumo de H₂ torna-se um inconveniente para a reação.

Outros produtos, como ácido fórmico e metil formato, podem ser obtidos a partir de dióxido de carbono em condições de fluido supercrítico. O que requer altas temperaturas e pressões durante a catálise, como descrito na Seção 1.1.1.

Figura 6 – A redução do CO₂ através de rotas termoquímicas.

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de CENTI, G.; QUADRELLI, E. A.; PERATHONER, S. Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 6, p.1711-1731, 2013.²⁷

Além da produção de alcanos, alcenos e compostos oxigenados, o CO₂ está inserido na obtenção de uréia, produto bastante usado na fabricação de fertilizantes e materiais poliméricos, e ácido salicílico, amplamente empregado na indústria farmacêutica. Assim como através de inovações, como por exemplo a substituição de derivados do petróleo por CO₂ na cadeia

produtiva de plásticos (polióis e poliuretanos) pela Bayer[®],²⁸ e a produção de metanol a partir de CO₂ e hidrogênio eletrocatalítico em uma planta industrial, localizada na Islândia, que opera com energia proveniente de fontes energéticas livres de carbono.²⁹

1.3 Redução bioquímica do CO₂

O emprego de processos químicos que ocorrem em seres vivos para a conversão do CO₂ em outras moléculas caracteriza-se como uma rota bioquímica, e as primeiras investigações abordam o CO₂ como fonte primária de carbono através da fixação realizada por plantas e bactérias autótrofas, seres com habilidade de produzirem a própria energia via fotossíntese ou quimiossíntese. As vias são então divididas basicamente em sua dependência com a luz ou não, sendo a via fotossintética abordada posteriormente, na Seção 1.4.

Dentre as bactérias autótrofas quimiossintetizantes estão as bactérias metanogênicas, que em ambientes anaeróbios utilizam o H₂ e o CO ou CO₂ como fonte de carbono e energia. Daí então o CO₂ ou CO é convertido em metano. A partir disso, a utilização destas bactérias na conversão de resíduos gasosos em combustível, como o metano, bem como em biorreatores apresenta resultados positivos.³⁰⁻³¹ Antes do ano de 1936 acreditava-se que somente plantas e bactérias autótrofas tinham a capacidade de fixar o CO₂. O fato é contestado, o que abre precedentes para a discussão e investigação de processos adicionais e os seus prováveis produtos.³² Acetato, ácido fórmico, formato, metano, metanol, além da glicose obtida via fotossíntese, são alguns dos produtos oriundos da redução do CO₂ através de catalisadores biológicos, ou biocatalisadores, sendo inicialmente, o acetato, o principal produto sintetizado pelas bactérias *Clostridium acidiurici* e a *Clostridium purinolyticum*, com o formato como intermediário, e detectado via isótopo de carbono (¹³C) marcado.³³

A atividade catalítica destas bactérias para a síntese do formato está relacionada com a presença das enzimas formato desidrogenase (*Formate Dehydrogenase* - FDH), que convertem o CO₂ em formato com a doação de elétrons pelo seu respectivo cofator, a nicotinamida adenina dinucleotídeo (*Nicotinamide Adenine Dinucleotide* – NAD), conforme esquematizado na Figura 7. Onde NADH representa NAD em sua forma reduzida e NAD⁺ em sua forma oxidada, e NADH / NAD⁺ é um par redox.

Figura 7 – Ação catalítica da enzima FDH e o par redox do cofator NAD.

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de ALISSANDRATOS, A.; KIM, H. K.; MATTHEWS, H.; HENNESSY, J. E.; PHILBROOK, A.; EASTON, C. J. *Clostridium carboxidivorans* strain P7T recombinant formate dehydrogenase catalyzes reduction of CO₂ to formate. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 2, p. 741-744, 2013.³⁴

A partir disso, sistemas com enzimas imobilizadas surgem para a otimização e estabilidade do processo. Por exemplo, o encapsulamento da FDH em um gel híbrido de composição de alginato e sílica, onde a conversão em ácido fórmico atinge valores de eficiência acima de 90% em pressões e temperaturas baixas.³⁵ Apesar da melhor estabilidade frente ao material de alginato puro, o híbrido demonstra uma considerável queda de rendimento após poucos ciclos. De modo semelhante, o metanol é produzido através da catálise enzimática pela aplicação de três desidrogenases: formato desidrogenase, formaldeído desidrogenase (*Formaldehyde Dehydrogenase* - F_{ald}DH) e a álcool desidrogenase (*Alcohol Dehydrogenase* - ADH).³⁶ A ocorrência das três reações de modo sequencial pode ser prevista no mecanismo geral catalítico esquematizado na Figura 8.

Figura 8 – Reações sequenciais da conversão enzimática do CO₂ em metanol.

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de XU, S.; LU, Y.; LI, J.; JIANG, Z.; WU, H. Efficient conversion of CO₂ to methanol catalyzed by three dehydrogenases co-encapsulated in an alginate-silica (ALG-SiO₂) hybrid gel. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, n. 13, p. 4567-4573, 2006.³⁶

Além da conversão do CO₂ em formato, há a ocorrência de interconversão do processo através de enzimas eletroativas, onde uma enzima FDH, proveniente da *Syntrophobacter fumaroxidans*, contendo sítio ativo composto por tungstênio, e imobilizada diretamente em um eletrodo de grafite pirolítico mostra que em suas ciclagens voltamétricas ocorrem tanto a redução do CO₂ em formato quanto o sentido contrário através da oxidação.³⁷ Já a ocorrência

de processos análogos à produção do gás de síntese (Seção 1.2), neste caso a hidrogenação do CO₂ em formato, também podem ocorrer com a aplicação de complexos enzimáticos, como através do emprego da dióxido de carbono redutase dependente de hidrogênio (*Hydrogen-Dependent Carbon Dioxide Reductase* – HDCR).³⁸

1.4 Redução fotoquímica do CO₂

O principal processo fotoquímico de conversão do CO₂ em moléculas químicas altamente energéticas é a fotossíntese, e pode ocorrer de maneira natural em plantas e bactérias autótrofas (Equação 23), ou através da fotossíntese artificial. O processo mimetiza a natureza ao produzir combustíveis e outros compostos químicos a partir do dióxido de carbono e água, que por serem fontes baratas e abundantes tornam o processo economicamente e ambientalmente atrativo.

Catalisadores constituídos por semicondutores podem atuar via catálise heterogênea ou por moléculas via catálise homogênea, onde são comumente empregados na foto-redução do CO₂ em diversos produtos, como CO, HCOOH, HCOO⁻, CH₂O, CH₄ e CH₃OH.¹ De modo geral, os catalisadores semicondutores são compostos por uma região energeticamente vazia chamada de banda proibida (*band gap*) localizada entre a banda de valência, onde os elétrons estão inicialmente, e a banda de condução como ilustrada na Figura 9a. A incidência de luz e a consequente absorção do fóton pelo catalisador pode gerar a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução, isso quando a energia do fóton ($h\nu$) incidente possuir magnitude igual ou superior à energia da banda proibida (E_{bp}). A excitação do elétron (e^-) para a camada de condução gera uma carga positiva na banda de valência, chamada de “buraco” (“*hole*” – h^+), e forma-se o par elétron-buraco (e^- / h^+) (Figura 9b).

Figura 9 – As bandas de um semiconductor a) antes e b) após incidência de luz.

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de MIKKELSEN, M.; JORGENSEN, M.; KREBS, F. C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 1, p. 43-81, 2010.³⁰

Apesar dos poucos nanossegundos de existência do par elétron-buraco excitado, o mesmo possui a capacidade de realizar processos redox na superfície do semiconductor.³⁹ O qual ocorre através de transferência eletrônica, onde espécies aceptoras e doadoras de elétrons combinam-se com os elétrons e “buracos” do catalisador semiconductor, respectivamente. A foto-redução do CO_2 em semicondutores como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Fe_3O_4 , CdS e ZnS pode levar a produtos como CO , CH_4 e HCOOH , porém tem um gasto energético muito alto. Uma vez que a banda proibida nestes materiais é muito larga, e a energia necessária para a excitação eletrônica torna-se grande. Como exemplo, um catalisador de TiO_2 na forma anatase possui magnitude de 3,2 eV de energia da banda proibida, o que somente é ativado na região do ultravioleta do espectro solar.⁴⁰

Por outro lado, o emprego de um catalisador molecular na foto-redução do CO_2 depende da inserção de um fotossensibilizador, molécula capaz de absorver radiação ultravioleta ou luz visível e produzir espécies altamente reativas, além de uma espécie doadora de elétrons para sacrifício e/ou transportadora de elétrons no sistema. De modo geral, este mecanismo consiste na absorção da radiação pelo fotossensibilizador (P) levando-o ao estado excitado (P^*), o qual é posteriormente reduzido (P^-) pela espécie doadora de elétrons (D).⁴¹ Então, a transferência eletrônica da espécie P^- ao catalisador molecular (cat) pode ser efetiva, a partir daí ocorre a ligação do catalisador com o CO_2 seguido do processo catalítico até o produto e a regeneração do catalisador (Equações 24-27).⁴¹

Fotossensibilizadores empregados com frequência são os complexos de metais de transição coordenados com p-terfenil, fenazina e polipiridina. Por exemplo, o tris(bipiridina)rutênio(II) ($[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$) é um complexo com características de alta absorção de luz visível e boa estabilidade.^{11,41} Já catalisadores à base de Ni, Co, Fe e Re mostram boas eficiências catalíticas quando coordenadas a carbonila (CO) e a bipiridina, de modo geral são um complexo do tipo: $\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyX}$ (sendo M = Ni, Co, Fe ou Re; X = Cl^- ou Br^-).^{11,41} Por fim, a trietanolamina é a espécie doadora de elétrons para sacrifício mais usada nestes sistemas de foto-catálise homogênea.^{11,41} Sob estas condições reacionais os principais produtos obtidos são CO, HCOO^- e HCOOH , no entanto, estes sistemas os produzem com baixa eficiência catalítica e pouca seletividade. Além de rotas puramente fotocatalíticas, as vias híbridas também existem, como a redução foto-eletrouímica do CO_2 , que ocorre através de dois sistemas: (i) pelo emprego de semicondutores com moléculas catalisadoras em solução, e (ii) por catalisadores moleculares ancorados na superfície de semicondutores.

Por exemplo, a obtenção do metanol pode ocorrer pela incidência de luz em um fotocatalisador de p-GaP (111) com a piridina como catalisador molecular em solução.⁴² Este processo resume-se basicamente em algumas etapas: (i) separação de cargas no semicondutor, (ii) a transferência de elétrons no sentido semicondutor (banda de condução) $\rightarrow$ molécula em solução, e (iii) o catalisador molecular converte o CO_2 para o produto desejado. De modo semelhante, semicondutores com moléculas ancoradas em sua superfície mostram vantagens de catálise heterogênea e homogênea, como a fácil separação produto-catalisador e a seletividade, respectivamente. No entanto, a baixa eficiência Faradaica de conversão é uma barreira a ser superada, bem como o esforço em manter intacta a ligação entre a molécula e a superfície semicondutora.

1.5 Redução eletroquímica do CO_2

Em 1870, a Academia Francesa de Ciências relata a primeira investigação científica da conversão eletroquímica do CO_2 em ácido fórmico.⁴³ A reação ocorreu sobre um eletrodo de composição metálica de zinco.⁴³ No entanto, a década de 1980 é o período em que ocorre um

aumento substancial no número de publicações científicas sobre o assunto, o qual se mantém atualmente em um ritmo crescente de investigações eletroquímicas, principalmente devido ao agravamento de aspectos ambientais e energéticos. O acoplamento de fontes de energia sem conteúdo de carbono à redução eletroquímica do CO₂ gera combustíveis de carbono zero. Este processo é considerado uma fotossíntese artificial, como citado na Seção 1.4. Porém, os métodos eletroquímicos podem se acoplar a variados métodos limpos de obtenção de energia além da irradiada pelo sol. Característica a qual tem chamado a atenção da comunidade científica para a investigação e transposição de barreiras desta via de redução do CO₂.

De modo geral, os desafios encontrados neste processo podem variar conforme a forma que se encontra o catalisador: molecular ou heterogêneo. Posteriormente, os materiais catalíticos, meio reacional, pressão do CO₂, temperatura, potencial e o sistema eletroquímico são fatores que podem vir a interferir no processo de redução eletroquímica do CO₂ e a obtenção dos produtos. Até o presente momento tem-se o relato de conversão do CO₂ em diversos produtos, no entanto os mais comumente citados são: monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), íon formato (HCOO⁻), metanol (CH₃OH), etanol (CH₃CH₂OH), isopropanol (CH₃CH(OH)CH₃), metano (CH₄), etileno (C₂H₄), ácido oxálico (HOOC-COOH), ácido glioxílico (HCOCOOH), acetona (CH₃COCH₃) e formaldeído (CH₂O).⁴⁴

1.5.1 Catalisadores moleculares

Os complexos moleculares podem ser empregados como catalisadores, e são feitos através de duas formas: (i) imobilização na superfície de um eletrodo ou (ii) diretamente em solução. Destes complexos, os mais comumente empregados são os metais de transição em complexos com ligantes (i) macrocíclicos, (ii) bipyridina e (iii) fosfina. O primeiro relato de conversão do CO₂ por catalisadores de complexos macrocíclicos, com o uso de tetraazomacrociclos de cobalto e níquel, obteve eficiência na conversão a CO em potenciais de -1,1 V a -1,4 V (*vs.* SHE) e meio reacional composto por LiClO₄ em água e acetonitrila.⁴⁵ Da mesma forma, complexos de [Ni^{II}(cyclam)]²⁺ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) (Figura 10a) são estáveis e altamente eficientes na obtenção de CO em meio exclusivamente aquoso e potencial de -0,6 V (*vs.* SHE).⁴⁶ A geometria do ligante é um aspecto importante neste tipo de catálise, uma vez que facilitar o acesso ao metal central pode tornar os catalisadores mais eficientes, como quando é comparado a atividade do [Ni^{II}(cyclam)]²⁺ ao níquel ligado a moléculas de cadeia aberta ou insaturadas, sendo os últimos com pouca atividade catalítica.⁴⁷

A atividade catalítica de conversão do CO_2 em CO também encontra-se no complexo macrocíclico porfirina ferro⁽⁰⁾ (Figura 10b), quando aplicado em dimetilformamida (DMF) com a presença de um ácido de Brønsted. O sistema de catálise opera na presença de ácidos de Brønsted, como 1-propanol, 2-pirrolidona ou $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2,2,2-trifluoroetanol), e potencial em -1,3 V (*vs.* SHE).⁴⁸

Figura 10 – Moléculas dos complexos metálicos com ligantes macrocíclicos.

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de MIKKELSEN, M.; JORGENSEN, M.; KREBS, F. C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 1, p. 43-81, 2010.³⁰

O complexo metálico com ligante de bipyridina, $\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (bipy = 2,2'-bipyridina), possui atividade na redução do CO_2 em CO a potencial de -1,3 V (*vs.* SHE) com o uso de uma mistura de DMF e água na proporção 9:1, segundo estudo pioneiro publicado em 1984,⁴⁹ onde o aumento da porcentagem de água no meio mostra uma relação direta com a diminuição da formação de CO pelo catalisador. A partir do $\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}$, complexos com a substituição de ligantes são propostos, como o $\text{Re}(\text{bipy-tBu})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (bipy-tBu = 4,4'-di-terc-butil-2,2'-bipyridina) (Figura 11), que opera rapidamente na conversão de CO_2 à CO em acetonitrila, o qual é atribuído um aumento de atividade catalítica devido à pouca formação de dímeros.⁵⁰ Outros complexos como os de rutênio com ligantes de bipyridina (*e. g.* $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$), podem gerar produtos como CO e HCOO^- em DMF à -1,2 V (*vs.* SHE).⁵¹ Com uma seletividade maior, complexos de ródio com ligantes de bipyridina (*e.g.* *cis*- $[\text{Rh}(\text{bipy})_2\text{X}_2]^+$ sendo X = Cl^- ou TfO^- (trifluorometanossulfonato)) produzem o formato em potencial de -1,3 V (*vs.* SHE).⁴⁷

Figura 11 – Molécula de um complexo metálico com ligante bipyridina.

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de SMIEJA, J. M.; KUBIAK, C. P. $\text{Re}(\text{bipy-tBu})(\text{CO})_3\text{Cl}$ -improved catalytic activity for reduction of carbon dioxide: IR-spectroelectrochemical and mechanistic studies. **Inorg. Chem.**, v. 49, n. 20, p. 9283-9289, 2010.⁵⁰

Os complexos metálicos com ligantes de fosfina também apresentam capacidade de formar CO, como a catálise através da molécula de $[\text{Pd}(\text{trifosfina})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (Figura 12) em baixos sobrepotenciais.⁵² Neste complexo, a acetonitrila (CH_3CN) como substituinte tem uma fraca ligação com o centro metálico, o que favorece a ligação metal-oxigênio (M-O) durante a catálise, e portanto, gera maiores taxas de conversão do CO_2 .

Figura 12 - Molécula de um complexo metálico com ligante fosfina.

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de MIKKELSEN, M.; JORGENSEN, M.; KREBS, F. C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 1, p. 43-81, 2010.³⁰

Por outro lado, catalisadores moleculares baseados em complexos binucleares de cobre (Figura 13) são capazes de converter dióxido de carbono em oxalato.⁵³⁻⁵⁴ Basicamente, o mecanismo possui três etapas: inicia pela (i) redução eletroquímica⁵³⁻⁵⁴ (ou através do ascorbato de sódio)⁵⁴ do complexo de Cu(II) em Cu(I), (ii) a espécie reduzida interage com o CO_2 do ar e o converte em oxalato, que liga os dois centros metálicos de cobre, e por fim (iii) o oxalato é

liberado em solução como ácido oxálico pelo ataque de um ácido mineral (*e. g.* HCl ou HNO₃) ao complexo de cobre, que então é regenerado à Cu(II).

Figura 13 – Molécula de um complexo binuclear de cobre.

Complexo binuclear de cobre

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de POKHAREL, U. R.; FRONCZEK, F. R.; MAVERICK, A. W. Reduction of carbon dioxide to oxalate by a binuclear copper complex. **Nature Communications**, v. 5, n. 5883, p. 1-5, 2014.⁵⁴

Boa parte dos relatos sobre eletro-redução do CO₂ com catalisadores moleculares resultam em produtos através da transferência de no máximo dois elétrons. No entanto, existem moléculas que possuem atividade eletroquímica na obtenção de produtos mais reduzidos, como formaldeído e metanol. Este comportamento é encontrado em moléculas orgânicas e heterocíclicas aromáticas que contêm nitrogênio, como a piridina e o imidazol.⁵⁵⁻⁵⁶ Ambas as moléculas funcionam de maneira semelhante durante a catálise, onde os seus respectivos cátions, piridínio (Figura 14) ou imidazólio, atuam em etapas sequenciais no transporte de um elétron/próton para a efetividade das reações que envolvem múltiplas transferências de elétrons/prótons. Acoplado à um eletrodo de platina, a piridina requer um baixo sobrepotencial para a produção de metanol, bem como quando acoplada a um sistema fotoeletroquímico, como num semiconductor p-GaP.⁵⁷

Figura 14 – Piridina e o respectivo cátion piridínio.

Fonte: Adaptação de Moraes (2016) a partir de YAN, Y.; ZEITLER, E. L.; GU, J.; HU, Y.; BOCARSLY, A. B. Electrochemistry of aqueous pyridinium: exploration of a key aspect of electrocatalytic reduction of CO₂ to methanol. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 135, n. 38, p. 14020-14023, 2013.⁵⁵

1.5.2 Catalisadores heterogêneos

A partir dos anos 1980, os estudos de eletrocatalise heterogênea mostraram resultados prósperos no que diz respeito à conversão do CO₂ em produtos, como o monóxido de carbono, formato, metano, etileno, etanol e isopropanol.⁵⁸⁻⁵⁹ Desde então, a correlação direta entre os tipos de cátodos metálicos e o produto formado é um fato comprovado.

Como forma de distingui-los quatro grupos de metais foram propostos quando em solução aquosa, e estão resumidos na Tabela 3: (i) Pb, Hg, Tl, In, Sn, Cd e Bi; (ii) Au, Ag, Zn, Pd e Ga; (iii) Cu; e (iv) Ni, Fe, Pt e Ti,^{13,58-60} onde os metais do grupo (i) possuem altos sobrepotenciais para a ocorrência da HER, ínfima adsorção de CO e fraca estabilização do intermediário CO₂^{•-}, o que leva por gerar seletivamente o íon formato/ácido fórmico. O grupo (ii) possui o monóxido de carbono como principal produto, devido às características de quebra da ligação C-O e a fraca adsorção do CO. No grupo (iii) está classificado somente o cobre devido a sua característica de converter o CO₂ a moléculas mais reduzidas, como hidrocarbonetos, e isto é atribuído devido a força de adsorção do CO possuir magnitude adequada para a sua completa redução, segundo o princípio de Sabatier. Por fim, os metais do grupo (iv) têm baixos sobrepotenciais para a HER e forte adsorção de CO, o que favorece o hidrogênio como produto.

Tabela 3 – Relação entre cátodo metálico e o produto formado na eletro-redução do CO₂ em eletrólito aquoso (KHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ e T = 18.5 ± 0.5 °C).

Metal	Produto
Grupo i (Pb, Hg, Tl, In, Sn, Cd, Bi)	HCOO ⁻ / HCOOH
Grupo ii (Au, Ag, Zn, Pd, Ga)	CO
Grupo iii (Cu)	CH ₄ , C ₂ H ₄ , HCOO ⁻ , CO, CH ₃ CH ₂ OH, CH ₃ (CH)CH ₃ OH
Grupo iv (Ni, Fe, Pt, Ti)	H ₂

Fonte: HORI, Y.; WAKEBE, H.; TSUKAMOTO, T.; KOGA, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1833-1839, 1994.⁵⁸

No grupo (iv), apesar dos metais apresentarem seletividade para formação de hidrogênio, o qual neste processo é considerado um produto indesejado devido à concorrência das reações de redução do CO₂ e da água, alguns estudos mostram que em determinadas condições é possível a produção de compostos que contenham carbono. Como exemplo, Perathoner *et al.*⁶¹ obtiveram isopropanol em eletrocatalisadores nanoparticulados de ferro e platina suportados em nanotubos de carbono.

Recentemente, materiais à base de platina foram empregados como cátodos por Ampelli *et al.*⁶² através da platina modificada com polímero e suportada em nanotubos de carbono para a obtenção de diversos produtos, entre os majoritários estiveram o metanol e a acetona; Koper *et al.*⁶³ pelo uso de nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt suportadas em carbono para obtenção de ácido fórmico; e Jaramillo *et al.*⁶⁴ pela aplicação de platina hibridizada com polianilina, onde obtiveram formato, monóxido de carbono, metanol e metano. Portanto, além da classificação proposta por Hori *et al.*⁵⁸, a estrutura e a composição do catalisador aplicado podem interferir no produto final do processo eletrocatalítico, uma vez que altera a interação entre CO₂ e o hidrogênio adsorvido na superfície do metal, como mostram Brisard *et al.*⁶⁵ em Pt via Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry* – DEMS) *on-line*.

Por outro lado, a produção de hidrocarbonetos, como metano, etileno e álcoois é uma característica única do cobre em eletrólito aquoso e baixa temperatura, mesmo em sua forma

bulk, detectada por Hori *et al.*⁶⁶ Devido a isto, o metal encontra-se isolado no grupo (iii), e possui o maior número de investigações relacionadas tanto em sua forma metálica quanto por materiais à base de cobre para a conversão do CO₂. Além de metano, etileno e álcoois, os eletrodos de cobre na forma metálica podem produzir CO e HCOOH/HCOO⁻ dependendo do potencial no qual são submetidos. Por exemplo, Gattrell *et al.*⁶⁷ mostraram que em potenciais menos catódicos, como até -1,3 V vs. SHE, a produção de formato atinge valores consideráveis de densidade de corrente, se comparado ao metano e etileno que sofrem um grande aumento em valores de potenciais mais negativos. Somado a isto, eletrodepósitos de nanopartículas de cobre mostraram que os produtos podem variar conforme a morfologia do material⁶⁸⁻⁶⁹, bem como em relação à composição química.

Então, uma grande variedade de materiais à base de cobre é proposta, como em forma de óxidos, ligas e bimetálicos. Watanabe *et al.*⁷⁰⁻⁷¹ testaram diversas ligas de cobre contendo níquel, estanho, chumbo, zinco, cádmio e prata, e foi obtido metanol ao utilizar cobre-níquel como cátodo em potencial próximo de -0,5 V vs. SHE, e ácido fórmico para cobre-estanho e cobre-chumbo por volta de -1,5 V vs. SHE. Já as ligas de cobre-ouro apresentaram comportamentos distintos, uma vez que, se comparadas na forma de nanoestruturas produzem metanol e etanol,⁷² e em sua forma bulk convertem CO₂ a monóxido de carbono.⁷³ No entanto, o cobre metálico sofre com a sua rápida desativação durante o processo eletrocatalítico, a qual pode ser causada por impurezas do meio reacional,⁷⁴⁻⁷⁵ adsorção de intermediários e deposição de carbono.⁷⁶ A reativação pode ser realizada através de técnicas eletroquímicas, como a eletro-redução pulsada, polarização anódica ou *stripping* anódico periódico.^{75,77-78} Em contrapartida, Kanan *et al.*⁷⁹ contornaram este problema com o uso de um cátodo de óxido de cobre (Cu₂O) com camada espessa formada em altas temperaturas sobre o metal, e a aplicação de baixos potenciais (-0,5 V vs. SHE) resultando na conversão em ácido fórmico e monóxido de carbono. Mais recentemente, Zhou *et al.*⁸⁰ relataram comportamento semelhante ao submeter catalisadores nanoestruturados de óxido de cobre durante 20 horas em potencial de -1,1 V vs. SHE. O óxido de cobre com a adição do óxido de zinco na proporção de 1:1 pode produzir metanol com uma eficiência de 18% em potencial de -1,3 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻, segundo o estudo de Albo *et al.*⁸¹ em KHCO₃ 0,5 mol L⁻¹, o qual ocorreu de maneira contínua através de uma célula eletroquímica do tipo filtro-prensa.

De maneira complementar ao processo de eletro-redução do CO₂, Koper *et al.*⁸² mostraram, através de ciclagens voltamétricas, que o cobre policristalino tem a capacidade de reduzir diretamente a espécie HCO₃⁻ à formato em soluções de KHCO₃ 1,0 mol L⁻¹ com pico de redução em aproximadamente -0,8 V vs. SHE. Comportamentos semelhantes foram

observados para cátodos de paládio⁸³ e mercúrio metálicos⁸⁴, bem como para substratos de ouro⁸⁵ e paládio suportado.⁸⁶ O paládio metálico se encontra no grupo (ii), junto com ouro, prata, zinco e gálio, o qual produz grandes quantidades de CO, e alguma formação de ácido fórmico ou formato.⁸⁷⁻⁸⁹ No entanto, nanoestruturas de paládio suportadas em carbono demonstraram capacidade em converter o CO₂ em formato com maior seletividade e baixos sobrepotenciais, segundo Min e Kanan,⁹⁰ assim como Koper *et al.*⁹¹ obtiveram ácido fórmico em cátodos de paládio eletrodepositados sobre platina.

Os eletrocatalisadores à base de prata e ouro, mesmo com variações morfológicas e estruturais, formaram monóxido de carbono em elevada quantidade.⁹²⁻¹⁰⁰ Em contrapartida, cátodos constituídos por óxido de gálio (Ga₂O₃) produziram ácido fórmico, o qual cálculos de DFT relacionou à estabilização do intermediário formato na superfície do catalisador.¹⁰¹

Os metais do grupo (i) possuem alta seletividade na produção do formato/ácido fórmico em eletrólito aquoso, além disso são metais considerados de baixo custo, porém em sua grande parte apresentam alta toxicidade. Dentre todos, o metal que possui a melhor relação entre custo, toxicidade e seletividade para a conversão do CO₂ em formato/ácido fórmico é o estanho.^{58, 60, 102-103} Somado a isto, a característica dos produtos formato e ácido fórmico como armazenadores de energia tem chamado a atenção dos pesquisadores, uma vez que são empregados em células a combustível ou como armazenamento de hidrogênio de forma promissora.^{31, 104-106}

De início, os eletrodos de estanho na forma metálica são aplicados para eletro-redução do CO₂. Por exemplo, Ikeda *et al.*¹⁰⁷ obtiveram formato, hidrogênio e monóxido de carbono ao submeter o eletrodo à potenciais de -1,8 a -2,5 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻ em perclorato de tetraetilamonio (TEAP) aquoso 0,1 mol L⁻¹, onde atingiu o máximo de eficiência Faradaica para a produção de formato em -2,1 V. Hori *et al.*⁵⁸ mostraram resultados semelhantes em eletrólito de KHCO₃ 0,1 mol L⁻¹, onde a um potencial de -1,45 V vs. SHE foi obtido eficiência em torno de 50 % maior. Recentemente, Alvarez-Guerra *et al.*¹⁰⁸ atingiram um rendimento cerca de 25 % maior quando cátodos metálicos de estanho bulk foram usados frente o chumbo.

No entanto, Prakash *et al.*¹⁰⁹ relataram melhores resultados quando foram utilizadas partículas de estanho em superfícies de carbono, devido a relação entre a alta área catalítica, o aumento do potencial de redução, e a consequente menor energia necessária para o processo. Também de modo comparativo, Meyer *et al.*¹¹⁰ chegaram a uma melhor resposta na eletro-redução do CO₂, em 0,1 mol L⁻¹ de NaHCO₃ e -1,6 V vs. SHE, ao empregar eletrodos de SnO₂ com suporte de carbono e grafeno. Apesar do alto potencial aplicado ser capaz de reduzir a espécie Sn⁴⁺ à Sn⁰ na superfície, Kanan *et al.*¹¹¹ constataram que o aumento de rendimento do

óxido de estanho estava ligado à formação de uma camada superficial de Sn/SnO_x com atividade catalítica superior a encontrada naturalmente no metal. Somado a isto, quando se retirou a camada de óxido presente na superfície do metal através de tratamentos químicos foi gerado um decaimento na atividade catalítica.¹¹²

Os amplos relatos da aplicação do processo em outros tipos de sistemas, como através do uso de Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG),¹¹³⁻¹¹⁹ eletrodo de feltro de carbono,¹²⁰ eletrodos de leito fixo,^{103, 121} em célula eletroquímica hermética e sem divisão,¹²² tipo H,¹¹¹⁻¹¹² filtro-prensa¹²³ e microbiana,¹¹⁶ não trouxeram um consenso em relação ao mecanismo da reação de eletro-redução do CO₂. Isto mostra que ainda existe um enorme campo a ser explorado neste aspecto.

Desde os estudos de Hori *et al.*⁵⁹ existe a ideia de divisão entre duas vias de mecanismos para a eletro-redução do CO₂, sendo uma via para a obtenção do formato/ácido fórmico e outra para os hidrocarbonetos. Onde é amplamente aceito que o ácido fórmico não pode ser reduzido para outros produtos, bem como o CO é o principal intermediário para a formação dos hidrocarbonetos.^{59,124} A distinção entre estas vias pode estar relacionada com o sítio de ligação do intermediário carboxil (*COOH) ao catalisador, por exemplo a ligação através do carbono leva à um aumento na produção de CO, e a ligação pelo oxigênio (um ou os dois) gera preferencialmente o formato.¹²⁵

Existe um consenso de que a complexidade das reações é alta, principalmente para a produção de hidrocarbonetos, como mostra Jaramillo *et al.*¹²⁶ através da obtenção de 12 diferentes produtos ao utilizar cátodos de cobre. Portanto, a fim de esclarecer as etapas, recentemente, Koper *et al.*^{125,127-128} reuniram estudos experimentais e resultados de DFT para propor mecanismos catalíticos frente o cobre, o qual está presente em sua forma monocristalina: Cu (111) e Cu (100), como retrata a Figura 15. De início, o CO adsorvido é o intermediário em comum na obtenção de CH₄ (Figura 15a – setas azuis) e C₂H₄ (Figura 15b – setas cinzas). Onde a redução à formil (*CHO ou *COH) leva a obtenção do metano e metanol, como produtos majoritário e minoritário, respectivamente (Figura 15a – setas azuis e pretas). Já a partir da dimerização do CO, em potenciais mais anódicos, ocorre a produção do etileno através do intermediário *C₂O₂, na qual a sua formação é a etapa determinante da reação (EDV₂) (Figura 15b – setas cinzas). Em potenciais mais catódicos, o mecanismo de conversão ao metano pode levar também ao etileno, segundo estudo realizado por Nørskov *et al.*¹²⁹

Figura 15 – Vias reacionais propostas para a reação de eletro-redução do CO_2 à diversos produtos como: a) CH_4 (setas azuis), CH_3OH (setas pretas) e HCOO^- (setas laranjas); b) C_2H_4 (setas cinzas) e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (setas verdes); c) HCOO^- com H ligado ao catalisador (setas roxas). Os potenciais mencionados são *versus* SHE.

Fonte: KORTLEVER, R.; SHEN, J.; SCHOUTEN, K. J. P.; CALLE-VALLEJO, F.; KOPER, M. T. M.; Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, p. 4073-4082, 2015.¹²⁵

A via reacional mais especulada para os metais do grupo i, como o estanho, é proposta através da formação do radical ânion $\text{CO}_2^{\cdot-}$ adsorvido, e a consequente reação com a água (ou H^+) para obtenção de formato/ácido fórmico (Figura 15a – setas laranjas),^{102,125} assim como através da reação entre a espécie e a vizinhança (H_2O ou H), sendo ambas adsorvidas no metal

(Figura 15c).^{125,130} Meyer *et al.*¹¹⁰ propuseram mecanismo semelhante (Equações 28-32) em SnO₂ a partir de análises de voltametria de varredura linear e curvas de Tafel, onde a adsorção do radical ânion ocorre com seguida transferência eletrônica envolvendo as espécies HCO₃⁻ do meio, e por fim resulta em formato e carbonato, sendo o segundo regenerado à HCO₃⁻ ao reagir com CO₂.

No entanto, recentemente, Bocarsly *et al.*¹³¹ obtiveram resultados via espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada *in situ* para a eletro-redução do CO₂ em eletrocatalisadores de SnO₂ e Sn₆O₄(OH)₄, onde relaciona a produção de formato a um novo intermediário, que é formado apenas superficialmente, o carbonato ligado ao estanho (Sn-CO₃⁻ bidentado e Sn-CO₃⁻ monodentado). Além disto, sugere que a atividade eletrocatalítica do SnO₂ está ligada à formação de espécies óxido-hidróxido de estanho (II) na superfície, como mostra a Figura 16, uma vez que ambos os catalisadores testados apresentam similaridades em meio ácido (pH = 4,4).¹³¹ Comportamento semelhante é encontrado para o cátodo de índio, onde o carbonato se liga na superfície do In(OH)₃.¹³²

Figura 16 – Sugestão de mecanismo para a eletro-redução do CO_2 em cátodos de SnO_2 e $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. “SnO” representa a espécie ativa óxido-hidróxido de estanho (II).

Fonte: BARUCH, M. F.; PANDER III, J. E.; WHITE, J. L.; BOCARSLY, A. B. Mechanistic insights into the reduction of CO_2 on tin electrodes using in Situ ATR-IR spectroscopy. *ACS Catal.*, v. 5, p. 3148-3156, 2015.¹³¹

1.6 Ciclo de estocagem de hidrogênio no par $\text{CO}_2/\text{HCOO}^-$

O hidrogênio é considerado um forte candidato a portador de energia do futuro, e a revisão de sua forma de obtenção e armazenamento são os caminhos para o desenvolvimento de uma fonte energética renovável e limpa.¹³³⁻¹³⁵ Para o desenvolvimento dessa tecnologia, o principal desafio é a sua estocagem de modo eficiente e segura, bem como, que o sistema atue de maneira interconvertível, o qual é um outro aspecto importante para a sua aplicação. Os sistemas baseados nos ciclos de estocagem de hidrogênio a partir de moléculas orgânicas têm atraído enorme atenção, devido à grande parte destes materiais possuírem características como baixo peso, valor comercial reduzido quando comparado a outras formas de armazenamento, e serem líquidos em condições ambientes de temperatura e pressão.¹³⁵⁻¹³⁶

Basicamente, as etapas do ciclo de estocagem de hidrogênio ocorrem através de duas reações: a hidrogenação e a desidrogenação. Por exemplo, os compostos benzeno/ciclo hexano, metil-ciclo hexano/tolueno e hidrocarbonetos poliaromáticos são compostos amplamente

testados como pares de moléculas desidrogenadas/hidrogenadas para o armazenamento do hidrogênio.^{135, 137-139} No entanto, as altas temperaturas (> 300 °C) que o processo requer, aliada à toxicidade e à possibilidade de um poluente de risco são as desvantagens relacionadas ao uso destes solventes orgânicos em grande escala.

Em vista disto, os pares CO_2/HCOOH (meio ácido) ou $\text{CO}_2/\text{HCOO}^-$ (meio alcalino) ganham espaço ao possuírem características favoráveis, como a menor toxicidade e a possibilidade de acoplar o CO_2 ao processo como matéria-prima.^{31, 140-142} Vantagem extra está relacionada ao par $\text{CO}_2/\text{HCOO}^-$, uma vez que o formato é menos corrosivo, não irritante e possui maior facilidade no manuseio em relação ao ácido fórmico.¹⁴³

As vias de interconversão proposta para ambos os pares são através de processos com reações puramente químicas, que envolvem etapas com altas temperaturas e/ou pressões para o armazenamento/liberação do hidrogênio;^{142, 144-148} ou eletroquímicas, na qual o hidrogênio é armazenado e liberado pelo reposicionamento de elétrons e prótons através de eletrodos, enquanto pode-se gerar energia a temperatura e pressão ambiente.^{37, 85, 91} A característica amplamente mais branda na qual a via eletroquímica pode ocorrer a torna vantajosa frente a outra rota.

No entanto, a recente abordagem destes pares de armazenamento de hidrogênio através de processos eletroquímicos pode ser evidenciada na literatura pela escassez de publicações. Como exemplo, a investigação pioneira de Hirst *et al.*³⁷ em 2008, que utiliza a enzima formato desidrogenase imobilizada em um eletrodo de grafite pirolítico para a conversão seletiva do CO_2 à formato e, além disto, que mostra *via* voltametria cíclica que o processo interconversivo ocorre de maneira reversível. A partir disto, recentemente trabalhos foram publicados por Koper *et al.*⁹¹ e Sreekanth e Phani⁸⁵, no qual um eletrodo à base de paládio mostra capacidade de realizar o processo de interconversão do par CO_2/HCOOH , através da eletro-redução do CO_2 e eletro-oxidação do HCOOH de maneira reversível em um pH ácido.⁹¹

2 OBJETIVOS

Considerando o cenário exposto acima, foram definidos os seguintes objetivos para este trabalho:

- Síntese de eletrocatalisadores nanoestruturados, suportados sobre pó de carbono, formados por Sn e Sn modificado com Co, Cu e Pd;
- Caracterização física dos materiais através de Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia por energia Dispersiva de raios X (EDX);
- Identificação do comportamento eletroquímico dos eletrocatalisadores frente à eletro-redução do CO_2 em HCOO^- , e a quantificação dos íons formato através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE);
- Compreender e avançar no entendimento dos parâmetros que governam a eletrocatalise de eletro-redução do CO_2 para HCOO^- e definição do domínio de potenciais e tempo para maximização da eficiência de conversão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos materiais à base de estanho suportados em carbono

A partir do método de impregnação os seguintes materiais foram sintetizados: (i) Sn/C, (ii) Cu-Sn/C, (iii) Sn-Pd/C e (iv) Co-Sn/C. De início, as massas de carbono Vulcan[®] XC-72R e dos respectivos sais precursores: (i) cloreto de estanho (SnCl₂), (ii) nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O), (iii) cloreto de paládio (PdCl₂) e (iv) cloreto de cobalto hexahidratado (CoCl₂·6H₂O) foram medidas em uma balança analítica seguindo proporção próxima a 4:1 (m/m). Para os materiais com a presença de dois sais (ii, iii e iv) foram usados seguindo a proporção atômica de Cu₆Sn₅, Sn₄Pd₁ e Co₃Sn₂ seguindo os respectivos diagramas de fases. A dispersão do carbono e do sal precursor foi realizada em álcool isopropílico e água, respectivamente, seguida de posterior mistura dos componentes. Em seguida, a mistura foi submetida à agitação magnética com aquecimento em banho-maria até a completa evaporação dos solventes. Após a secagem do material em estufa durante 24 horas a aproximadamente 60 °C, o mesmo foi levado ao tratamento térmico em um forno do tipo tubular seguindo as temperaturas e as respectivas atmosferas as quais foram submetidos, como resumido na Tabela 4. A partir do material Sn/C foram sintetizados dois pós catalíticos com diferentes tratamentos térmicos, e para a distinção entre eles, o material tratado à 400 °C foi atribuído a nomenclatura de Sn/C-400.

Tabela 4 – Tratamento térmico empregado nos materiais à base de estanho.

Material	T / °C	t / h	Atmosfera
Sn/C	300	3	Ambiente
	400	1	H ₂
Cu-Sn/C	400	1	H ₂
Sn-Pd/C	400	1	H ₂
Co-Sn/C	400	1	H ₂

Fonte: Autoria própria.

3.2 Caracterização física dos materiais

3.2.1 Difração de raios X

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi empregada para a determinação de características estruturais dos materiais sintetizados. Um difratômetro da marca Rigaku®, modelo Ultima IV que operou à 40 kV e 30 mA foi utilizado para esta análise. As medidas foram realizadas em um intervalo de 10 ° a 100 ° do ângulo 2θ, velocidade de varredura de 1 ° min⁻¹ e incidência de radiação Cu Kα com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Os picos cristalográficos presentes nos difratogramas de Raios X foram identificados através de padrões do *Powder Diffraction File* (PDF) contidos no banco de dados do software *Crystallographica Search-Match*.¹⁴⁹ O tamanho médio dos cristalitos foi estimado através da equação de Scherrer (Equação 33). Nesta equação, o d corresponde ao diâmetro médio dos cristalitos, k é a constante de proporcionalidade relacionada ao formato da partícula, λ é comprimento de onda da radiação, β é a largura do pico à meia altura (em radianos) e θ é o ângulo de difração (em graus). As partículas foram consideradas como esféricas, portanto $k = 0,9$.

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (33)$$

3.2.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

A composição atômica dos materiais sintetizados foi estimada através da análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX). O equipamento de EDX da marca Oxford Instruments®, modelo Isis System Series 300 com resolução de 133 eV a 5,9 keV, detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (*Atmosphere Thin Window*) e área de 10 mm² foi usado para a análise. O equipamento estava acoplado a um microscópio eletrônico da marca Zeiss®, modelo LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30 %, corrente de 2,82 A e I probe de 4,5 nA. A área da amostra analisada foi de 320 x 320 μm.

3.3 Caracterização eletroquímica

3.3.1 Sistema de trabalho

Os materiais sintetizados na forma de pó: (i) Sn/C, (ii) Sn/C-400, (iii) Cu-Sn/C, (iv) Sn-Pd/C e (v) Co-Sn/C, tiveram 10 mg de suas massas dispersas em uma suspensão composta por 2,5 mL de álcool isopropílico (Aldrich®) e 250 µL de Nafion® (DuPont®) 5 % (v/v). Posteriormente, o eletrodo de trabalho foi confeccionado sobre papel carbono, *Toray Carbon Paper* (TCP – E-Tek Inc.) com espessura de 370 µm, através da adição de 500 µL desta suspensão em ambas as faces. A cada 10 µL dos 1 mL totais foi realizada a etapa de secagem em temperatura de aproximadamente 40 °C durante 5 minutos. Finalizou-se com 600 µL de Nafion® 0,05% (v/v) em ambas as faces com o mesmo procedimento de secagem.

Para comparação, um eletrodo de trabalho foi preparado sem a presença do suporte de carbono através da adição do sal precursor de estanho direto no papel carbono, e posteriormente, levado a tratamento térmico em atmosfera ambiente durante 3 horas à 300 °C. Este catalisador recebeu a nomenclatura de Sn/TCP. Portanto foram produzidos um total de 6 eletrodos de trabalho em papel carbono, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Resumo dos eletrodos utilizados no sistema eletroquímico.

Eletrodo			
Eletrodo de trabalho		Contra-eletrodo	Referência
Papel carbono	Sn/C	Placa de platina	Ag/AgCl/Cl ⁻ (KCl saturado)
	Sn/C-400		
	Sn/TCP		
	Cu-Sn/C		
	Sn-Pd/C		
	Co-Sn/C		
Fio metálico	Estanho	Platina	Platina
	Paládio		
	Platina		

Fonte: Autoria própria.

Além dos eletrodos em papel de carbono, fios metálicos comerciais também foram empregados no sistema eletroquímico, como os eletrodos de estanho, paládio e platina. Somado ao eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo de platina e o referência de Ag/AgCl/Cl⁻ (KCl

saturado) integram a célula eletroquímica ligada ao potenciostato Autolab PGSTAT30. A célula eletroquímica consistiu em uma do tipo H com dois compartimentos separados por uma membrana de troca iônica (Nafion[®] 115), conforme descrito na Figura 17. Em todos os casos, o eletrólito foi formado por 10 mL de NaHCO₃ 1,0 mol L⁻¹, nos dois compartimentos. Durante os experimentos, o compartimento do eletrodo de trabalho foi exposto a um fluxo controlado de dióxido de carbono de alta pureza à 0,08 mL min⁻¹.

Figura 17 - Sistema experimental utilizado para a caracterização eletroquímica.

Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Eletro-redução do CO₂

Inicialmente, a eletro-redução do CO₂ (Figura 18 – parte verde) foi conduzida através da técnica de voltametria cíclica em até -1,8 V (*vs.* Ag/AgCl/Cl⁻) com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, em um fio de estanho metálico (estanho *bulk*), sem reposição (ou fluxo) de CO₂, com o propósito de identificar o comportamento do estanho no eletrólito bicarbonato de sódio. Após a identificação do intervalo de potencial onde ocorreu a redução do CO₂, os experimentos foram realizados através da técnica de cronoamperometria, durante 30 minutos, seguidos por medidas de CLAE para a quantificação dos íons formato. As eletrólises para a redução de CO₂ foram realizadas em potenciais de -1,3; -1,4; -1,5 e -1,6 V (*vs.* Ag/AgCl/Cl⁻) com duração variando entre 1 e 6 horas, em solução de NaHCO₃ 1,0 mol L⁻¹ saturada com CO₂.

Figura 18 – Esquema proposto de interconversão do par $\text{CO}_2/\text{HCOO}^-$. Sendo M = Co, Cu ou Pd.

Fonte: Autoria própria.

3.3.3 Eletro-oxidação do HCOO^-

A detecção, bem como a interconversão (Figura 18 – parte laranja), do formato produzido na eletro-redução do CO_2 foi realizada através de ciclagens voltamétricas em eletrodos de platina e paládio (fio com 0,5 mm de espessura e 10 cm de comprimento). O procedimento consistiu na aplicação da técnica de voltametria cíclica em intervalos de -0,7 a 0,6 V e -0,55 a 0,6 V (*vs.* Ag/AgCl/Cl⁻) para a platina e o paládio, respectivamente, a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. A etapa anterior de cada varredura voltamétrica foi feita a desaeração do eletrólito com a adição de argônio por 10 minutos.

Com o intuito de quantificar o formato produzido após cada eletrólise, duas curvas de calibração foram construídas partindo de concentrações conhecidas de formato em 1,0 mol L⁻¹ NaHCO₃: 0,5 mmol L⁻¹; 1 mmol L⁻¹; 2,5 mmol L⁻¹; 5 mmol L⁻¹; 10 mmol L⁻¹; 25 mmol L⁻¹; 50 mmol L⁻¹ e 100 mmol L⁻¹. As respectivas soluções foram submetidas à varredura voltamétrica em velocidades de 10 mV s⁻¹ e dentro do intervalo de potencial de -0,7 a 0,6 V e -0,55 a 0,6 V (*vs.* Ag/AgCl/Cl⁻) em eletrodo de platina e paládio, respectivamente. As correntes de pico de oxidação do formato foram utilizadas para a linearização da curva.

A partir da quantificação do formato, o cálculo da eficiência Faradaica (η) em porcentagem foi realizado através da Equação 34. Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday ($964853 \text{ C mol}^{-1}$), n_{HCOO^-} é o número de mols de formato produzido e calculado via curva de calibração com o volume conhecido de eletrólito na cela eletroquímica. No denominador, a integral da corrente em função do tempo, que foi obtido através do cálculo da área da curva cronoamperométrica.

$$\eta (\%) = \frac{n F n_{\text{HCOO}^-}}{\int_0^t I dt} \times 100 \quad (34)$$

3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência

A separação e detecção do formato produzido após a eletro-redução do CO_2 foi realizada em um cromatógrafo que opera com o sistema Dionex[®] P680 HPLC. Uma a coluna cromatográfica de troca iônica Aminex[®] HPX-87H foi empregada juntamente com detector UV-vis ($\lambda = 210 \text{ nm}$; $T = 27^\circ\text{C}$) e refratômetro IOTA2. Um volume de $20 \mu\text{L}$ de cada amostra foi analisado através de um sistema isocrático com fase móvel de ácido sulfúrico $3,3 \text{ mmol L}^{-1}$ e fluxo de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$. O sinal do formato foi comparado ao tempo de retenção encontrado na literatura. A área do pico foi integrada e o valor utilizado para a comparação em função do potencial aplicado na eletrólise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização física

As estruturas cristalinas dos materiais sintetizados foram verificadas através da técnica de Difractometria de Raios X, e os resultados obtidos para os materiais Sn/C, Sn/C-400, Cu-Sn/C, Sn-Pd/C e Co-Sn/C encontram-se na Figura 19. Os materiais Sn/C e Sn/C-400 mostram picos de difração característicos da fase SnO_2 com estrutura cristalina tetragonal do tipo cassiterita (PDF N° 41-1445), sendo os três mais intensos localizados em $26,3^\circ$, $33,8^\circ$ e $51,7^\circ$, e correspondem aos planos (110), (101) e (211), respectivamente, como mostra a Figura 19a. Através da forma dos picos presentes nas análises de ambos os materiais Sn/C e Sn/C-400, onde nota-se a largura a meia altura do pico expandida, pode-se indicar que houve a formação de nanocristais de SnO_2 . Os cálculos de tamanho de cristalito, empregando a equação de Scherrer (Equação 33), resultou em um valor médio de 1,5 e 1,9 nm, respectivamente. Os picos em $26,3^\circ$, atribuídos ao SnO_2 possuem uma pequena contribuição do carbono, uma vez que o grafite possui ângulo de difração em região próxima referente ao plano (002). Outro plano característico da estrutura cristalina do grafite é o (100), e encontra-se em $43,3^\circ$.

Na Figura 19b estão os difratogramas dos materiais Co-Sn/C, Cu-Sn/C e Sn-Pd/C. Para o material contendo cobalto e estanho, os três principais picos localizados em $28,6^\circ$, $33,9^\circ$ e $44,9^\circ$ evidenciam a presença da liga metálica CoSn como fase majoritária, de acordo com o padrão PDF N° 65-5600. No entanto, dois picos de baixa intensidade relativos à estrutura cristalina da liga Co_3Sn_2 também estão presentes. Portanto, o material é constituído por uma mistura de fases entre as ligas CoSn/ Co_3Sn_2 , além do suporte em carbono. Para o difratograma do material de Cu-Sn/C, foram atribuídos picos referentes a fase cristalina da liga $\text{Cu}_{3,02}\text{Sn}_{0,98}$ em sua forma ortorrômbica e ao SnO_2 tetragonal, de acordo com os padrões de DRX PDF N° 65-5721 e PDF N° 41-1445, respectivamente. Portanto, pode-se afirmar que uma porção do estanho inicialmente presente na forma de Sn^{2+} foi reduzido pela atmosfera de H_2 a Sn^0 e outra parte oxidado pela atmosfera ambiente a Sn^{4+} . Então, o material composto por Cu-Sn/C é formado por duas fases cristalinas: $\text{Cu}_{3,02}\text{Sn}_{0,98}/\text{SnO}_2$. De acordo com os padrões de DRX, a amostra Sn-Pd/C apresenta quatro picos principais ($30,6^\circ$; $32,0^\circ$; $43,8^\circ$ e $44,8^\circ$) característicos da fase cristalina do estanho metálico (PDF N° 4-673). Por outro lado, o pico referente ao paládio apresenta baixa intensidade e está levemente deslocado para a esquerda, o que pode ser atribuído a inexpressiva inserção das partículas de paládio em estanho. Portanto, o material formou duas fases metálicas segregadas, sendo o estanho o majoritário.

Figura 19 – Difratomogramas dos materiais sintetizados Sn/C, Sn/C-400, Co-Sn/C, Cu-Sn/C e Sn-Pd/C

Fonte: Autoria própria.

A composição química das amostras foi verificada via técnica de Espectroscopia por energia Dispersiva de Raios X, e os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 6. Nota-se que a proporção mássica do carbono em relação aos metais suportados está em quantidade maior ou menor que a proposta inicialmente de 4,0. Os materiais Sn/C, Sn/C-400 e Sn-Pd/C mostram proporções semelhantes entre si, porém deslocadas para valores menores, enquanto que o Co-Sn/C e Cu-Sn/C resultam em proporções próximas entre si, mas deslocadas para uma maior quantidade de carbono. Estes resultados devem ser levados em consideração posteriormente ao comparar as atividades mássicas (A/g) dos eletrocatalisadores. Por outro lado, a proporção atômica detectada para os materiais Co-Sn/C, Cu-Sn/C e Sn-Pd/C seguiu com boa aproximação os cálculos previstos de 1,5, 1,2 e 0,25, respectivamente, apesar da estrutura cristalina detectada via DRX não resultar em fases puras de Co_3Sn_2 , Cu_6Sn_5 e Sn_4Pd_1 .

Tabela 6 – Caracterização física dos materiais sintetizados à base de estanho (M = Co ou Cu ou Pd).

Material	EDX								DRX
	% mássica		Proporção mássica		% atômica		Proporção atômica		Estrutura Cristalina
	Sn-M	C	Sn-M	C	M	Sn	M	Sn	
Sn/C	30	70	1	2,3	-	-	-	-	SnO ₂
Sn/C-400	32	68	1	2,1	-	-	-	-	SnO ₂
Co-Sn/C	16	84	1	5,3	67	33	2,0	1	CoSn / Co ₃ Sn ₂
Cu-Sn/C	15	85	1	5,7	58	42	1,4	1	Cu _{3,02} Sn _{0,98} / SnO ₂
Sn-Pd/C	28	72	1	2,6	16	84	0,2	1	Sn / Pd

Fonte: Autoria própria.

4.2 Caracterização eletroquímica

O perfil voltamétrico do estanho *bulk* (fio de estanho) foi estudado em eletrólito de bicarbonato de sódio (NaHCO₃ 1,0 mol L⁻¹, pH = 8,5), com varredura de altos potenciais para -1,8 V *vs.* Ag/AgCl/Cl⁻) com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. A Figura 20 mostra que em -0,91 V *vs.* Ag/AgCl/Cl⁻ ocorre um aumento na corrente catódica, o que pode ser atribuído à redução do óxido de estanho superficial (como o SnO₂) para estanho com menor número de oxidação (como, por exemplo SnO e SnOH), de acordo com o diagrama de Pourbaix.¹⁵⁰ Em potenciais anteriores à intensa HER (~ -1,6 V *vs.* Ag/AgCl/Cl⁻) é detectado um aumento da corrente que forma um leve ombro na curva voltamétrica, dentro do intervalo de -1,3 a -1,5 V *vs.* Ag/AgCl/Cl⁻, intervalo este que foi investigado posteriormente.

Figura 20 – Voltamograma cíclico do fio de estanho metálico em NaHCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sobre altos potenciais de redução ($-1,8 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$), com velocidade de varredura 50 mV s^{-1} , e sem fluxo de CO_2 .

Fonte: Autoria própria.

Para a confirmação da ocorrência eletro-redução do CO_2 para HCOO^- , o sistema foi submetido ao processo de eletrólise dentro do intervalo de potencial selecionado na voltametria cíclica em um tempo fixo de 30 minutos. As eletrólises foram feitas nos potenciais de $-1,3$; $-1,35$; $-1,4$; $-1,45$ e $-1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ e, posteriormente, o eletrólito final foi coletado e analisado via CLAE. O pico de separação cromatográfica e o tempo de retenção foram comparados com o descrito na literatura,¹⁵¹ e foi confirmado de que o íon formato foi produzido nestas condições. Os picos foram integrados, e os valores plotados frente aos potenciais aplicados no processo de eletrólise, como mostra a Figura 21.

A partir das Figuras 20 e 21 pode-se afirmar que o processo de eletro-redução do CO_2 tem um comportamento linear crescente relacionado à quantidade de formato produzida e o potencial aplicado, onde o aumento do potencial levou a maiores quantidades de formato. Quando comparado ao voltamograma cíclico (Figura 20), o aumento da corrente no intervalo de $-1,3$ a $-1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ está relacionado à eletro-redução do CO_2 (Equação 35). Uma vez que não há fluxo de CO_2 no sistema, as espécies de CO_2 que sofreram eletro-redução são, possivelmente, originadas a partir dos equilíbrios em solução, seguindo as Equações 2, 3 e 5 (Seção 1.1.2), uma vez que a eletro-redução do HCO_3^- (ânion) é dificultada devido à repulsão eletrostática em baixos potenciais. Assim como neste trabalho, a eletro-redução do CO_2 em solução de HCO_3^- , sem a presença de CO_2 dissolvido, foi também relatada por Augustynski e

Spichiger-Ulmann⁸³, Hori e Suzuki⁸⁴ e Wrighton *et al.*⁸⁶ em cátodos de paládio, mercúrio e paládio suportado, e mais recentemente por Koper *et al.*⁸² e Sreekanth e Phani⁸⁵ em cobre policristalino e substrato de ouro, respectivamente.

Figura 21 – Área do pico de formato detectado via CLAE após a eletrólise com fio de estanho em potenciais de -1,3, -1,35, -1,4, -1,45 e -1,5 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻ durante 30 minutos em NaHCO₃ 1,0 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados da eletro-redução do CO₂ em estanho metálico, sem CO₂ dissolvido em solução, foi notado que, após 30 minutos, a taxa de produção de formato torna-se nula. Este comportamento é atribuído ao total consumo do HCO₃⁻ (repositório de CO₂ em solução) e em função do aumento local e transitório do pH do compartimento do eletrodo de trabalho devido à ocorrência da via paralela de redução da água (Seção 1.1.3 – Tabela 2). Neste caso, parte do HCO₃⁻ foi convertido em CO₃²⁻, que “aprisiona” o CO₂, não estando, portanto, disponível para a eletro-redução. Comportamento semelhante foi encontrado por Kokoh *et al.*¹⁵² em eletrodos de chumbo e em elevados valores de pH.

Por outro lado, a inserção de CO₂ gasoso em solução aquosa leva ao deslocamento do equilíbrio para o sentido de formação dos íons bicarbonato (Seção 1.1.2 – Equação 6). Assim, os experimentos seguintes foram todos conduzidos com fluxo constante de CO₂ com 0,08 mL min⁻¹.

Após experimentos de eletrólise para a eletro-redução de CO_2 utilizando Sn/C e a $-1,5$ V vs. Ag/AgCl/ Cl^- , foram feitas medidas de voltametria cíclica com eletrodos de trabalho de platina e paládio, em intervalos de potenciais de $-0,7$ a $0,6$ e $-0,55$ e $0,6$ V vs. Ag/AgCl/ Cl^- , respectivamente, com velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} . O perfil voltamétrico obtido foi comparado ao branco contendo somente NaHCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em platina e paládio, como mostrado nas Figuras 22 e 23, respectivamente. Ambos os voltamogramas apresentam regiões de hidrogênio e de oxigênio observadas em Pt e Pd, quando as varreduras foram realizadas somente em NaHCO_3 . Por outro lado, os perfis voltamétricos obtidos após os experimentos de eletrólise mostram correntes anódicas de eletro-oxidação de íons formato, tanto na varredura positiva quanto na varredura negativa, seguindo a reação:

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos da platina em eletrólitos desaerados: NaHCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (curva preta) e NaHCO_3 contendo HCOO^- após eletrólise de 4 horas a $-1,5$ V vs. Ag/AgCl/ Cl^- em Sn/C (curva azul) com velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos do paládio em eletrólitos desaerados: NaHCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (curva preta) e NaHCO_3 contendo HCOO^- após eletrólise de 4 horas a $-1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ em Sn/C (curva azul) com velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Experimentos de eletrólise foram conduzidos em $-1,3$; $-1,4$; $-1,5$ e $-1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$, em tempos fixos de 4 horas, com fluxo do CO_2 em $0,08 \text{ mL min}^{-1}$ e em eletrodo de Sn/C. As Figuras 24 e 25 mostram as voltametrias cíclicas realizadas após a etapa de eletrólise em eletrodos de platina e paládio, respectivamente. Nota-se que as correntes de oxidação do formato são crescentes conforme o potencial aplicado, e aumenta para ambos os materiais, com um máximo de corrente em eletrólise de $-1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$. Ademais, os eletrodos constituídos por paládio atingem magnitudes de corrente duas vezes maiores aos de platina, o que indica uma cinética de eletro-oxidação do HCOO^- mais rápida.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos da platina a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e intervalo de potencial de $-0,7$ a $0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ realizados após a eletrólise em tempo fixo de 4 horas sobre potenciais de $-1,3 \text{ V}$ (linha verde), $-1,4 \text{ V}$ (linha vermelha), $-1,5 \text{ V}$ (linha azul) e $-1,6 \text{ V}$ (linha rosa) com eletrodo de Sn/C e fluxo de CO_2 de $0,08 \text{ mL min}^{-1}$. O branco (linha preta) foi realizado em eletrólito de NaHCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

Figura 25 - Voltamogramas cíclicos do paládio a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e intervalo de potencial de $-0,55$ a $0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ realizados após a eletrólise em tempo fixo de 4 horas sobre potenciais de $-1,3 \text{ V}$ (linha verde), $-1,4 \text{ V}$ (linha vermelha), $-1,5 \text{ V}$ (linha azul) e $-1,6 \text{ V}$ (linha rosa) com eletrodo de Sn/C e fluxo de CO_2 de $0,08 \text{ mL min}^{-1}$. O branco (linha preta) foi realizado em eletrólito de NaHCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

A correlação entre a corrente de oxidação do formato e a concentração molar foi feita através de curvas de calibração. A partir de concentrações conhecidas de formato foram registradas voltametrias cíclicas em velocidades de 10 mV s^{-1} e, a partir das correntes do pico de oxidação no sentido negativo em relação a concentração de formato, obteve-se as curvas de calibração em eletrodo de platina e paládio, como mostrados nas Figuras 26a e 26b, respectivamente.

Figura 26 - Curvas de calibração a partir de HCOO^- : $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$; 1 mmol L^{-1} ; $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; 5 mmol L^{-1} ; 10 mmol L^{-1} ; 25 mmol L^{-1} ; 50 mmol L^{-1} e 100 mmol L^{-1} submetidos a voltametrias cíclicas à 10 mV s^{-1} em eletrodo de a) platina e b) paládio.

Fonte: Autoria própria.

A partir dos dados obtidos (Figuras 24-26), a concentração de formato produzido pôde ser determinada. Foram utilizados os valores de corrente no pico de oxidação, obtidas utilizando as sondas de Pt e Pd, após experimentos de polarização em cada um dos quatro potenciais, e para dois diferentes cátodos (Sn/C e Sn/TCP) para fins de comparação. A Figura 27 expressa os valores de concentração de formato em função do potencial. Nota-se uma tendência linear crescente para ambos os catalisadores, tanto em platina quanto paládio. Vale mencionar, aqui, que estes valores corroboraram com os obtidos anteriormente via CLAE. Portanto a corrente de oxidação do HCOO^- e o potencial aplicado estão relacionados de maneira linear e proporcional à quantidade de formato produzida no processo de eletro-redução do CO_2 .

Nestas condições, observa-se que o eletrocatalisador suportado em pó de carbono (Sn/C) possuiu maior atividade frente o processo de eletro-redução do CO_2 a HCOO^- . Além de produzir quantidades maiores de formato, apresentou eficiência Faradaica consideravelmente maior, em torno de 3 a 4% (Tabela 7) em tempos maiores (4 horas) o que pode estar relacionado a diversos fatores, como a maior área catalítica obtida pelo suporte de carbono, resistência a degradação e à desativação.

Figura 27 – Concentração de formato em função do potencial aplicado durante a eletrólise de 4 horas com eletrodos de Sn/C e Sn/TCP, e fluxo de CO_2 em $0,08 \text{ mL min}^{-1}$. Em parênteses estão representados os eletrodos de interconversão (eletro-oxidação) do formato: Pt ou Pd.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Eficiência Faradaica para a eletroredução do CO_2 à HCOO^- com eletrólise em cátodos de Sn/C e Sn/TCP durante 2 e 4 horas e fluxo de CO_2 de $0,08 \text{ mL min}^{-1}$.

Eletrocatalisador	Potencial / V	Eficiência Faradaica / %			
		2 Horas		4 Horas	
		Pt	Pd	Pt	Pd
Sn/TCP	-1,3	-	2,3	0,6	1,5
Sn/C		2,3	3,7	3,6	2,8
Sn/TCP	-1,4	1,8	2,9	2,0	1,9
Sn/C		4,4	4,1	3,6	3,0
Sn/TCP	-1,5	6,6	5,6	1,0	2,5
Sn/C		2,8	3,0	3,0	2,6
Sn/TCP	-1,6	1,0	2,5	1,2	2,1
Sn/C		4,3	4,5	2,7	2,1

Fonte: Autoria própria.

O comportamento da eletro-redução do CO_2 frente a variação do tempo de eletrólise foi testado em potencial fixo de $-1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ utilizando-se o eletrodo de Sn/C. Em todos os tempos estudados, houve a produção do formato e, com o aumento do tempo de eletrólise, observa-se um aumento de corrente de oxidação nos voltamogramas cíclicos (Figuras 28 e 29) até 6 horas de eletrólise (tempo máximo investigado neste trabalho), mostrando, também, alta estabilidade frente à eletro-redução do CO_2 .

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos da platina a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e intervalo de potencial de $-0,7$ a $0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ realizados após a eletrólise em potencial fixo de $1,5 \text{ V}$ sobre tempos de 1 hora (linha verde), 2 horas (linha vermelha), 4 horas (linha azul) e 6 horas (linha rosa) com eletrodo de Sn/C e fluxo de CO_2 de $0,08 \text{ mL min}^{-1}$. O branco (linha preta) foi realizado em eletrólito de NaHCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Voltamogramas cíclicos do paládio a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e intervalo de potencial de $-0,55$ a $0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ realizados após a eletrólise em potencial fixo de $-1,5 \text{ V}$ sobre tempos de 1 hora (linha verde), 2 horas (linha vermelha), 4 horas (linha azul) e 6 horas (linha rosa) com eletrodo de Sn/C e fluxo de CO_2 de $0,08 \text{ mL min}^{-1}$. O branco (linha preta) foi realizado em eletrólito de NaHCO_3 1 mol L^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 mostra a relação entre a concentração de formato produzida, e calculada via curva de calibração, em relação ao tempo de eletrólise, mostrando um comportamento linear crescente para ambos eletrodos-sonda: platina e paládio. Isto foi alcançado devido a introdução do CO_2 gasoso no sistema. Uma vez que sem a presença do gás, o pH do sistema se altera e atinge valores maiores e o equilíbrio $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ se desloca para a formação de carbonato, cujo a espécie é inativa em cátodos à base de estanho. Portanto, o CO_2 introduzido reage com as espécies OH^- em excesso e o processo eletroquímico pode transcorrer de maneira contínua.

Por outro lado, a eficiência Faradaica não segue a tendência linear crescente conforme se aumenta o potencial de redução aplicado ou o tempo de eletrólise. Uma vez que a carga elétrica aplicada no processo aumenta, mas não necessariamente na mesma proporção de formação do principal produto desejado, o formato. A HER é a principal causa dessa diminuição de eficiência, e em menor proporção a formação de monóxido de carbono. Por exemplo, enquanto o eletrocatalisador Sn/C atinge a eficiência Faradaica máxima em duas horas de eletrólise sobre um potencial de $-1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ ($\sim 4,5 \%$), o Sn/TCP alcança em $-1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ ($6,6 \%$) conforme Tabela 7.

Figura 30 - Concentração de formato em função do tempo aplicado durante a eletrólise em $-1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$ com eletrodo de Sn/C, e fluxo de CO_2 em $0,08 \text{ mL min}^{-1}$. Em parênteses estão representados os eletrodos de interconversão (eletro-oxidação) do formato: Pt ou Pd.

Fonte: Autoria própria.

A investigação do efeito da adição de um outro metal em conjunto com o estanho foi conduzida através de polarizações, durante 2 horas, em potencial fixo de -1,5 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻ e fluxo de CO₂ de 0,08 mL min⁻¹. A Figura 31 relaciona a quantidade de formato produzida para cada eletrocatalisador, determinada por meio das correntes de eletro-oxidação dos íons formato em Pt e Pd. Os materiais compostos por Sn-Pd/C e Cu-Sn/C mostraram atividade catalítica para a reação de conversão do CO₂ em HCOO⁻. Em contrapartida, Co-Sn/C mostrou-se inativo para a reação ou produziu quantidades muito baixas de formato, que não foram detectáveis através de técnicas eletroquímicas. Provavelmente, a inserção do cobalto desativa o estanho ao formar uma mistura de fases entre as ligas CoSn/Co₃Sn₂ e inibindo/desativando os sítios ativos do estanho. Interessantemente, o contrário ocorre através com o uso de complexos de cobalto via catálise eletroquímica molecular e fotoquímica, áreas nas quais é amplamente utilizado.^{11, 41, 45, 153}

Dentre os três catalisadores que apresentaram atividade eletrocatalítica, o Sn/C-400 atingiu o máximo de produção do formato, seguido por Sn-Pd/C e Cu-Sn/C. No entanto, ao seguir as estimativas da caracterização dos materiais sintetizados via EDX (Seção 4.1.1), a comparação direta entre os catalisadores e a quantidade de produto obtida é passível de grandes erros, uma vez que os materiais apresentam diferenças entre si em relação à quantidade de metal suportado sobre carbono. A partir disto, a concentração do formato produzida foi normalizada pela massa dos metais estimadas por EDX (Tabela 6; Sn-M, sendo M = Pd ou Cu) para fins de comparação, como mostrado na Figura 32.

Figura 31 - Concentração de formato em comparação aos catalisadores à base de estanho (Sn-Pd/C; Sn/C-400 e Cu-Sn/C) durante a eletrólise de 2 horas sobre potencial de -1,5 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻, e fluxo de CO₂ em 0,08 mL min⁻¹. Em quadrados pretos e círculos vermelhos estão representados os eletrodos de interconversão (eletro-oxidação) do formato: Pt ou Pd, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

A partir da normalização pela massa, nota-se que o catalisador de Cu-Sn/C apresentou maior taxa de produção de íons formato, sendo por volta de 25 % e 43 % maior que o Sn/C-400 e Sn-Pd/C, respectivamente. Para a compreensão do comportamento dos materiais, os resultados foram comparados aos descritos na literatura. Estudos recentes mostram que o SnO₂ sofre eletro-redução para Sn⁰. Entretanto, mesmo em potenciais baixos, foi observado a presença de óxidos e hidróxidos superficiais, que, interessantemente, são mais ativos que o Sn⁰.^{10, 109-111, 113, 117, 154} Assim, é provável que, no caso do presente estudo, os eletrocatalisadores de Sn/C e Sn/C-400 ou mesmo os modificados com o segundo metal, como o Cu-Sn/C, a superfície do Sn esteja recoberta por óxidos/hidróxidos de estanho, no domínio de potenciais em que a eletro-redução do CO₂ ocorre. Assim, com base em evidências experimentais publicadas anteriormente,^{125, 131} a atividade do estanho investigado neste trabalho foi atribuída a dois principais aspectos: (i) o estanho favorece a adsorção ou interação do CO₂ através dos átomos de oxigênio, possibilitando a transferência de prótons e elétrons sem a quebra da ligação C-O e/ou; (ii) a presença de grupos superficiais Sn-OH, mesmo em baixos potenciais, permite a interação com o CO₂ o que leva à formação de intermediários adsorvidos reativos, que sofrem a adição de prótons e elétrons para a formação de HCOO⁻. Assim, o efeito da inserção do cobre na estrutura cristalina do estanho, com a formação da fase Cu_{3,02}Sn_{0,98}, que levou à uma maior

atividade eletrocatalítica para a redução do CO_2 para HCOO^- , pode estar relacionada com a indução da formação de SnO ou SnOH com maior grau de recobrimento no Sn metálico, beneficiando ou acelerando os passos da reação eletrocatalítica descritos nos itens (i) ou (ii). No entanto, estudos adicionais são necessários para a caracterização *in situ* da natureza da superfície de nanopartículas puras de Sn/C e de Sn-Cu/C .

Figura 32 - Concentração de formato normalizada pela massa total de metais presentes nos eletrocatalisadores (Sn-Pd/C , Sn/C-400 e Cu-Sn/C), durante a eletrólise de 2 horas no potencial de $-1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-$, e fluxo de CO_2 em $0,08 \text{ mL min}^{-1}$. Em quadrados pretos e círculos vermelhos estão representados os eletrodos de interconversão (eletro-oxidação) do formato: Pt ou Pd , respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os materiais nanoestruturados sintetizados apresentaram estruturas cristalinas, sendo que o estanho apresentou-se na forma de SnO_2 , mas sofrendo eletro-redução em condições *in situ* para SnO ou SnOH . Os eletrocatalisadores à base de estanho mostraram-se ativos para a eletro-redução do CO_2 para HCOO^- a partir do potencial de -1,3 V até o máximo de -1,6 V *vs.* Ag/AgCl/Cl^- , como evidenciado pelas análises cromatográficas e por experimentos de voltametria após polarizações potenciostáticas. Em tempos de eletrólise superiores a 30 minutos, sem a adição de CO_2 externo, a formação de HCOO^- diminuiu devido ao consumo do HCO_3^- (repositório de CO_2 em solução) e em função do aumento local do pH do compartimento do eletrodo de trabalho devido à ocorrência da via paralela de redução da água. Neste caso, parte do HCO_3^- foi convertido em CO_3^{2-} , que “aprisiona” o CO_2 , não estando, portanto, disponível para a eletro-redução. Por outro lado, com fluxo de CO_2 constante no eletrólito, as correntes de oxidação do HCOO^- em Pt ou Pd mostraram um comportamento linear e crescente com a diminuição do potencial e com o aumento do tempo de polarização. A atividade eletrocatalítica frente à redução de CO_2 para HCOO^- foi atribuída a dois aspectos: (i) o estanho favorece a adsorção ou interação do CO_2 através dos átomos de oxigênio, possibilitando a transferência de prótons e elétrons sem a quebra da ligação C-O e/ou; (ii) a presença de grupos superficiais Sn-OH, mesmo em baixos potenciais, permite a interação com o CO_2 que leva à formação de intermediários adsorvidos reativos, que sofrem a adição de prótons e elétrons para a formação de HCOO^- . A eficiência máxima de corrente Faradaica para a formação de HCOO^- foi em torno de 7 % (em Sn/TCP), tendo a reação de desprendimento de hidrogênio (HER) como rota paralela. A investigação da influência da natureza do eletrocatalisador mostrou inatividade do material de Co-Sn/C, mas com aumento da atividade de Cu-Sn/C para a eletro-redução de CO_2 , quando comparado com Sn/C puro.

Foi possível, portanto, o estabelecimento de um ciclo de estocagem de hidrogênio (ou energia) baseado no par $\text{CO}_2/\text{HCOO}^-$ para a operação em dispositivos eletroquímicos. Como sugestão de continuação deste trabalho tem-se: (i) o estudo da atividade de eletrocatalisadores para a reação de redução de oxigênio (RRO) neste mesmo eletrólito (quando operada em modo galvânico para a produção de energia elétrica); (ii) estudo de eletrocatalisadores que sejam seletivos para a RRO e, assim, tolerantes à presença de HCOO^- em solução e; (iii) investigação da viabilidade deste mesmo eletrólito durante a operação em modo galvânico para a avaliação de possíveis polarizações devido ao estabelecimento de gradientes de pH entre o ânodo e o

cátodo e, portanto, se há a necessidade da adição de soluções tampão como, por exemplo, o sistema fosfato/bifosfato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CENTI, G.; PERATHONER, S. Perspectives and state of the art in producing solar fuels and chemicals from CO₂. In: CENTI, G.; PERATHONER, S. (Eds.). **Green carbon dioxide: Advances in CO₂ utilization**. New Jersey: Wiley, 2014. v. 1, p. 1-24.
- 2 PALMER, D. A.; ELDIK, R. V. The chemistry of metal carbonato and carbon dioxide complexes. **Chem. Rev.**, v. 83, n. 6, p. 651-731, 1983.
- 3 KEENE, R. F. Thermodynamic, kinetic, and product considerations in carbon dioxide reactivity. In: SULLIVAN, B. P.; KRIST, K.; GUARD, H. E. (Eds.). **Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide**. Amsterdam: Elsevier, 1993. v. 1, p. 1-18.
- 4 BACHU, S. CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 2, p. 254-273, 2008.
- 5 DUAN, Z.; SUN, R.; ZHU, C.; CHOU, I. M. An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. **Marine Chemistry**, v. 98, n. 2-4, 131-139, 2006.
- 6 NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Chemistry WebBook**: Standard Reference Database Number 69. 2011.
- 7 FREUND, P.; BACHU, S.; SIMBECK, D.; THAMBIMITHU, K.; GUPTA, M. Properties of CO₂ and carbon-based fuels. In: METZ, B.; DAVIDSON, O.; CONINCK, H.; LOOS, M.; MEYER, L. (Eds.). **Carbon dioxide capture and storage**. New York: Cambridge University Press, 2005. v. 1, p. 383-399
- 8 BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.; WOODWARD, P. M. **Chemistry: the central science**. Glenview: Prentice Hall, 2012. 1063 p.
- 9 NAJAFABADI, A. T. CO₂ chemical conversion to useful products: An engineering insight to latest advances toward sustainability. **Int. J. Energy Res.**, v. 37, n. 6, p. 485-499, 2013.
- 10 LEE, S.; OCON, J. D.; SON, Y.; LEE, J. Alkaline CO₂ electrolysis toward selective and continuous HCOO⁻ production over SnO₂ nanocatalysts. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 9, p. 4884-4890, 2015.

- 11 WU, Jingjie. **Electrochemical, interfacial, and surface studies of the conversion of carbon dioxide to liquid fuels on tin electrodes**. 2014. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – College of Engineering and Computing, University of South Carolina, Columbia, 2014.
- 12 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013. 217 p.
- 13 HORI, Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. In: VAYENAS, C. G.; WHITE, R. E.; GAMBOA-ALDECO, M. E. **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Springer, 2008. v. 42, p. 89-189.
- 14 BHANAGE, B. M.; ARAI, M. **Transformation and utilization of carbon dioxide**. Berlin: Springer, 2014. 388 p.
- 15 INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **World Energy Investment Outlook: Special Report**. Paris, 2014. 185 p.
- 16 LAL, R. Sequestration of atmospheric CO₂ in global carbon pools. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 1, p. 86-100, 2008.
- 17 LAOSIRIPOJANA, N.; FAUNGNAWAKIJ, K.; ASSABURMRUNGRAT, S. Synthetic fuel production from the catalytic thermochemical conversion of carbon dioxide. In: CENTI, G.; PERATHONER, S. (Eds.). **Green carbon dioxide: Advances in CO₂ utilization**. New Jersey: Wiley, 2014. v. 1, p. 215-243.
- 18 HU, J.; YU, F.; LU, Y. Application of Fischer-Tropsch synthesis in biomass to liquid conversion. **Catalysts**, v. 2, n. 2, p. 303-326, 2012.
- 19 SHI, L.; YANG, G.; TAO, K.; YONEYAMA, Y.; TAN, Y.; TSUBAKI, N. An introduction of CO₂ conversion by dry reforming with methane and new route of low-temperature methanol synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n.8, p. 1838-1847, 2013.
- 20 SUIB, S. L. **New and future developments in catalysis**. Amsterdam: Elsevier, 2013. 644 p.
- 21 OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally

carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. **J. Org. Chem.**, v. 74, n. 2, p. 487-498, 2009.

22 JIN, F. **Application of hydrothermal reactions to biomass conversion**. Berlin: Springer, 2014. 409 p.

23 PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 22, p. 7813-7837, 2014.

24 LAVOIE, J. M. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. **Front. Chem.**, v. 2, n. 81, p. 1-17, 2014.

25 BUSCHE, K. M. V.; FROMENT, G. F. A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 161, n. 0156, p. 1-10, 1996.

26 STEINBERG, M. The Carnol process system for CO₂ mitigation and methanol production. **Energy**, v. 22, n. 2/3, p.143-149, 1997.

27 CENTI, G.; QUADRELLI, E. A.; PERATHONER, S. Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 6, p.1711-1731, 2013.

28 BAYER. **Progress in the construction of a new Bayer MaterialScience production line: Further milestone in the manufacture of plastics from CO₂**. Dormagen, 2015.
Disponível em: <<http://www.press.bayer.com/baynews/baynews.nsf/id/Further-milestone-in-the-manufacture-of-plastics-from-CO2>>. Acesso em: 16 out. 2015.

29 CARBON RECYCLING INTERNATIONAL. **Innovation: Emission to liquid**. Svartsengi, 2012. Disponível em: <<http://www.carbonrecycling.is>>. Acesso em: 16 out. 2015.

30 MIKKELSEN, M.; JORGENSEN, M.; KREBS, F. C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 1, p. 43-81, 2010.

31 ENTHALER, S.; LANGERMANN, J.; SCHMIDT, T. Carbon dioxide and formic acid-the couple for the environmental-friendly hydrogen storage? **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 9, p.1207-1217, 2010.

- 32 WOOD, H. G.; WERKMAN, C. H. The utilisation of CO₂ in the dissimilation of glycerol by the propionic acid bacteria. **Biochem. J.**, v. 30, n. 1, p. 48-53, 1936.
- 33 DURRE, P.; ANDREESSEN, J. R. Pathway of carbon dioxide reduction to acetate without a net energy requirement in *Clostridium purinolyticum*. **FEMS Microbiology Letters**, v. 15, n. 1, p. 51-56, 1982.
- 34 ALISSANDRATOS, A.; KIM, H. K.; MATTHEWS, H.; HENNESSY, J. E.; PHILBROOK, A.; EASTON, C. J. *Clostridium carboxidivorans* strain P7T recombinant formate dehydrogenase catalyzes reduction of CO₂ to formate. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 2, p. 741-744, 2013.
- 35 LU, Y.; JIANG, Z.; XU, S.; WU, H. Efficient conversion of CO₂ to formic acid by formate dehydrogenase immobilized in a novel alginate-silica hybrid gel. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1-4, p. 263-268, 2006.
- 36 XU, S.; LU, Y.; LI, J.; JIANG, Z.; WU, H. Efficient conversion of CO₂ to methanol catalyzed by three dehydrogenases co-encapsulated in an alginate-silica (ALG-SiO₂) hybrid gel. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, n. 13, p. 4567-4573, 2006.
- 37 REDA, T.; PLUGGE, C. M.; ABRAM, N. J.; HIRST, J. Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme. **PNAS**, v. 105, n. 31, p. 10654-10658, 2008.
- 38 SCHUCHMANN, K.; MULLER, V. Direct and reversible hydrogenation of CO₂ to formate by a bacterial carbon dioxide reductase. **Science**, v. 342, n. 6164, p. 1382-1385, 2013.
- 39 BUSSI, J.; OHANIAN, M.; VAZQUEZ, M.; DALCHIELE, E. A. Photocatalytic removal of Hg from solid wastes of chlor-alkali plant. **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, n. 8, p. 733-739, 2002.
- 40 USUBHARATANA, P.; MCMARTIN, D.; VEAUWAB, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Photocatalytic process for CO₂ emission reduction from industrial flue gas stream. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, n. 8, p. 2558-2568, 2006.
- 41 KUMAR, B.; LLORENTE, M.; FROELICH, J.; DANG, T.; SATHRUM, A.; KUBIAK, C. P. Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 63, n. 1, p. 541-569, 2012.

42 BARTON, E. E.; RAMPULLA, D. M.; BOCARSLY, A. B. Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 20, p. 6342-6344, 2008.

43 ROYER, M. E. Réduction de l'acide carbonique en acide formique. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v.70, p.731-732, 1870.

44 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.**, v. 43, n. 2, p. 631-675, 2014.

45 FISHER, B.; EISENBERG, R. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 102, n. 24, p. 7361-7363, 1980.

46 BELEY, M.; COLLIN, J. P.; RUPPERT, R.; SAUVAGE, J. P. Electrocatalytic reduction of CO₂ by Ni Cyclam²⁺ in water: study of the factors affecting the efficiency and the selectivity of the process. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 108, n. 24, p.7461-7467, 1986.

47 BENSON, E. E.; KUBIAK, C. P.; SATHRUM, A. J.; SMIEJA, J. M. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, n. 1, p. 89-99, 2009.

48 BHUGUN, I.; LEXA, D.; SAVEANT, J. M. Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron(0) porphyrins: synergistic effect of weak Brønsted acids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, n. 7, p. 1769-1776, 1996.

49 HAWECKER, J.; LEHN, J. M.; ZIESSEL, R. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)(CO)₃Cl (bipy=2,2'-bipyridine). **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, v. 1510, n. 6, p. 328-330, 1984.

50 SMIEJA, J. M.; KUBIAK, C. P. Re(bipy-tBu)(CO)₃Cl-improved catalytic activity for reduction of carbon dioxide: IR-spectroelectrochemical and mechanistic studies. **Inorg. Chem.**, v. 49, n. 20, p. 9283-9289, 2010.

51 ISHIDA, H.; TANAKA, K.; TANAKA, T. Electrochemical CO₂ reduction catalyzed by [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ and [Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺. The effect of pH on the formation of CO and HCOO⁻. **Organometallics**, v. 6, n. 1, p. 181-186, 1987.

- 52 DUBOIS, D. L.; MIEDANER, A.; HALTIWANGER, R. C. Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by [Pd(triphenylphosphine)(solvent)](BF₄)₂ complexes: synthetic and mechanistic studies. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, n. 23, p. 8753-8764, 1991.
- 53 ANGAMUTHU, R.; BYERS, P.; LUTZ, M.; SPEK, A. L.; BOUWMAN, E. Electrocatalytic CO₂ conversion to oxalate by a copper complex. **Science**, v. 327, n. 5963, p. 313-315, 2010.
- 54 POKHAREL, U. R.; FRONCZEK, F. R.; MAVERICK, A. W. Reduction of carbon dioxide to oxalate by a binuclear copper complex. **Nature Communications**, v. 5, n. 5883, p. 1-5, 2014.
- 55 YAN, Y.; ZEITLER, E. L.; GU, J.; HU, Y.; BOCARSLY, A. B. Electrochemistry of aqueous pyridinium: exploration of a key aspect of electrocatalytic reduction of CO₂ to methanol. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 135, n. 38, p. 14020-14023, 2013.
- 56 LIAO, K.; ASKERKA, M.; ZEITLER, E. L.; BOCARSLY, A. B.; BATISTA, V. S. Electrochemical reduction of aqueous imidazolium on Pt(111) by proton coupled electron transfer. **Top Catal.**, v. 58, n. 1, p. 23-29, 2015.
- 57 MORRIS, A. J.; MCGIBBON, R. T.; BOCARSLY, A. B. Electrocatalytic carbon dioxide activation: the rate-determining step of pyridinium-catalyzed CO₂ reduction. **ChemSusChem**, v. 4, n. 2, p. 191-196, 2011.
- 58 HORI, Y.; WAKEBE, H.; TSUKAMOTO, T.; KOGA, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1833-1839, 1994.
- 59 HORI, Y.; MURATA, A.; TAKAHASHI, R. Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous media. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, v. 85, n. 8, p. 2309-2326, 1989.
- 60 LI, W. Electrocatalytic reduction of CO₂ to small organic molecule fuels on metal catalysts. In: HU, Y. H. (Ed.). **Advances in CO₂ conversion and utilization**. Washington: American Chemical Society, 2010. v. 1056, p. 55-76.
- 61 GANGERI, M.; PERATHONER, S.; CAUDO, S.; CENTI, G.; AMADOU, J.; BÉGIN, D.; PHAM-HUU, C.; LEDOUX, M. J.; TESSONIER, J. P.; SU, D. S.; SCHLÖGL, R. Fe and Pt carbon nanotubes for the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to oxygenates. **Catalysis Today**, v. 143, p. 57-63, 2009.

62 AMPELLI, C.; GENOVESE, C.; ERRAHALI, M.; GATTI, G.; MARCHESE, L.; PERATHONER, S.; CENTI, G. CO₂ captures and reduction to liquid fuels in a novel electrochemical setup by using metal-doped conjugated microporous polymers. **J. Appl. Electrochem.**, v. 45, n. 7, p. 701-713, 2015.

63 KORTLEVER, R.; PETERS, I.; KOPER, S.; KOPER, M. T. M. Electrochemical CO₂ reduction to formic acid at low overpotential and with high Faradaic efficiency on carbon-supported bimetallic Pd-Pt nanoparticles. **ACS Catal.**, v. 5, n. 7, p. 3916-3923, 2015.

64 ABRAM, D. N.; KUHL, K. P.; CAVE, E. R.; JARAMILLO, T. F. Platinum and hybrid polyaniline-platinum surfaces for the electrocatalytic reduction of CO₂. **MRS Communications**, v. 5, n. 2, p. 319-325, 2015.

65 BRISARD, G. M.; CAMARGO, A. P. M.; NART, F. C.; IWASITA, T. On-line mass spectrometry investigation of the reduction of carbon dioxide in acidic media on polycrystalline Pt. **Electrochemistry Communications**, v. 3, n. 11, p. 603-607, 2001.

66 HORI, Y.; KIKUCHI, K.; MURATA, A.; SUZUKI, S. Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution. **Chemistry Letters**, v. 15, n. 6, p. 897-898, 1986.

67 GATTRELL, M.; GUPTA, N.; CO, A. Electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 4, p. 1255-1265, 2007.

68 TANG, W.; PETERSON, A. A.; VARELA, A. S.; JOVANOVIĆ, Z. P.; BECH, L.; DURAND, W. J.; DAHL, S.; NØRSKOV, J. K.; CHORKENDORFF, I. The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, n. 1, p. 76-81, 2012.

69 KEERTHIGA, G.; VISWANATHAN, B.; CHETTY, R. Electrochemical reduction of CO₂ on electrodeposited Cu electrodes crystalline phase sensitivity on selectivity. **Catalysis Today**, v. 245, p.68-73, 2015.

70 WATANABE, M.; SHIBATA, M.; KATOH, A.; SAKATA, T.; AZUMA, M. Design of alloy electrocatalysts for CO₂ reduction. Improved energy efficiency, selectivity, and reaction rate for the CO₂ electroreduction on Cu alloys electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 305, p.319-328, 1991.

71 KATOH, A.; UCHIDA, H.; SHIBATA, M.; WATANABE, M. Design of electrocatalyst for CO₂ reduction. Effect of the microcrystalline structures of Cu-Sn and Cu-Zn alloys on the electrocatalysis of CO₂ reduction. **J. Electrochem. Soc.**, v. 141, n. 8, p. 2054-2058, 1994.

72 JIA, F.; YU, X.; ZHANG, L. Enhanced selectivity for the electrochemical reduction of CO₂ to alcohols in aqueous solution with nanostructured Cu-Au alloy as catalyst. **Journal of Power Source**, v. 252, p. 85-89, 2014.

73 CHRISTOPHE, J.; DONEUX, T.; BUESS-HERMAN, C. Electroreduction of carbon dioxide on copper-based electrodes: activity of copper single crystals and copper-gold alloys. **Electrocatal.**, v. 3, n. 2, p. 139-146, 2012.

74 HORI, Y.; KONISHI, H.; FUTAMURA, T.; KOGA, O.; SAJURAI, H.; OGUMA, K. "Deactivation of copper electrode" in electrochemical reduction of CO₂. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 27, p. 5354-5369, 2005.

75 JERMANN, B.; AUGUSTYNSKI, J. Long-term activation of the copper cathode in the course of CO₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1891-1896, 1994.

76 DEWULF, D. W.; JIN, T.; BARD, A. J. Electrochemical and surface studies of carbon dioxide reduction to methane and ethylene at copper electrodes in aqueous solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, n. 6, p. 1686-1691, 1989.

77 YANO, J.; YAMASAKI, S. Pulse-mode electrochemical reduction of carbon dioxide using copper and copper oxide electrodes for selective ethylene formation. **J. Appl. Electrochem.**, v. 38, n. 12, p. 1721-1726, 2008.

78 YANO, J.; MORITA, T.; SHIMANO, K.; NAGAMI, Y.; YAMASAKI, S. Selective ethylene formation by pulse-mode electrochemical reduction of carbon dioxide using copper and copper-oxide electrodes. **J. Solid State Electrochem.**, v. 11, n. 4, p. 554-557, 2007.

79 LI, C. W.; KANAN, M. W. CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, n. 17, p. 7231-7234, 2012.

80 QIAO, J.; FAN, M.; FU, Y.; BAI, Z.; MA, C.; LIU, Y.; ZHOU, X. D. Highly-active copper oxide/copper electrocatalysts induced from hierarchical copper oxide nanospheres for carbon dioxide reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 153, n. 1, p. 559-565, 2015.

- 81 ALBO, J.; SÁEZ, A.; SOLLA-GULLÓN, J.; MONTIEL, V.; IRABIEN, A. Production of metanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 709-717, 2015.
- 82 KORTLEVER, R.; TAN, K. H.; KWON, Y.; KOPER, M. T. M. Electrochemical carbon dioxide and bicarbonate reduction on copper in weakly alkaline media. **J. Solid State Electrochem.**, v. 17, n. 7, p. 1843-1849, 2013.
- 83 SPICHIGER-ULMANN, M.; AUGUSTYNSKI, J. Electrochemical reduction of bicarbonate ions at a bright palladium cathode. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, v. 81, n. 3, p. 713-716, 1985.
- 84 HORI, Y.; SUZUKI, S. Electrolytic reduction of bicarbonate ion at a mercury electrode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 130, n. 12, 2387-2390, 1983.
- 85 SREEKANTH, N.; PHANI, K. L. Selective reduction of CO₂ to formate through bicarbonate reduction on metal electrodes: new insights gained from SG/TC mode of SECM. **Chem. Comm.**, v. 50, n. 76, p. 11143-11146, 2014.
- 86 STALDER, C. J.; CHAO, S.; WRIGHTON, M. S. Electrochemical reduction of aqueous bicarbonate to formate with high current efficiency near the thermodynamic potential at chemically derivatized electrodes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, p. 3673-3675, 1984.
- 87 OHKAWA, K.; NOGUCHI, Y.; NAKAYAMA, S.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Electrochemical reduction of carbon dioxide on hydrogen-storing material: Part 4. Electrochemical behavior of the Pd electrode in aqueous and nonaqueous electrolyte. **J. Electroanal. Chem.**, v. 369, p. 247-250, 1994.
- 88 KOLBE, D.; VIELLSTICH, W. Adsorbate formation during the electrochemical reduction of carbon dioxide at palladium—a DEMS study. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 15, p. 2457-2460, 1996.
- 89 OHKAWA, K.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Electrochemical reduction of carbon dioxide on hydrogen-storing materials. Part 1 The effect of hydrogen adsorption on the electrochemical behavior on palladium electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 345, p. 445-456, 1993.
- 90 MIN, X.; KANAN, M. W. Pd-catalyzed electrohydrogenation of carbon dioxide to formate high mass activity at low overpotential and identification of the deactivation pathway. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, p. 4701-4708, 2015.

- 91 KORTLEVER, R.; BALEMANS, C.; KWON, Y.; KOPER, M. T. M. Electrochemical CO₂ reduction to formic acid on a Pd-based formic acid oxidation catalyst. **Catalysis Today**, v. 244, p. 58-62, 2015.
- 92 HORI, Y.; ITO, H.; OKANO, K.; NAGASU, K.; SATO, S. Silver-coated ion Exchange membrane electrode applied to electrochemical reduction of carbon dioxide. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2651-2657, 2003.
- 93 KIM, B.; MA, S.; JHONG, H-R. M.; KENIS, P. J. A. Influence of dilute feed and pH on electrochemical reduction of CO₂ to CO on Ag in a continuous flow electrolyzer. **Electrochimica Acta**, v. 166, p. 271-276, 2015.
- 94 ROSEN, J.; HUTCHINGS, G. S.; LU, Q.; RIVERA, S.; ZHOU, Y.; VLACHOS, D. G.; JIAO, F. Mechanistic insight into the electrochemical reduction of CO₂ to CO on nanostructured Ag surfaces. **ACS Catal.**, v. 5, p.4293-4299, 2015.
- 95 LU, Q.; ROSEN, J.; ZHOU, Y.; HUTCHINGS, G. S.; KIMMEL, Y. C.; CHEN, J. G.; JIAO, F. A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. **Nature Communications**, v. 5, p. 1-6, 2014.
- 96 FENG, X.; JIANG, K.; FAN, S.; KANAN, M. W. Grain-boundary-dependent CO₂ electroreduction activity. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, p. 4606-4609, 2015.
- 97 HORI, Y.; MURATA, A.; KIKUCHI, K.; SUZUKI, S. Electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon monoxide at a gold electrode in aqueous potassium hydrogen carbonate. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, p. 728-729, 1987.
- 98 MISTRY, H.; RESKE, R.; ZENG, Z.; ZHAO, Z-J.; GREELEY, J.; STRASSER, P.; CUENYA, B. R. Exceptional size-dependent activity enhancement in the electroreduction of CO₂ over Au nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 136, p.16473-16476, 2014.
- 99 CHEN, Y.; LI, C. W.; KANAN, M. W. Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v.134, p. 19969-19972, 2012.
- 100 KAUFFMAN, D. R.; THAKKAR, J.; SIVA, R.; MATRANGA, C.; OHODNICKI, P. R.; ZENG, C.; JIN, R. Efficient electrochemical CO₂ conversion powered by renewable energy. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 7, p. 15626-15632, 2015.

- 101 SEKIMOTO, T.; DEGUCHI, M.; YOTSUHASHI, S.; YAMADA, Y.; MASUI, T.; KURAMATA, A.; YAMAKOSHI, S. Highly selective electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH on a gallium oxide cathode. **Electrochemistry Communications**, v. 43, p. 95-97, 2014.
- 102 CHAPLIN, R. P. S.; WRAGG, A. A. Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 52, p. 1107-1123, 2003.
- 103 KÖLELI, F.; ATILAN, T.; PALAMUT, N.; GIZIR, A. M.; AYDIN, R.; HAMANN, C. H. Electrochemical reduction of CO₂ at Pb and Sn electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous K₂CO₃ and KHCO media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 5, p. 447-450, 2003.
- 104 GRAETZ, J.; WOLSTENHOLME, D.; PEZ, G.; KLEBANOFF, L.; MCGRADY, S.; COOPER, A. Development of off-board reversible hydrogen storage materials. In: KLEBANOFF, L. **Hydrogen Storage Technology: materials and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2013. v. 1, p. 239-328.
- 105 YU, X.; PICKUP, P. G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). **Journal of Power Sources**, v. 182, n. 1, p.124-132, 2008.
- 106 JIANG, J.; WIECKOWSKI, A. Prospective direct formate fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 18, n. 1, p. 41-43, 2012.
- 107 IKEDA, S.; TAKAGI, T.; ITO, K. Selective formation of formic acid, oxalic acid, and carbon monoxide by electrochemical reduction of carbon dioxide. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 60, n. 7, p. 2517-2522, 1987.
- 108 ALVAREZ-GUERRA, M.; CASTILLO, A. D.; IRABIEN, A. Continuous electrochemical reduction of carbon dioxide into formate using a tin cathode: comparison with lead cathode. **Chemical Engineering research and design**, v. 92, n. 4, p. 692-701, 2014.
- 109 PRAKASH, G. K. S.; VIVA, F. A.; OLAH, G. A. Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion[®] coated electrode for a fuel-cell-like device. **Journal of Power Sources**, v. 223, p. 68-73, 2013.
- 110 ZHANG, S.; KANG, P.; MEYER, T. J. Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 136, n. 5, p. 1734-1737, 2014.

111 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.**, v. 134, n. 4, p. 1986-1989, 2012.

112 ZHANG, R.; LV, W.; LEI, L. Role of the oxide layer on Sn electrode in electrochemical reduction of CO₂ to formate. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 24-29, 2015.

113 WANG, Q.; DONG, H.; YU, H. Development of rolling tin gas diffusion electrode for carbon dioxide electrochemical reduction to produce formate in aqueous electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 271, p. 278-284, 2014.

114 WANG, Q.; DONG, H.; YU, H.; YU, H. Enhanced performance of gas diffusion electrode for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate by adding polytetrafluoroethylene into catalyst layer. **Journal of Power Sources**, v. 279, p. 1-5, 2015.

115 MACHUNDA, R. L.; JU, H.; LEE, J. Electrocatalytic reduction of CO₂ gas at Sn based gas diffusion electrode. **Current Applied Physics**, v. 11, p. 986-988, 2011.

116 WANG, Q.; DONG, H.; YU, H.; YU, H.; LIU, M. Enhanced electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid using a two-layers gas diffusion electrode in a microbial electrolysis cell. **RSC Adv.**, v. 5, p. 10346-10351, 2015.

117 KOPLIJAR, D.; INAN, A.; VINDAYER, P.; WAGNER, N.; KLEMM, E. Electrochemical reduction of CO₂ to formate at high current density using gas diffusion electrodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 44, p. 1107-1116, 2014.

118 MAHMOOD, M. N.; MASHEDER, D.; HARTY, C. J. Use of gas-diffusion electrodes for high rate electrochemical reduction of carbon dioxide. I. Reduction at lead, indium- and tin-impregnated electrodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 17, p. 1159-1170, 1987.

119 WU, J.; SHARMA, P. P.; HARRIS, B. H.; ZHOU, X-D. Electrochemical reduction of carbon dioxide: IV dependence of the Faradaic efficiency and current density on the microstructure and thickness of tin electrode. **Journal of Power Sources**, v. 258, p. 189-194, 2014.

120 BUMROONGSAKULSAWAT, P.; KELSALL, G. H. Tinned graphite felt cathodes for scale-up of electrochemical reduction of aqueous CO₂. **Electrochimica Acta**, v. 159, p. 242-251, 2015.

- 121 LI, H.; OLOMAN, C. The electro-reduction of carbon dioxide in a continuous reactor. **J. Appl. Electrochem.**, v. 35, p. 955-965, 2005.
- 122 LV, W.; ZHANG, R.; GAO, P.; LEI, L. Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode. **Journal of Power Sources**, v. 253, p. 276-281, 2014.
- 123 DEL CASTILLO, A.; ALVAREZ-GUERRA, M.; SOLLA-GULLÓN, J.; SÁEZ, A.; MONTIEL, V.; IRABIEN, A. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. **Applied Energy**, v. 157, p. 165-173, 2015.
- 124 COOK, R. L.; MACDUFF, R. C.; SAMMELLS, A. F. Evidence for formaldehyde, formic acid, and acetaldehyde as possible intermediates during electrochemical carbon dioxide reduction at copper. **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, n. 7, p. 1982-1984, 1989.
- 125 KORTLEVER, R.; SHEN, J.; SCHOUTEN, K. J. P.; CALLE-VALLEJO, F.; KOPER, M. T. M.; Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, p. 4073-4082, 2015.
- 126 KUHL, K. P.; CAVE, E. R.; ABRAM, D. N.; JARAMILLO, T. F. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. **Energy Environ. Sci.**, v. 5, p. 7050-7059, 2012.
- 127 CALLE-VALLEJO, F.; KOPER, M. T. M. Theoretical considerations on the electroreduction of CO to C₂ species on Cu(100) electrodes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 52, p. 7282-7285, 2013.
- 128 SCHOUTEN, K. J. P.; KWON, Y.; VAN DER HAN, C. J. M.; QIN, Z. KOPER, M. T. M. A new mechanism for the selectivity to C₁ and C₂ species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrode. **Chem. Sci.**, v. 2, p. 1902-1909, 2011.
- 129 PETERSON, A. A.; ABILD-PEDERSEN, F.; STUDDT, F.; ROSSMEISL, J.; NØRSKOV, J. K. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. **Energy Environ. Sci.**, v. 3, p. 1311-1315, 2010.
- 130 JITARU, M.; LOWY, D. A.; TOMA, M.; TOMA, B. C.; ONICIU, L. Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 27, p. 875-889, 1997.

- 131 BARUCH, M. F.; PANDER III, J. E.; WHITE, J. L.; BOCARSLY, A. B. Mechanistic insights into the reduction of CO₂ on tin electrodes using in Situ ATR-IR spectroscopy. **ACS Catal.**, v. 5, p. 3148-3156, 2015.
- 132 DETWEILER, Z. M.; WHITE, J. L.; BERNASEK, S. L.; BOCARSLY, A. B. Anodized indium metal electrodes for enhanced carbon dioxide reduction in aqueous electrolyte. **Langmuir**, v. 30, p. 7593-7600, 2014.
- 133 YAN, X. L.; HINO, R. **Nuclear hydrogen production**: Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2011. 878 p.
- 134 HIRSCHER, M. **Handbook of hydrogen storage**: New materials for future energy storage. Weinheim: Wiley, 2010. 353 p.
- 135 KLEBANOFF, L. **Hydrogen Storage Technology**: Materials and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2013. 455 p.
- 136 ARAUJO, C. M.; SIMONE, D. L.; KONEZNY, S. J.; SHIM, A.; CRABTREE, R. H.; SOLOVEICHIK, G. L.; BATISTA, V. S. Fuel selection for a regenerative organic fuel cell/flow battery: thermodynamic considerations. **Energy Environ. Sci.**, v. 5, p. 9534-9542, 2012.
- 137 TOUZANI, A.; KLVANA, D.; BÉLANGER, G. Dehydrogenation reactor for a vehicle equipped with a hydrogen engine: a simulation study. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 9, n. 11, p. 929-936, 1984.
- 138 ALHUMAIDAN, F.; CRESSWELL, D.; GARFORTH, A. Hydrogen storage in liquid organic hydride: producing hydrogen catalytically from methylcyclohexane. **Energy Fuels**, v. 25, p. 4217-4234, 2011.
- 139 SCHÜTH, F. Challenges in hydrogen storage. **Eur. Phys. J. Special Topics**, v. 176, p. 155-166, 2009.
- 140 JOÓ, F. Breakthroughs in hydrogen storage-formic acid as a sustainable storage material for hydrogen. **ChemSusChem**, v. 1, p. 805-808, 2008.
- 141 GRASEMANN, M.; LAURENCZY, G. Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. **Energy Environ. Sci.**, v. 5, p. 8171-8181, 2012.

142 BODDIEN, A.; GÄRTNER, F.; FEDERSEL, C.; SPONHOLZ, P.; MELLMANN, D.; JACKSTELL, R.; JUNGE, H.; BELLER, M. CO₂-“neutral” hydrogen storage based on bicarbonates and formates. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 50, p.6411-6414, 2011.

143 LOGES, B.; BODDIEN, A.; GÄRTNER, F.; JUNGE, H.; BELLER, M. Catalytic generation of hydrogen from formic acid and its derivatives: useful hydrogen storage materials. **Top Catal.**, v. 53, p. 902-914, 2010.

144 KOTHANDARAMAN, J.; CZAUN, M.; GOEPPERT, A.; HAIGES, R.; JONES, J. P.; MAY, R. B.; PRAKASH, G. K. S.; OLAH, G. A. Amine-free reversible hydrogen storage in formate salts catalyzed by ruthenium pincer complex without pH control or solvent change. **ChemSusChem**, v. 8, p. 1442-1451, 2015.

145 PAPP, G.; CSORBA, J.; LAURENCZY, G.; JOÓ, F. A charge/discharge device for chemical hydrogen storage and generation. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 50, p. 10433-10435, 2011.

146 HULL, J. F.; HIMEDA, Y.; WANG, W. H.; HASHIGUCHI, B.; PERIANA, R.; SZALDA, D. J.; MUCKERMAN, J. T.; FUJITA, E. Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalysts in aqueous media under mild temperatures and pressures. **Nature Chemistry**, v. 4, p. 383-388, 2012.

147 LEE, J. H.; RYU, J.; KIM, J. Y.; NAM, S. W.; HAN, J. H.; LIM, T. H.; GAUTAM, S.; CHAE, K. H.; YOON, C. W. Carbon dioxide mediated, reversible chemical hydrogen storage using a Pd nanocatalyst supported on mesoporous graphitic carbon nitride. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, p. 9490-9495, 2014.

148 ENTHALER, S.; BRÜCK, A.; KAMMER, A.; JUNGE, H.; IRRAN, E.; GÜLAK, S. Exploring the reactivity of nickel pincer complexes in the decomposition of formic acid to CO₂/H₂ and the hydrogenation of NaHCO₃ to HCOONa. **ChemCatChem**, v. 7, p. 65-69, 2015.

149 CRYSTALLOGRAPHICA Search-Match, Version 2.1.1.1: JCPDS database software. [S.I.]: Oxford Cryosystems, 2004.

150 POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.

151 OLIVEIRA, V. L. **Estudos da atividade de catalisadores a base de níquel, suportados em carbono, para a eletrooxidação do glicerol**. 2013. 102 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

152 INNOCENT, B.; LIAIGRE, D.; PASQUIER, D.; ROPITAL, F.; LÉGER, J. M.; KOKOH, K. B. Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium. **J. Appl. Electrochem.**, v. 39, n. 2, p. 227-232, 2009.

153 QUEZADA, D.; HONORES, J.; GARCÍA, M.; ARMIJO, F.; ISAACS, M. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide on a cobalto tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin modified electrode in BMImBF₄. **New H. Chem.**, v. 38, p. 3606-3612, 2014.

154 LI, H.; OLOMAN, C. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate – Part 2: scale up. **J. Appl. Electrochem.**, v. 37, p. 1107-1117, 2007.