

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Eduardo Arizono dos Reis

**Otimizando o microambiente de reação para a redução eletroquímica de CO₂ em
meio aprótico**

São Carlos
2025

Eduardo Arizono dos Reis

**Otimizando o microambiente de reação para a redução eletroquímica de CO₂ em
meio aprótico**

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Ciências

Area de Concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

São Carlos
2025

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Eduardo Arizono dos Reis*

Data: 28/11/2024

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Reis, Eduardo Arizono dos

Otimizando o microambiente de reação para a redução eletroquímica de CO_2 em meio aprótico / Eduardo Arizono dos Reis. — São Carlos, 2025.
114 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2025.

Orientador: Prof. Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

1. Eletrocatalise. 2. Eletroquímica. 3. Eletrólitos. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8



*Dedico esta tese aos meus pais e em memória
aos meus avós, que me ensinaram a persistir
diante dos desafios. A todos aqueles que
acreditaram em mim, mesmo nos momentos
mais difíceis. E aos que duvidaram, agradeço
por me impulsionarem a ir além.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço imensamente a Deus por toda a força e sabedoria para superar os obstáculos da vida e que me permitiram almejar o sonho de concluir minha formação acadêmica como doutor.

À minha companheira de vida e de batalhas, Anelisse Brunca da Silva, por aceitar o desafio de estar ao meu lado, compartilhando comigo cada momento, dos altos aos baixos, que a pós-graduação nos impôs ao longo do mestrado e doutorado.

Ao meu orientador, Caue Ribeiro, que se tornou também um amigo, pelos valiosos conselhos, direcionamentos e pelas conversas marcantes que certamente permanecerão na memória, servindo como exemplo e inspiração para as próximas etapas da minha jornada acadêmica.

Aos meus pais e familiares, que, mesmo à distância e sem o contato diário, foram essenciais para o meu crescimento e para a formação da pessoa que sou hoje. Agradeço imprescindivelmente as minhas tias maternas, em especial a Márcia, Adélia e Sônia Arizono, que me apoiaram desde a graduação e demonstram seu orgulho a cada encontro. Agradeço também à família da minha esposa, em especial à sua mãe, Maria Virgínia, e ao seu irmão, Gabriel, pelo apoio, acolhimento e carinho. Um lugar onde encontrei uma segunda família.

Aos colegas e amigos do grupo CATFERT, pelas conversas, troca de conhecimentos e discussões ao longo do doutorado, especialmente à Juliana e Jéssica, que sempre arrumavam um tempo para ouvir meus dramas diários. Também agradeço aos ex-integrantes do grupo, Gelson, Raja, Fernanda e Renato, pela ajuda e pelas valiosas discussões nos corredores da Embrapa durante a pandemia.

Ao professor Hermenegildo Garcia, pelas orientações, conhecimentos compartilhados e por me receber em seu laboratório durante o ano de doutorado sanduíche na Espanha. Agradeço também aos técnicos administrativos do ITQ-UPV, especialmente Esther e Amparo, pelo suporte prestado. Aos amigos que fiz nesse período, Dawid, Heather, Sabine, Jonas, Alissa, Victor, Fabiane e Gustavo, pelas aventuras, pelas conversas e pelos momentos leves e felizes. A experiência no exterior não teria sido a mesma sem vocês. Agradeço especialmente ao Dawid e à Heather por

me acolherem e permitirem compartilhar o apartamento, fazendo-me parte da rotina e da vida diária de vocês. Espero reencontrá-los em breve em outra oportunidade!

À Embrapa Instrumentação, pelo suporte técnico e infraestrutura indispensáveis ao longo do doutorado. Meu agradecimento especial às analistas Joana, Viviane, Adriana, Ana e Silvine, pela paciência, dedicação e prontidão em ajudar sempre que necessário, além dos diversos treinamentos para a operação dos equipamentos da Unidade.

Agradeço ao Instituto de Química de São Carlos, USP, em especial às secretárias da pós-graduação, pelos valiosos conselhos, orientações e pela paciência ao longo dessa jornada.

Aos órgãos de fomento FAPESP, CAPES e CNPQ, em especial a CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e bolsa de doutorado sanduiche, PrInt.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

RESUMO

REIS, EDUARDO A. **Otimizando o microambiente de reação para a redução eletroquímica de CO₂ em meio aprótico**. 2025. Tese (Doutorado em Ciências, Área de Concentração: Físico-química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2025.

A crescente demanda por energia e a necessidade de reduzir emissões de gases de efeito estufa impulsionam o desenvolvimento de tecnologias para conversão desses gases, principalmente o dióxido de carbono. A eletrorredução de CO₂ tem apresentado resultados promissores para valorização desse gás em produtos de maior valor agregado utilizando energia renovável. Entretanto, esta tecnologia ainda enfrenta desafios como, baixa eficiência energética, seletividade limitada e instabilidade dos catalisadores. Uma estratégia eficaz para superar as limitações e tornar a redução eletroquímica mais seletiva é a utilização de solventes apróticos, pois aumenta a solubilidade do CO₂, controla a disponibilidade de prótons e estabiliza intermediários reacionais, favorecendo a formação de produtos mais complexos. Este estudo avaliou eletrodos de Pb metálico para entender como o microambiente do eletrodo influencia a seletividade e eficiência da redução de CO₂ em eletrólito orgânico. A utilização de uma membrana de troca de prótons, aliada à variação do eletrólito anódico, permitiu modular a seletividade dos cátodos de chumbo. A maior migração de prótons favoreceu a formação de ácido fórmico, enquanto a maior disponibilidade de íons potássio (K⁺) direcionou a reação para a formação de produtos de maior cadeia carbônica, pela primeira vez na literatura, a formação de tartarato, atingindo eficiência faradaica de 60% a -2,3 V (vs. Ag/Ag⁺). A incorporação de sítios de Sn na superfície do eletrodo de chumbo intensificou significativamente a taxa de conversão de CO₂ e promoveu a formação preferencial de ácido oxálico, mesmo em presença de K⁺. Esses resultados evidenciam o papel crucial do microambiente na determinação da seletividade da reação, abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento de processos eletroquímicos eficientes e seletivos para a produção de compostos de alto valor agregado a partir do CO₂.

ABSTRACT

REIS, EDUARDO A. **Tuning the reaction microenvironment to optimize CO₂ electroreduction in aprotic solvents.** 2025. Tese (Doutorado em Ciências, Área de Concentração: Físico-química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2025.

The growing demand for energy and the need to reduce greenhouse gas emissions have driven the development of technologies for converting these gases, particularly carbon dioxide. CO₂ electroreduction has shown promising results in converting this gas into higher-value renewable energy products. However, this technology still faces challenges such as low energy efficiency, limited selectivity, and catalyst instability. An effective strategy to overcome these limitations and enhance the selectivity of CO₂ electroreduction is using aprotic solvents, as they increase CO₂ solubility, control proton availability, and stabilize reactive intermediates, favoring the formation of more complex products. This study evaluated metallic Pb electrodes to understand how the electrode microenvironment influences the selectivity and efficiency of CO₂ reduction in organic electrolytes. By using a proton exchange membrane and varying the anodic electrolyte, higher proton migration was observed to favor formic acid formation. At the same time, increased K⁺ availability directs the reaction toward longer-chain products such as oxalate and tartrate. The reaction achieved a faradaic efficiency of 60% for tartrate (C₄) at -2.3 V (vs. Ag/Ag⁺), and the K⁺-rich environment also inhibited electrode deactivation. Incorporating Sn sites on the surface of the Pb electrode shifted the selectivity toward oxalic acid production, with reduced selectivity for tartaric acid, even in the presence of K⁺. In addition to promoting oxalic acid formation, the surface modification significantly enhanced the CO₂ conversion rate compared to the unmodified lead electrode. These findings highlight the crucial role of the electrode microenvironment in modulating the selectivity of lead cathodes, enabling the controlled formation of products with different carbon chain lengths and opening new opportunities for more efficient electrochemical processes to synthesize high-value compounds from CO₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1: Solubilidades de CO ₂ a 101,3 kPa e 25 °C dos principais solventes usados na CO ₂ RR.	20
Figura 1. 2: Vias reacionais da CO ₂ RR em meios não aquosos.	26
Figura 1. 3: Possíveis produtos da redução do ácido oxálico.....	27
Figura 1. 4: Produtos obtidos da redução de CO ₂ em carbonato de propileno (PC) 0,1 M perclorato de tetraetilamônio (Bu ₄ NClO ₄) para vários eletrodos metálicos organizados por grupos) a - 2,8 V vs Ag/Ag ⁺ . Metais de transição são destacados em verde e metais pós-transição são em azul.	29
Figura 1. 5: Janelas potenciais em vários solventes versus Fc/Fc ⁺ , obtido para um eletrodo de Pt.	37
Figura 1. 6: Representação esquemática das interações moleculares responsáveis pela modulação do microambiente interfacial entre eletrodo-eletrólito.	41
Figura 4. 1: a) Curva de polarização da CO ₂ RR para eletrodo de Pb metálico em acetonitrila seca (0,1 M TBAPF ₆) com anólito H ₂ SO ₄ , KHCO ₃ e KOH. b) Curvas cronoamperométricas para os diferentes anólitos.	48
Figura 4. 2: Diagramas de Nyquist para a placa de chumbo sob atmosfera de CO ₂ para os diferentes anólitos a) antes e b) após a etapa de limpeza por voltametria cíclica.	50
Figura 4. 3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a) placa de chumbo limpa antes da reação e para placa de chumbo após reação usando b) anólito ácido (H ₂ SO ₄), c) anólito neutro (KHCO ₃) e o d) anólito alcalino (KOH).....	52
Figura 4. 4: Padrões de difração de raios X da placa de chumbo antes e após a redução de CO ₂ em acetonitrila 0,1 M TBAPF ₆ com diferentes anólitos.	53

Figura 4. 5: Espectros XPS de alta resolução de a) Pb 4f e b) C 1s + K 2p para os cátodos de Pb utilizados com diferentes ânólitos.	54
Figura 4. 6: a) Imagem da célula H mostrando a formação de precipitado no lado do cátodo após a redução eletroquímica de CO ₂ em acetonitrila seca com ânólito KOH (0,5 M). b) Espectros de FTIR para os produtos precipitados da CO ₂ RR e para o eletrólito de suporte.	56
Figura 4. 7: Análise TG e DTG para os produtos precipitados.	57
Figura 4. 8: Representação esquemática da modulação do mecanismo de redução eletroquímica de CO ₂ em eletrólito não aquoso induzido pela preferência de migração de cátions do ânólito para o cátodo.	58
Figura 4. 9: Influência dos ânólitos na a) eficiência faradaica para redução de CO ₂ e na b) taxa de produção de ácido oxálico, fórmico e tartárico a -2,2 V vs Ag/Ag ⁺	60
Figura 4. 10: a) Eficiência Faradaica dos produtos de redução eletroquímica de CO ₂ e b) taxa de produção nos potenciais -2,2, -2,3, -2,5 V vs Ag/Ag ⁺ usando KOH 0,1 M como ânólito.	61
Figura 4. 11: a) Eficiência Faradaica dos produtos de redução de CO ₂ com diferentes concentrações de íons potássio no ânólito e b) taxa de produção de ácido oxálico, fórmico e tartárico.	62
Figura 4. 12: a) Curvas de polarização da CO ₂ RR para o eletrodo de Pb modificado com liga Pb-Sn eletrodepositado (PbSnO _x) e b) para o eletrodo de Pb modificado com SnO ₂ eletrodepositado e para a liga formada durante o tratamento térmico (PbSnO _x). Curvas coletadas em acetonitrila seca (0,1 M TBAPF ₆) com ânólito KOH.	64
Figura 4. 13: Padrões de difração de raios X da placa de chumbo modificado com SnO ₂ após o tratamento térmico e formação da liga de Pb-Sn.	65

Figura 4. 14: (a-b) Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para a placa de Pb modificada com Sn e (c) mapeamentos elementares por EDS de Pb e Sn.	66
Figura 4. 15: Eficiência Faradaica dos produtos de redução de CO ₂ para o eletrodo modificado com Sn nos diferentes potenciais estudados utilizando os anólitos a) KHCO ₃ e b) KOH.	67
Figura 4. 16: a) Mapeamentos elementares por EDS de Pb e Sn no cátodo Pb/PbSnO _x após as reações com diferentes anólitos. b) Representação gráfica da perda atômica de átomos de Pb (%) em relação ao eletrodo novo. c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para o cátodo após com o anólito KOH e KHCO ₃ com diferentes magnificações.....	68
Figura 4. 17: Diagramas de Nyquist para o cátodo Pb/PbSnO _x sob atmosfera de CO ₂ antes e após o uso com os anólitos a) KOH e b) KHCO ₃	69
Figura 4. 18: Eficiência Faradaica dos produtos de redução de CO ₂ com anólito de KOH 0,5M a -2,5 V vs. Ag/Ag ⁺ anólito para a placa de chumbo metálico puro, modificado com PbSnO _x e para a liga comercial Pb-Sn.....	70
Figura B. 1: a) Circuito equivalente utilizado para modelar o eletrodo de placa de chumbo em acetonitrila saturada com CO ₂ (0,1 M TBAPF ₆) com anólito KHCO ₃ antes e após o processo de limpeza cíclica e H ₂ SO ₄ após o processo de limpeza. b) Circuito equivalente para a placa de chumbo com os anólitos H ₂ SO ₄ e KOH antes e após o processo de limpeza por voltametria cíclica.	109
Figura B. 2: Voltamogramas cíclico para eletrodo de chumbo em acetonitrila seco 0,1 M TBAPF ₆ saturado com CO ₂ usando H ₂ SO ₄ , KHCO ₃ e KOH como anólito a 20 mV s ⁻¹ .	109
Figura B. 3: Espectro de XPS do Pb 4f registrado para a placa de Pb pós limpeza. ...	110
Figura B. 4: Espectro de XPS exploratório (survey) para a a) placa de Pb após a limpeza e após as reações usando diferentes anólitos: b) H ₂ SO ₄ , c) KHCO ₃ , d) KOH.....	111

Figura B. 5: Cromatograma da amostra de eletrólise usando cada anólito (H_2SO_4 , KHCO_3 e KOH). A: Ácido Oxálico; B: Ácido Tartárico; C: Ácido Fórmico.	112
Figura B. 6: Padrões de difração de raios X do fio comercial da liga Pb-Sn.	113
Figura B. 7: Curvas de polarização da CO_2RR para o fio da liga Pb-Sn na presença e ausência de CO_2	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1: Resultados de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para o católito não aquoso após 30 minutos de eletrólise usando diferentes anólitos.	52
Tabela 4. 2: Produtos identificados na CO ₂ RR em ACN na presença de K ⁺ e as técnicas de identificação utilizadas.....	58
Tabela 4. 3: Parâmetros avaliados para a redução eletroquímica de CO ₂ em acetonitrila seca (0,1 M TBAPF ₆) e a eficiência faradaica e taxa de produção dos ácidos orgânicos.	63
Tabela 4. 5: Taxa de produção dos ácidos orgânicos obtidos para os diferentes eletrodos estudados em acetonitrila (0,1 TBAPF ₆) com anólito KOH (0,5 M) a -2,5 V vs. Ag/Ag ⁺ .72	
Tabela A. 1: Catalisadores de metálicos puros, produtos e configuração de célula para CO ₂ RR em eletrólito não aquoso.	93
Tabela A. 2: Catalisadores de aço inoxidável, produtos e configuração de células para CO ₂ RR em eletrólito não aquoso.	104
Tabela A. 3: Catalisadores baseados em metais, método de síntese e produtos para CO ₂ RR em eletrólito não aquoso.	106
Tabela B. 1: Valores simulados de resistência obtidos por EIE antes e após o processo de limpeza por voltametria cíclica para cada anólito.	107

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Nome
AF	Ácido Fórmico
AN	Acetonitrila
AO	Ácido Oxálico
AT	Ácido Tartárico
BTC	Benzênico-1,3,5-tricarboxílico
C ₁	Composto com um átomo de carbono
C ₂	Composto com dois átomos de carbono
C ₂₊	Compostos multicarbono, mais de dois átomos
CG	Cromatografia Gasosa
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
EF	Eficiência Faradaica
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de Absorção Infravermelho com Transformada De Fourier, do inglês <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
GDL	Camada Difusora de Gás, do inglês <i>Gas Diffusion Layer</i>
GEE	Gases de Efeito Estufa
HMPA	Hexametilfosforamida
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
ICP – OES	Espectrometria de Emissão Ótica dom Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	Estrutura Metalorgânicas, do inglês <i>Metal-Organic Frameworks</i>
NH ₄ ⁺	Cátion de Amônia Quaternária

Abreviatura	Nome
NHE	Eletrodo Normal de Hidrogênio, do inglês <i>Normal Hydrogen Electrode</i>
PC	Carbonato de propileno
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
CO₂RR	Redução Eletroquímica de CO ₂ , do inglês <i>Electrocatalytic CO₂ Reduction Reaction</i>
SCE	Eletrodo Saturado de Calomelano, do inglês <i>Saturated Calomel Electrode</i>
TBAPF₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

SUMÁRIO

1. Introdução Geral	18
1.1. Redução eletroquímica de CO₂ em meio orgânico versus meio aquoso..	19
1.2. Configurações experimentais das células eletroquímicas na CO₂RR em meio não aquoso	20
1.2.1. Célula Unitária	21
1.2.2. Célula de dois compartimentos.....	22
1.2.3. Células em fluxo	23
1.3. Produtos e mecanismo da CO₂RR em meio orgânico	24
1.4. Eletrocatalisadores Ativos em Meio Orgânico	28
1.5. Estratégias para o desenvolvimento de eletrocatalisadores com maior seletividade para produtos C₂+.....	33
1.6. Influência do solvente	35
1.7. Utilização de eletrólito em escala industrial	39
1.8. Modulação do microambiente na eletrólise de CO₂.....	40
3. Materiais e métodos.....	44
3.1. Procedimento para secagem da acetonitrila	44
3.2. Preparação e calibração do eletrodo de referência Ag/Ag ⁺	44
3.3. Limpeza dos eletrodos comerciais.....	44
3.4. Modificação da placa de Pb	45
3.5. Setup eletroquímico para a redução de CO ₂	45
3.6. Caracterizações.....	46
3.7. Quantificação de produtos.....	46
4. Resultados e discussão	48

4.2. O papel dos íons potássio na eletrorredução de CO ₂ em meio não aquoso utilizando eletrodos de chumbo	48
4.3. Influência da inserção de estanho na seletividade da redução eletroquímica de CO ₂	63
5. <i>Conclusões</i>	73
<i>REFERÊNCIAS</i>	74
<i>APÊNDICE A – Levantamento Bibliográfico dos Catalisadores Aplicados para CO₂RR em Eletrólito Orgânico</i>	<i>93</i>
<i>APÊNDICE B – Material Suplementar</i>	<i>107</i>

1. Introdução Geral

Com a revolução industrial e a fusão da tecnologia com a indústria, a inovação tecnológica levou ao desenvolvimento de tecnologias que impactam a vida quotidiana de milhões de pessoas mundialmente ¹. Como resultado, elevados níveis de poluição ambiental tornaram-se motivo de grande preocupação nos dias de hoje². Uma das maiores preocupações é a emissão e acumulação de gases de efeito estufa (GEE) devido ao seu impacto no meio ambiente e na vida humana. Os principais gases classificados como GEE são dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e fluorado. Dentre eles, o CO₂ tem liderado como principal componente equivalendo a 79% das emissões de GEE em 2020³. Em meio a pandemia mundial de COVID-19, devido a restrição no deslocamento humano, registrou-se no primeiro trimestre de 2020 uma diminuição de 8% na emissão de CO₂ para a atmosfera comparado ao mesmo período no ano anterior (2019)⁴. Porém, essa diminuição não foi suficiente para impedir o aumento da concentração de CO₂, registrado em torno de 417 ppm em maio de 2020, equivalente a um aumento de 17% desde o primeiro registro a 43 anos, em 1958, em que o nível de dióxido de carbono atmosférico era 315 ppm⁵.

Esse aumento expressivo do nível de CO₂ atmosférico evidencia a necessidade de desenvolvimento de tecnologias que buscam minimizar as emissões de carbono⁶. A captura e o sequestro desse gás emergem como estratégias para mitigar os impactos ambientais^{2,7} e, ao mesmo tempo, utilizá-lo como matéria-prima barata e abundante para a obtenção de produtos químicos de maior valor agregado e neutro em emissões de carbono para a atmosfera^{1,7}. Nos últimos anos, a redução eletroquímica do dióxido de carbono (CO₂RR) tem ganhado atenção como um método eficiente para converter a molécula de CO₂ em produtos de maior valor agregado^{8,9}, devido a facilidade de acoplamento às fontes de energia renovável e por operar em condições amenas de temperatura e pressão⁹. Além disso, a CO₂RR permite o controle da reação ajustando parâmetros externos, podendo modular a seletividade dos produtos e ser facilmente integrada a fontes de geradoras de CO₂ diretamente nos processos industriais, como plantas de fermentação e processos que fazem uso intensivo de carbono (ex. processo

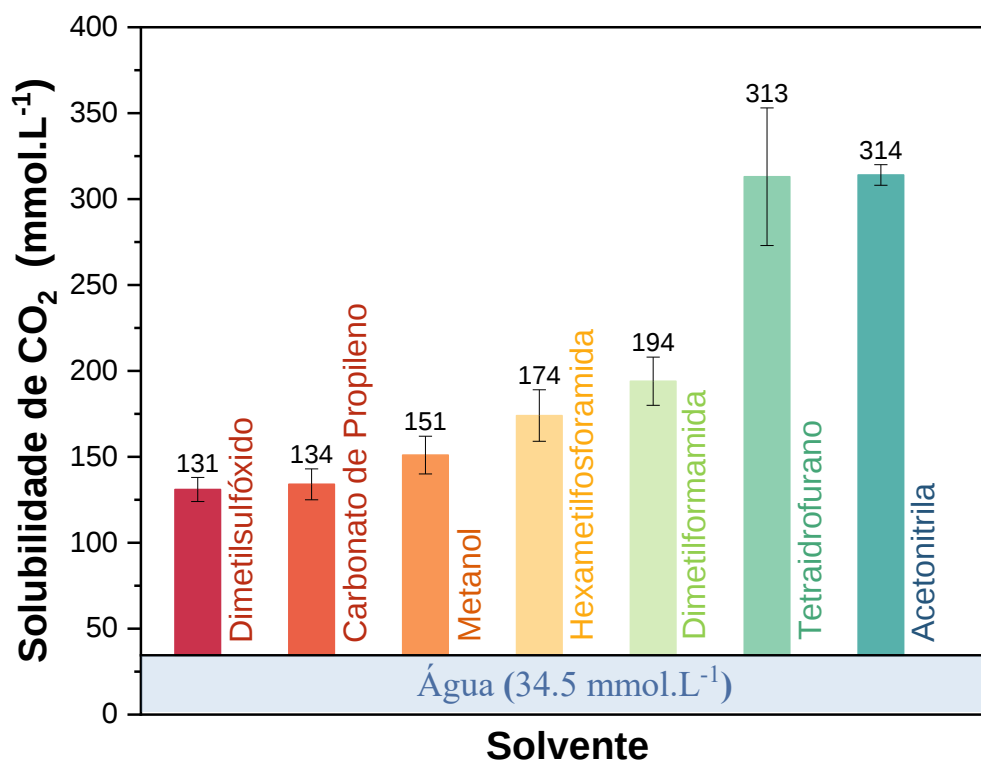
de produção de alumínio e aço)⁷⁻⁹. Na última década, avanços notáveis foram feitos no desenvolvimento e compreensão de uma variedade de materiais catalíticos para a conversão de CO₂ a diferentes produtos C₁ e C₂₊¹⁰⁻¹², como monóxido de carbono^{13,14}, formato¹⁵⁻¹⁷, etanol^{15,18,19}, etileno^{18,20,21}, n-propanol^{17,22,23}, acetato^{16,19} e oxalato^{24,25}.

Apesar dos avanços na eletrorredução de CO₂, a seletividade insatisfatória, as múltiplas etapas de separação dos produtos e a desativação dos eletrodos restringem o uso prático e a comercialização tecnológica^{26,27}. Para além dos avanços na compreensão do papel dos catalisadores na conversão do CO₂, o estudo e otimização da arquitetura dos eletrodos, reatores catalíticos e ambiente químico é igualmente fundamental para alcançar alta seletividade e eficiência energética do processo^{11,28}. Nesse contexto, a substituição da água por solventes orgânicos apresenta vantagens significativas, como a modulação da seletividade e a facilitação da separação dos produtos da redução de CO₂²⁹. em oposição a água, que pode formar misturas azeotrópicas com algumas das moléculas obtida a partir da CO₂RR. Ademais, com o uso de eletrólitos não aquosos, produtos multicarbonados podem (C₂₊) podem ser facilmente obtidos e reincorporados na planta industrial, ou usados como molécula neutra em CO₂ para sintetizar compostos de maiores cadeias carbônicas^{29,30}.

1.1. Redução eletroquímica de CO₂ em meio orgânico versus meio aquoso

A transformação da molécula de CO₂ é um desafio devido a sua hibridização sp linear que proporciona alta estabilidade a molécula de CO₂^{31,32} e a sua baixa solubilidade na maioria dos meios reacionais³². Em sistemas aquosos, sua solubilidade é de 34 mmol L⁻¹ (a 300 K e pH neutro) e pode variar ligeiramente de acordo com a temperatura, pressão, concentração e tipo de espécies aniônicas presentes no eletrólito^{33,34}. A principal vantagem da substituição do meio aquoso pelo meio orgânico é a maior solubilidade da molécula de CO₂ (**Figura 1.1**), que pode ser até dez vezes maior, reduzindo assim limitações associadas ao transporte de massa e a obtenção de densidades de correntes relevantes para a indústria (>100 mA.cm⁻²)³⁵.

Figura 1. 1: Solubilidades de CO₂ a 101,3 kPa e 25 °C dos principais solventes usados na CO₂RR.



Fonte: Adaptado de Reis et al. (2023)²⁷.

A utilização de solventes orgânicos como eletrólitos na CO₂RR oferece a possibilidade de controlar facilmente a viabilidade dos prótons, inibindo processos complexos de transferência multieletrônica assistidos por prótons e evitando a competição entre a CO₂RR com a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH)^{35,36}. Devido essas características, a utilização de eletrólito não aquoso, proporciona um melhor controle da eficiência e seletividade da reação, além de favorecer o acoplamento para formação de produtos C₂³⁷, devido a maior estabilização e tempo de vida dos intermediários da redução^{38,39}. Apesar das vantagens, atualmente a maioria dos estudos concentram-se na utilização de sistemas aquosos, e apenas um pequeno número de publicações dedicou-se a estudar a redução em meio orgânico.

1.2. Configurações experimentais das células eletroquímicas na CO₂RR em meio não aquoso

Desde os primeiros trabalhos de Hori na década de 1980, que demonstraram a viabilidade da redução eletroquímica de CO_2 , uma vasta gama de configurações de células eletroquímicas tem sido investigada. A pesquisa em CO_2RR em meio não aquoso tem se concentrado principalmente em configurações de células eletroquímicas simples, com um ou dois compartimentos³⁰. Devido à complexidade dos sistemas orgânicos e aos maiores custos associados aos solventes os estudos, a utilização dos reatores em fluxo ainda estão em estágio inicial, ao contrário do meio aquoso, que já conta com ampla investigação de diferentes configurações desse tipo de célula.

Além de desempenhar um papel crucial na modulação do microambiente interfacial⁴⁰, a configuração da célula eletroquímica exerce também uma influência direta na seletividade, atividade e eficiência do eletrocatalisador na redução eletroquímica de CO_2 (CO_2RR)³⁰.

1.2.1. Célula Unitária

A princípio, Teeter e Rysselberghe foram os precursores da conversão eletroquímica de CO_2 , em 1954⁴¹. Porém naquela época, os autores buscavam comprovar, a partir de curvas de eletrólise, que o processo catódico estava associado a redução da molécula de CO_2 a ácido fórmico e não a reação de evolução de hidrogênio, conhecida e estudada desde século XVIII⁴². Os primeiros experimentos de CO_2RR foram realizados utilizando conceitos herdados da reação de desprendimento de H_2 , operando em uma célula eletroquímica de compartimento único.

Em uma célula eletrolítica simples típica, o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contra eletrodo estão posicionados próximos um do outro em uma mesma câmara, reduzindo a resistência ôhmica entre os eletrodos⁴³. No entanto, em reações conduzidas em meio aquoso utilizando células de compartimento único, as moléculas de oxigênio geradas no ânodo (pela oxidação da água) são transportadas para a superfície do cátodo e são capazes de formar espécies oxidantes capazes de oxidar os produtos químicos carbonáceos formados⁴⁴, além da oxidação eletroquímica destes produtos no anodo⁴⁵, diminuindo substancialmente a eficiência de conversão energética⁴⁶. Por outro lado, a conversão de CO_2 em meios não aquosos utilizando uma célula de compartimento

único é capaz de alcançar elevada eficiência para produtos da CO₂RR, resultando principalmente em produtos apróticos como monóxido de carbono (CO) ou oxalato (C₂O₄²⁻)⁴⁷. Em meio orgânico, a CO₂RR em ambiente aprótico aumenta a densidade de corrente parcial associado a redução da molécula de CO₂, evitando reações paralelas que possam bloquear a superfície do eletrodo⁴⁸.

Além disso, a configuração de célula simples unitária permite a formação de produtos a partir do consumo de agentes de sacrifício⁴⁹, seja dissolvido em solução⁵⁰ ou gerados pela liberação de íons no ânodo^{47,51}. Quando a eletrólise é realizada na ausência ou baixas concentrações de água ou prótons, ocorre, principalmente, a dimerização dos intermediários, promovendo a formação de moléculas C₂⁺, como ácido oxálico, glioxílico e glicólico, além de possibilitar o estudo da redução sobre potenciais mais elevados devido a maior janela de potencial de estabilidade dos solventes apróticos em relação a água. Simultaneamente a reação de redução, uma estratégia comumente estudada em células unitárias é o uso de placas zinco como fonte íons Zn²⁺ que são capazes de complexar e precipitar o oxalato formado como Zn₂C₂O₄⁵¹, evitando sua redução subsequente e aumentando a seletividade da reação.

1.2.2. Célula de dois compartimentos

Embora simples e pioneira, a célula de compartimento único foi rapidamente substituída pela configuração da célula eletroquímica tipo H. Esta configuração permite que as reações de redução de CO₂ em escala laboratorial ocorra de maneira simples e eficiente, pois sua principal característica é a presença de uma membrana de troca iônica separando as reações catódicas (CO₂RR) das reações anódicas (geralmente a reação de desprendimento de oxigênio - RDO), produzindo reações independentes⁵². Portanto, nesta configuração, a câmara catódica é composta por um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência, enquanto no lado anódico, é posicionado o contra eletrodo.

Em 1973, Kaiser e Heiz⁵³ foram os pioneiros no desenvolvimento dessa configuração para CO₂RR em meio aprótico, conduzindo reações eletroquímicas utilizando diferentes cátodos (Pb, Hg, Pt e C) e eletrólitos apróticos como, acetonitrila (AN), carbonato de propileno (PC), hexametilfosforamida (HMPA) e membranas

(catiônicas ou aniônicas). A partir desses resultados, os autores descrevem que o mecanismo da reação dependerá da força com que a molécula será quimicamente adsorvida na superfície do material - materiais fortemente quimissorvidos são direcionados ao carbonato (CO_3^{2-}), e eletrólitos fracamente nucleofílicos como carbonato de propileno e acetonitrila favorecerá a formação de oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Além disso, a configuração utilizada permite que os prótons da câmara anódica (geralmente H_2SO_4) migrem para o lado catódico, levando a formação de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e de ácido fórmico (CH_2O_2) sob condições específicas. Nesta configuração, utilizar um eletrodo de sacrifício como ânodo para a formação seletiva de oxalato de zinco também é possível³⁰, porém menos viável devido à menor velocidade de migração do íon Zn^{2+} em relação ao H^+ ⁵⁴. Embora esse projeto de célula permita o controle da seletividade alterando os íons no anólito (e a membrana), sua principal desvantagem é a alta distância intereletrodo, o que implica na necessidade de maiores sobrepotenciais e promove menor eficiência energética.

1.2.3. Células em fluxo

Estudos recentes têm realizado experimentos de redução de CO_2 utilizando células de fluxo com espaçamento próximo a zero para diminuir a queda ôhmica e aumentar a eficiência energética de conversão. Um exemplo bem-sucedido para meio aprótico é o trabalho de Boor e colaboradores (2022)⁵⁵, que descrevem o uso de eletrodos com camada difusora de gás (GDL) em reatores de prensa filtrante para avaliar a eficiência eletrocatalítica de nanopartículas de Pb em células de fluxo. A arquitetura do eletrodo GDL permitiu maiores valores de área eletricamente ativa, enquanto a percolação do gás através do eletrodo para carbonato de propileno aumenta ainda mais a concentração local de CO_2 . Os autores relatam eficiências faradaicas em torno de 60% a -2,25 V vs. Ag/Ag^+ , com densidades de corrente $\sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$, 2,5 vezes maiores que as células H (4 mA cm^{-2}). Paralelamente, König e colaboradores³⁰ utilizaram a mesma configuração de célula para alcançar eficiência faradaica acima de 53%, com densidade de corrente 8 vezes maior (80 mA cm^{-2}), utilizando um eletrodo de chumbo puro. Apesar

da evolução constante nas configurações experimentais para a conversão de CO₂, os reatores são geralmente baseados em sistemas bem estabelecidos utilizados na eletrólise em meio aquoso e o desenvolvimento de membranas adequadas de separação iônica para meio aprótico ainda é um problema que precisa ser abordado. A predominância da Nafion na literatura é compreensível devido à sua longa história e disponibilidade comercial. No entanto, sua necessidade de pré-hidratação limita sua aplicação em sistemas onde o controle da umidade é crítico.

1.3. Produtos e mecanismo da CO₂RR em meio orgânico

A maior seletividade da CO₂RR em meio orgânico deve-se, principalmente, a formação do ânion radicalar de dióxido de carbono (CO₂^{•-}), que é estabilizado devido à baixa viabilidade de prótons e pode levar à sua dimerização e a formação do acoplamento C-C para a produção de produtos C₂+. Apesar da baixa estabilidade do ânion radicalar na presença de prótons, estudos demonstraram que, na completa ausência de prótons em meios apróticos, a redução de CO₂ ocorre de forma mais lenta e com valores de sobrepotencial mais elevados em comparação com meios apróticos contaminados com água (0,25 M)⁴⁸. Esse comportamento corrobora com os elevados sobrepotenciais observados para a CO₂RR quando apenas solventes apróticos secos eram utilizados⁵⁶. Em alguns casos, o emprego de anólitos aquosos em células de dois compartimentos, geralmente ácidos, favoreceu a redução de CO₂^{30,55}. Esse efeito pode ser atribuído à migração de prótons ou moléculas de água do anólito para o católito, fornecendo baixa concentração de prótons para a CO₂RR.

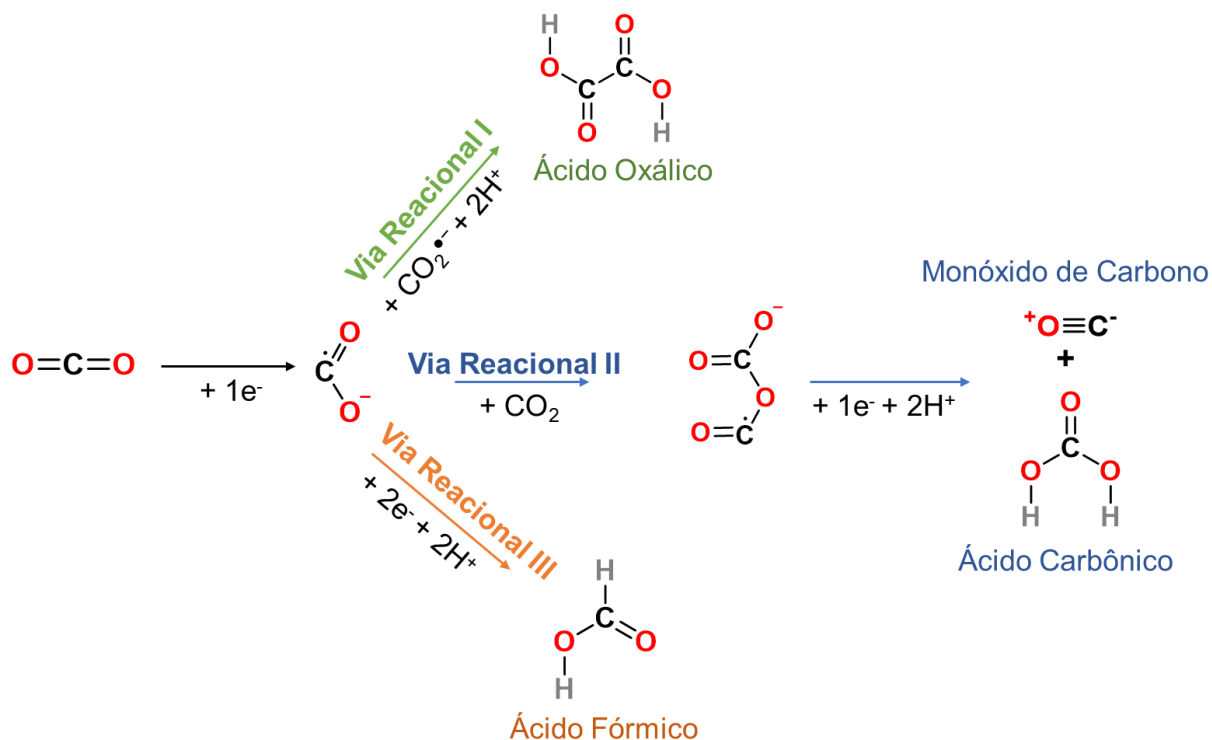
Na presença de elevadas concentrações de prótons ou doadores de H, o CO₂^{•-} pode reagir rapidamente levando à formação de produtos C₁, como monóxido de carbono e ácido fórmico. No entanto, a geração dos intermediários CO₂^{•-} a partir da redução de CO₂ requer alta energia, com sobrepotencial de -1,9 V vs. NHE ou -1,91 V vs. Ag/Ag⁺ em solventes apróticos (**Equação 1**)^{57,58}, e frequentemente exige potenciais ainda mais elevados devido à baixa eficácia dos catalisadores utilizados.



Inicialmente, acreditava-se que a formação do intermediário $\text{CO}_2^{\cdot-}$ estava diretamente associada aos sais de tetraalquilamônio utilizados como eletrólitos de suporte e que o efeito catalítico dos íons NR_4^+ diminuía com o aumento do comprimento da cadeia⁵⁹. Entretanto, publicações mais recentes descartaram o papel "catalítico" dos sais NR_4^+ na eletrorredução de CO_2 em meio não aquoso^{60,61}. Nessas condições, a eletrorredução, controlada por difusão, melhor se ajusta a uma simples redução direta do CO_2 dissolvido na esfera externa do eletrodo. O comprimento da cadeia não exibiu mudanças significativas no potencial de início para a CO_2RR , embora tenha sido observada maior densidade de corrente para cadeias mais longas⁶⁰.

Devido à alta reatividade dos intermediários $\text{CO}_2^{\cdot-}$,^{62,63} a natureza dos produtos obtidos a partir é fortemente influenciado por diversos fatores, incluindo o tipo e pH do eletrólito, o potencial aplicado ao eletrodo, a intensidade de agitação, a pressão parcial de CO_2 e o material do eletrodo⁶⁴. A **Figura 1.2** ilustra os três principais caminhos reacionais possíveis para o $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ^{56,65–67}. A via reacional I corresponde à dimerização do $\text{CO}_2^{\cdot-}$, sendo a única via para a formação de produtos com dois átomos de carbono (C_2), como o ácido oxálico. As vias II e III, por sua vez, levam à formação de produtos com um único átomo de carbono (C_1). A concentração de prótons no eletrólito desempenha um papel crucial na seletividade dos produtos formados, influenciando significativamente a formação de ácido fórmico (via II) quando há elevada viabilidade de H^+ . A principal reação competitiva nesse processo envolve o acoplamento nucleofílico do ânion radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ com moléculas de CO_2 adsorvidas na superfície do eletrodo, resultando na formação de monóxido de carbono (CO) e ácido carbônico (H_2CO_3)⁶⁸.

Figura 1. 2: Vias reacionais da CO₂RR em meios não aquosos.



Fonte: Elaboração própria a partir de Reis *et al.* (2023)²⁷.

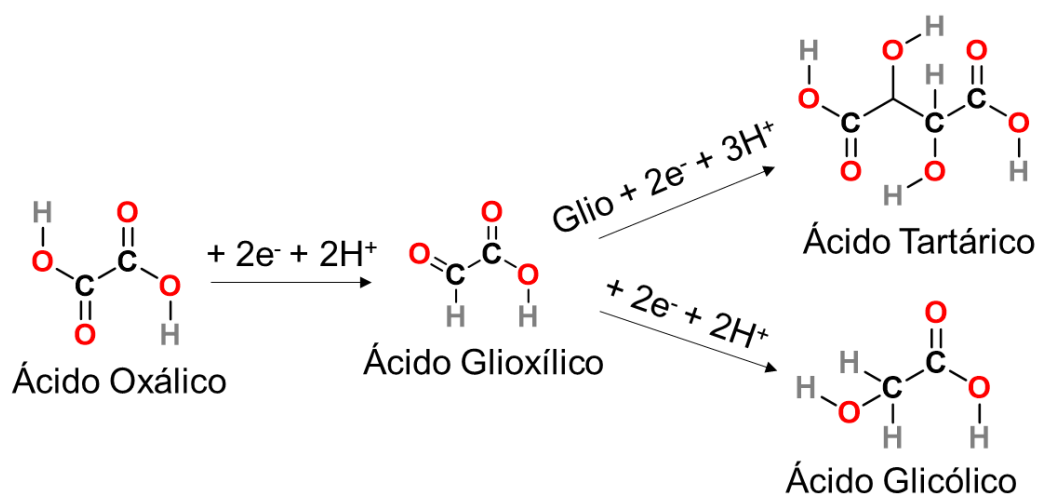
Assim como as reações em eletrólitos aquosos, o próton também desempenha um papel fundamental na redução eletroquímica de CO₂ em eletrólitos orgânicos⁶⁷. A **Figura 1.2** evidencia como a disponibilidade de prótons, controlada pelo pH do eletrólito, influencia diretamente a natureza dos produtos obtidos. É possível observar que, em todas as vias mecanísticas, a presença de prótons é essencial para a redução de CO₂. No entanto, sua presença em quantidades elevadas pode redirecionar a reação, favorecendo a formação de produtos C₁^{69,70}.

O uso de solventes orgânicos próticos, além de fornecer prótons para a protonação dos intermediários, pode atuar também como fonte de hidrogênio para a RDH como demonstrado experimentalmente por Saeki *et al.* (1995)⁷¹. Para este tipo de solvente, especialmente os solventes capazes de fornecerem prótons para a reação, foi observado sua degradação anódica em condições de baixa pressão, com alta eficiência para a reação de desprendimento de hidrogênio e baixa produção de metano e etileno. O mecanismo de formação desses hidrocarbonetos em meio não aquoso é análogo ao

observado em meio aquoso.⁷¹ Para solventes apróticos, os protons necessários para a reação são provenientes da umidade do solvente/ambiente, pela contaminação controlada do solvente com água ou pela migração através da membrana de troca iônica quando utilizado meio prótico no anólito^{37,55,72}.

O uso de solventes doadores de prótons não apenas favorece a formação de ácido fórmico, mas também induz a redução adicional do ácido oxálico⁶⁷. O ácido glioílico é o primeiro produto de redução do ácido oxálico (**Figura 1.3**) e é ocasionalmente reportado em baixa concentração e eficiência faradaica, para catalisadores ativos para a formação de ácido oxálico^{66,67}. Eggins *et al.* (1997)⁶⁶ observaram que tempos de reação mais longos e potencial mais altos favorecem a produção de ácido glioílico e alternam o produto principal, modificando a seletividade da reação. À medida que o ácido glioílico é formado, o ácido oxálico é progressivamente consumido tornando-se muito baixa ou desprezível e levando à formação de produtos com maior grau de redução. A utilização de metanol como solvente, tamponado por hidroxilamina, em conjunto com a modulação do potencial de eletrólise, permitiu direcionar a seletividade da reação de redução de CO₂ para a formação de ácido glioílico e ácido glicólico, com rendimentos significativamente superiores aos do ácido oxálico.

Figura 1. 3: Possíveis produtos da redução do ácido oxálico.



Fonte: Elaboração própria a partir de Reis *et al.* (2023)²⁷.

A redução do glioxilato pode seguir dois caminhos distintos (**Figura 1.3**), dependendo do pH local. Em meio mais alcalino, a formação de tartarato é favorecida por uma redução monoeletrônica do glioxilato, seguida de sua dimerização. Apesar do grande potencial da fixação de CO₂ para a produção de compostos C₄,^{66,73,74} a síntese direta de ácido tartárico a partir deste gás, mesmo em meios não aquosos, ainda não foi descrito na literatura, embora estudos econômicos indiquem uma redução de cerca de 37% nos custos de produção comparados aos métodos de obtenção do tartarato/ácido tartárico atualmente⁷⁴. É necessária uma etapa adicional de redução após a síntese do glioxilato a partir do CO₂ utilizando um catalisador distinto da CO₂RR.

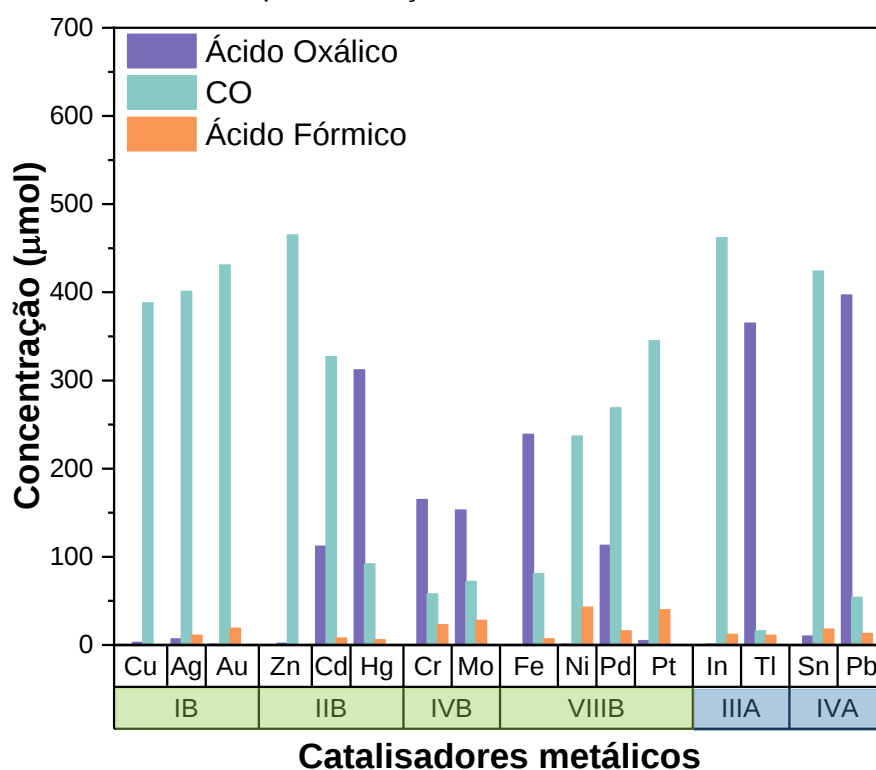
A seletividade da redução eletroquímica de CO₂ mesmo superior em eletrólitos orgânicos, ainda representa um desafio devido à formação de uma mistura de ácidos carboxílicos. Diversas técnicas de purificação, como nanofiltração⁷⁵, osmose reversa⁷⁵, destilação^{76,77} e extração líquido-líquido^{78–80}, podem ser aplicadas para separar os componentes da mistura. Embora essas técnicas sejam mais desenvolvidas para sistemas aquosos, podem ser adaptadas para o meio não aquoso⁸¹. Uma estratégia alternativa é o uso de um ânodo de sacrifício (seção 3), que permite a obtenção de produtos sólidos e simplifica significativamente o processo de purificação, reduzindo-o a uma única etapa de extração.

1.4. Eletrocatalisadores Ativos em Meio Orgânico

A literatura sobre redução de CO₂ em meio não aquoso é consideravelmente mais restrita em comparação aos sistemas aquosos. A maioria desses estudos focam em sistemas homogêneos, enquanto, entre os catalisadores heterogêneos, os metálicos predominam, totalizando cerca de 69 publicações disponíveis até o momento^{27,82–87}. Embora outros autores já tivessem investigado a atividade de metais como Pt⁵³, Pb^{26,67} e Hg⁶⁷ na redução eletroquímica de CO₂ em meio orgânico (veja **Tabela A.1**), Ikeda *et al.* (1987)⁸⁸, pioneiramente, classificou uma ampla variedade de catalisadores metálicos puros com base nos produtos obtidos. Metais como Fe, Cr, Mo, Ni e Ti foram capazes de reduzir CO₂ a quantidades substanciais de ácido oxálico e CO. Ni, Pd, Pt e Cu produziram principalmente monóxido de carbono. Pb, Tl e Hg mostraram seletividade para produtos

C₂, enquanto Ag, Au, Cd e Sn foram pouco ativos a produto C₂ com baixa quantidade de oxalato, produzindo majoritariamente CO. Apenas In e Zn se mostraram inativos para a redução de CO₂ nas condições estudadas. A **Figura 1.4** mostra a comparação da quantidade de produto e seletividade para alguns metais avaliados por Ikeda e colaboradores.

Figura 1. 4: Produtos obtidos da redução de CO₂ em carbonato de propileno (PC) 0,1 M perclorato de tetraetilamônio (Bu₄NClO₄) para vários eletrodos metálicos organizados por grupos) a - 2,8 V vs Ag/Ag⁺. Metais de transição são destacados em verde e metais pós-transição são em azul.



Fonte: Adaptado de Reis *et al.* (2023)²⁷.

Embora a classificação de Ikeda *et al.* (1987) seja amplamente aceita⁸⁹, estudos subsequentes^{90–92} revelaram uma complexidade maior na atividade catalítica dos electrocatalisadores metálicos na CO₂RR em meio aprótico. Desilvestro e Pons (1989)⁹⁰ desafiaram a classificação estabelecida por Ikeda ao demonstrarem experimentalmente a produção de ácido oxálico em eletrodos de platina, contrariando a ideia preconcebida de sua seletividade exclusiva para monóxido de carbono. Hoshi *et al.* (1999)⁹¹ e Tomita

et al. (2000)⁹² demonstraram que a orientação cristalina da platina também influencia a atividade catalítica do metal na redução de CO₂. Seus estudos revelaram que o plano cristalino Pt (100) é particularmente eficiente para a formação de ácido oxálico e ácido fórmico. Ambos os trabalhos aprofundaram esses estudos, mostrando que a orientação cristalina da platina influencia significativamente sua atividade catalítica na redução de CO₂. Em relação aos produtos, para o ácido oxálico, o eletrodo Pt (100) exibiu uma densidade de corrente parcial duas vezes maior que o Pt (110), e para o ácido fórmico, o Pt (100) foi três vezes mais elevado que o Pt (110). Tomita *et al.* (2000)⁹² demonstraram que a platina exibe eficiência faradaica comparável ao de chumbo na redução de CO₂ a ácido oxálico. Esse comportamento foi atribuído à forte adsorção de CO na superfície da platina, que impede a adsorção do intermediário CO₂⁻, favorecendo sua dimerização no seio da solução e consequente a formação de ácido oxálico⁷².

Com exceção da Pt, a classificação de Ikeda *et al.*, apresentada na **Tabela A.1**, demonstra uma tendência geral para a maioria dos metais estudados. Diferentemente do meio aquoso, o cobre não exibe desempenho excepcional na redução do CO₂ a produtos C₂⁺ em eletrólito orgânico^{56,88,93}. Os principais produtos relatados para o cobre são monóxido de carbono e carbonato. Embora o cobre seja mais conhecido por reduzir o CO₂ a monóxido de carbono, Gomes *et al.* (2022)⁹³ demonstraram que, sob determinadas condições, a formação de ácido fórmico pode ser favorecida devido aos efeitos de solvatação do eletrólito, que influenciam a estabilidade dos intermediários e a seletividade da reação e não a uma característica inerente do catalisador metálico.

Em eletrólitos apróticos, no qual a disponibilidade de prótons é limitada, o chumbo (Pb) se destaca como o catalisador mais eficaz para a produção de ácido oxálico independentemente das alterações nas variáveis eletroquímicas, tais como configuração da célula, eletrólito de suporte, solvente, potencial e densidade de corrente⁸⁸. Essa superioridade em relação ao tálio (Tl) e ao mercúrio (Hg) o tornou o catalisador mais estudado mesmo atualmente para a obtenção de compostos multicarbono a partir do CO₂^{26,30,47}, conforme demonstrado na **Tabela A.1**. A fraca interação entre esses metais e os intermediários da redução do CO₂ favorece a formação de produtos C₂⁺³⁰. A adsorção da molécula de CO₂ na superfície metálica, seguida da dessorção e

dimerização dos intermediários no eletrólito, é o principal mecanismo descrito para a formação de ácido oxálico, razão pela qual o controle da concentração de prótons desempenha um papel fundamental para a formação de produtos com maiores cadeias carbônicas⁵⁷.

O chumbo apresenta uma seletividade única para a redução eletroquímica de CO_2 ⁶⁶, catalisando a formação de ácido oxálico e sua posterior conversão em ácidos carboxílicos. Essa propriedade, até então, exclusiva do Pb abre caminho para a síntese de uma vasta gama de compostos orgânicos de interesse industrial, como agroquímicos, cosméticos, farmacêuticos e polímeros⁹⁴. Para esse metal, o tempo e o potencial são os fatores predominantes para a redução consecutiva do ácido oxálico. Eggins *et al.* (1997)⁶⁶ demonstraram a versatilidade do Pb como eletrocatalisador, mostrando que a modulação do potencial e do tempo de eletrólise permitiu controlar a seletividade da reação, favorecendo a formação de oxalato, glioxilato ou glicolato como produtos majoritários. O aumento no tempo de eletrólise resultou na conversão sequencial do oxalato em glioxilato e, posteriormente, em glicolato, obtendo uma mistura de obtendo uma mistura de glioxilato e glicolato como produtos principais. Já em potenciais mais altos (-2,3 V vs. Ag/Ag⁺) o produto mais reduzido (glicolato) predominou como o produto principal.

As ligas de aço inoxidável também se mostraram promissoras como eletrocatalisadores para a formação de produtos C_{2+} . O estudo pioneiro de Kaiser e Heitz (1973)⁵³ sobre a redução eletroquímica de CO_2 em meio aprótico, utilizando aço inoxidável como cátodo, foi o primeiro a explorar essa abordagem. Embora poucos estudos tenham sido realizados nas décadas seguintes, a **Tabela A.2** apresenta outros trabalhos que aprofundaram essa abordagem, explorando diferentes composições do aço e designs de célula para a produção de ácidos oxálico e carboxílico. Fischer *et al.* (1981)²⁶ usaram aço de alta liga (18% Cr - 8% Ni) como cátodo em um micro experimento piloto para CO_2RR por 100 h e obtiveram uma eficiência faradaica de 90% para oxalato de zinco ($\text{Zn}_2\text{C}_2\text{O}_4$) usando um ânodo de sacrifício (placa de Zn). Em uma publicação mais recente, usando a mesma estratégia, Subramanian *et al.* (2020) usaram um cátodo de aço inoxidável 304 L em acetonitrila para a produção eficiente de ácido oxálico. Para maior rendimento de oxalato de zinco (EF: 73%), o autor sugeriu três fatores essenciais:

i) minimizar o conteúdo de água na solução eletrolítica, ii) operar em uma densidade de corrente ótima de 15 mA/cm² e iii) manter uma pressão de 2 bar. Neste estudo, maior densidade de corrente levou à decomposição do solvente e formação de glicolato, reduzindo o rendimento de oxalato.

Diante da toxicidade do chumbo e da necessidade de reduzir a sobrepotencial para a formação de compostos com multicarbonos, eletrocatalisadores baseados em metais de transição foram estudados como uma alternativa para a conversão eletroquímica de CO₂ em meio não aquoso. Embora as eficiências ainda não superem os obtidos com catalisadores metálicos puros, as poucas publicações (ver **Tabela A.3**) demonstram o potencial de alguns materiais, apresentando resultados promissores. Kumar *et al.* (2012)⁶⁸ demonstraram a eficácia de um MOF à base de cobre e ácido benzênico-1,3,5-tricarboxílico (BTC) na redução eletroquímica de CO₂ a ácido oxálico, alcançando uma eficiência faradaica de 51%. A estrutura porosa do MOF não apenas reduziu a sobrepotencial da reação (-1,12 V vs. Ag/Ag⁺), mas também estabilizou intermediários reativos próximo ao centro metálico, favorecendo a dimerização do CO₂^{•-} e tornando o Cu capaz de reduzir seletivamente a o CO₂ a ácido oxálico.

A combinação sinérgica de diferentes metais também tem se mostrado uma estratégia promissora para o desenvolvimento de catalisadores com baixo teor de Pb para a CO₂RR em meio orgânico. Oh *et al.* (2014)⁶¹ demonstraram que um catalisador de óxido de molibdênio suportado em chumbo pode reduzir significativamente a sobrepotencial da reação, alcançando uma densidade de corrente mais elevada e uma eficiência faradaica de cerca de 45% para a produção de ácido oxálico a -2,36 V (vs. Fe/Fc⁺). Um catalisador composto de chumbo e estanho, foi investigado por Cheng *et al.* (2020)⁹⁵. Os autores observaram um efeito sinérgico entre chumbo e estanho em redução eletroquímica de CO₂, alcançando uma eficiência faradaica máxima de 85,1% para a produção de oxalato a -1,9 V vs. Ag/Ag⁺. A sinergia entre os metais, atribuída à formação de uma estrutura composta de Pb⁰-SnO_x, favoreceu a formação de oxalato e reduziu a sobrepotencial da reação. Neste eletrocatalisador, o CO₂ é adsorvido em sítios de Pb₀, onde é reduzido a CO₂^{•-}. Este radical é então estabilizado pelo SnO_x octaédrico,

favorecendo o acoplamento com outro radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ e a subsequente formação da ligação C-C.

A pesquisa em eletrocatalisadores alternativos para a redução de CO_2 em meios orgânicos, apesar de incipiente^{30,96}, tem revelado novas perspectivas para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis. Os resultados obtidos até o momento demonstram o grande potencial a utilização de meio aprótico para a conversão sustentável de CO_2 em produtos químicos de valor agregado. Embora os avanços sejam promissores, a contínua exploração de novas composições de eletrocatalisadores e o estudo de mecanismos da reação é fundamental para o desenvolvimento de materiais mais eficientes e seletivos.

1.5. Estratégias para o desenvolvimento de eletrocatalisadores com maior seletividade para produtos C_{2+}

Conforme demonstrado na seção anterior, o material do cátodo exerce influência preponderante sobre a atividade e seletividade do eletrocatalisador, de maneira similar ao que ocorre em meio aquoso^{97,98}. A depender da estabilização do intermediário $\text{CO}_2^{\cdot-}$ na superfície o catalisador, a energia de ativação para sua formação podem ser significativamente reduzido e de mesmo modo favorecer o acoplamento C-C, etapa limitante para a formação de produtos de maior complexidade. Neste sentido, a modulação da seletividade do cátodo pode ser alcançada por meio das modificações estruturais dos eletrocatalisadores, tais como controle morfológico^{98,99}, modificação superficial^{99,100} e engenharia de defeitos¹⁰¹, além das modificações nos componentes de célula e eletrólito¹⁰², citados anteriormente. Além da preparação de materiais intencionalmente modificados estruturalmente, mudanças superficiais e na estrutural dos eletrodos durante a eletrólise pode resultar na perda, como oxidação e desativação do catalisador²⁴, ou no aumento da atividade para formação de oxalato, especialmente em casos de nanoestruturação, tanto pela estabilização de intermediários quanto pela criação de sítios ativos para dimerização de $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ³⁰. Embora a influência da morfologia do eletrocatalisador na seletividade em meio aquoso seja bem estabelecida, seu impacto em meio orgânico ainda é menos explorado.

A modulação da composição química do eletrocatalisador também uma estratégia eficaz para otimizar o desempenho catalítico, devido a influência direta na estrutura eletrônica do catalisador, favorecendo a formação de produtos desejados. Embora óxidos metálicos apresentem problemas de estabilidade em potencial negativo, o design direcionado de sua estrutura e morfologia pode regular a atividade catalítica para redução de CO₂ e compensar problemas de estabilidade^{103,104}. Oh *et al.* (2014)⁶¹, evidenciaram que o óxido de molibdênio, devido à presença de defeitos, exibe alta atividade catalítica e seletividade para a produção de ácido oxálico a potenciais mais negativos, enquanto o molibdênio metálico puro é considerado inerte para a CO₂RR em meio orgânico. A combinação sinérgica de óxidos metálicos também tem se mostrado uma estratégia promissora para melhorar o desempenho catalítico¹⁰⁴. Cheng *et al.*⁹⁵ demonstraram que a combinação de um metal ativo (Pb) para a formação do produto C₂ (ácido oxálico) com óxido de estanho, ativo apenas para produção de CO, exibiu maior desempenho catalítico do que a nanopartícula pura de óxido de chumbo, uma vez que a incorporação de metais formadores de CO adsorve e estabiliza o intermediário em eletrólitos orgânico⁸⁹. Uma variedade de razões atômicas foi investigada para óxidos de chumbo/estanho, e o composto de óxido de estanho demonstrou alta atividade catalítica com o balanço adequado. A sinergia entre os centros catalíticos multinucleares, semelhantes a complexos metálicos, reduziu significativamente os potenciais de início para a produção de oxalato.

Para superar os desafios da redução de CO₂ a produtos mais complexos, Garcia *et al.* (2020)⁷⁴ sugeriram uma estratégia baseada em meio não aquoso, que favorece a formação de moléculas orgânicas com maior número de carbonos. De acordo com seus resultados, o eletrodo íons de Ag⁺ é capaz de catalisar a dimerização do ânion radical glioxilato em ácido tartárico. Neste sentido, a incorporação de Ag em catalisadores eficientes para a redução de CO₂ a ácido oxálico abre novas perspectivas para a produção eletroquímica de ácido tartárico. Estudos anteriores demonstraram que o ânion glioxilato, intermediário na redução do ácido oxálico, pode ser subsequentemente convertido em ácido tartárico, tornando essa rota uma alternativa sustentável. Deste modo, a incorporação de Ag em catalisadores ativos para a produção de oxalato/ácido

oxálico a partir da redução de CO₂ abre novas perspectivas para a produção eletroquímica de ácido tartárico. Nesta reação, o dióxido de carbono é reduzido a ácido tartárico em etapas sequenciais, passando por oxalato e glioxilato como intermediários, oferecendo uma rota sustentável para a produção desse composto de alto valor agregado. Além das estratégias relatadas, o design racional de catalisadores com microambiente hidrofóbico também é útil para a obtenção de produtos C₂₊, permitindo tempo suficiente para a reação de acoplamento C-C⁵⁷.

Embora o controle morfológico seja uma estratégia promissora, as demais abordagens para promover o acoplamento C-C ainda carecem de estudos mais aprofundados. A sinergia entre diferentes metais, além do estanho e chumbo, representa uma área inexplorada que pode revelar insights essenciais para a otimização da CO₂RR em meio não aquoso. É igualmente importante enfatizar que o emprego de prata no catalisador para a redução eletroquímica de CO₂ em eletrólito orgânico pode mudar a seletividade da reação de duas maneiras: como catalisador para a redução consecutiva do oxalato a moléculas mais complexas ou como catalisador para a redução de CO₂ a produtos C₁ (CO e CH₄), requerendo investigações aprofundadas⁷⁴. Adicionalmente, inspirada em estudos com catalisadores homogêneos, a modificação da superfície do catalisador para torná-la mais hidrofóbica é uma estratégia promissora para a estabilização de intermediários e o favorecimento da formação de produtos C₂₊, podendo ser explorado a utilização de átomos isolados^{105,106} ou polímeros hidrofóbicos¹⁰⁷. Entretanto, não foi encontrado relatos na literatura sobre a aplicação dessa estratégia em sistemas com solventes orgânicos.

1.6. Influência do solvente

A seleção do eletrólito é um fator determinante para a seletividade da reação de redução de CO₂. Fatores como pH, natureza dos íons e concentração podem modular a cinética, a termodinâmica e a especiação do CO₂, além de afetar o transporte de cargas no meio reacional. A CO₂RR ocorre em uma série de etapas físicas e químicas¹⁰⁸, incluindo adsorção e ativação da molécula de CO₂ nos sítios ativos do catalisador, seguidas pela dessorção do produto e o ambiente químico onde isso ocorre pode alterar

o caminho preferencial da reação mesmo em meio orgânico. Como já mencionado, a natureza do solvente exerce uma influência determinante sobre os mecanismos reacionais¹⁰⁹.

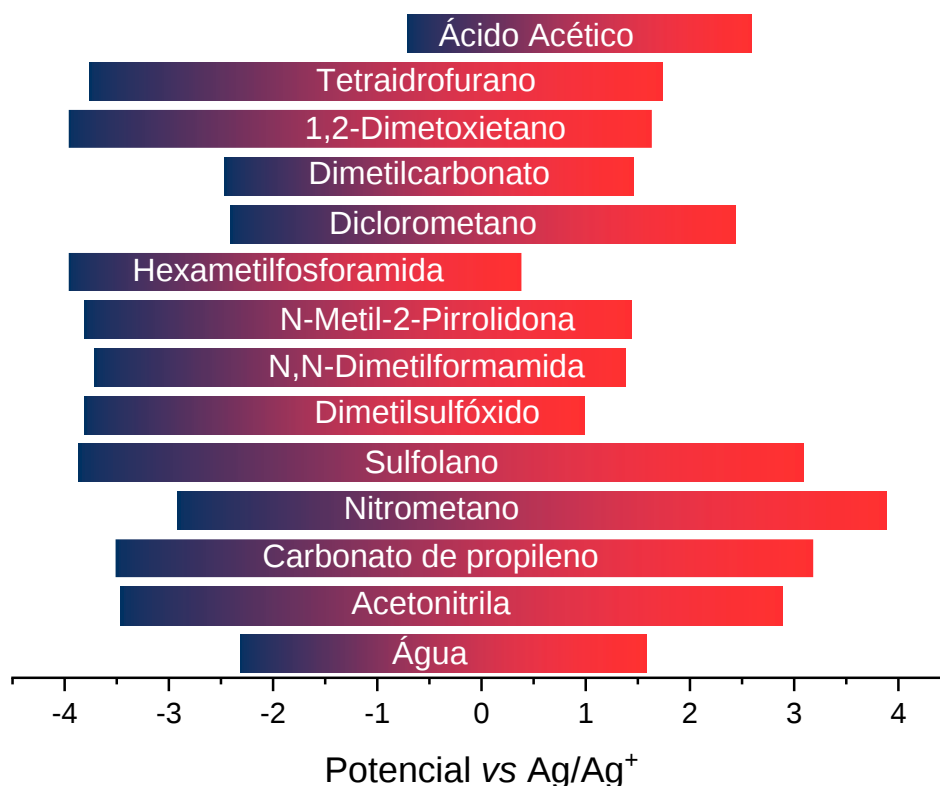
A redução do CO₂ em solvente prótico, como a água, passa pela adsorção do CO₂ na superfície do catalisador, seguida pela conversão em *CO e *COH, ao invés de *CHO. De acordo com a literatura, o *CO interage com os prótons transferidos e são ativados na superfície do catalisador (*H), formando o intermediário¹¹⁰. Essa etapa de reação, chamada de transferência de próton acoplada a elétron, é listada como essencial na CO₂RR em meio aquoso, pois é termodinamicamente mais favorável com potenciais de conversão mais baixos e, especialmente, interessante para obtenção de produtos que envolvem processos de transferência de múltiplos elétrons, como etileno (12e⁻), metano (8e⁻), metanol (6e⁻), etc. Entretanto, a utilização de solventes prótico favorece a reação competitiva de evolução de hidrogênio, com potencial de equilíbrio de -0,42 V vs. SHE a pH 7 (-0,96 vs Ag/Ag⁺), reduzindo a eficiência da redução de CO₂.

Apesar das vantagens, a redução eletroquímica do CO₂ em ambiente aprótico requer um alto sobrepotencial para ativação e conversão do CO₂ em CO₂⁻ (-1,90 V vs. NHE). Neste processo, bem como em meio aquoso, a molécula de CO₂ pode ser adsorvida na superfície do eletrocatalisador por dois modos principais, *COO e *OCO, dependendo da afinidade da superfície do catalisador. Apesar de poucos estudos, é consenso que metais como chumbo, bismuto e estanho preferem ligar-se ao CO₂ pelo átomo de carbono^{89,111}, formando o intermediário *COO, o qual pode ser posteriormente reduzido a CO ou *CO. Por outro lado, devido a vacâncias de oxigênio e cátions metálicos na superfície do catalisador, óxidos tendem a ligar-se ao CO₂ pelo oxigênio, formando o intermediário *OCO, modificando o centro nucleófilo no intermediário (C para o *OCO e O para o *COO)¹¹¹.

Embora menos estudada, a reação em condições apróticas apresenta diversas vantagens quanto ao uso de eletrólito aquoso, como alta solubilidade do CO₂, ausência de evolução de hidrogênio, e ampla faixa de potencial passível de ser estudada sem a ocorrência de reações paralelas (**Figura 1.5**). A escolha do meio orgânico ideal, além de considerar a janela de potencial é fundamental considerar o potencial padrão da reação

redox que é diretamente influenciado pela energia necessária para solvatar os íons formados durante a reação. Essa energia de solvatação varia com a natureza do solvente e dos íons. Além disso, diferentes cátions e solventes podem impactar a estabilidade do $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Utilizando simulações de dinâmica molecular *ab initio*, Cencer e colaboradores (2022)¹¹² demonstraram que a solvatação do ânion radical e sua estabilidade são fortemente influenciadas pelos íons do eletrólito suporte e pela natureza do solvente, através de efeitos de solvatação na esfera interna do intermediário por interações eletrostáticas e covalentes.

Figura 1. 5: Janelas potenciais em vários solventes versus Fc/Fc^+ , obtido para um eletrodo de Pt.



Fonte: Adaptado de Reis *et al.* (2023)²⁷.

*Potenciais convertidos de acordo com a **Tabela B.1**.

O metanol se destaca como um solvente versátil, tanto para captura de CO_2 quanto para sua redução eletroquímica¹¹³. Estudos pioneiros de Eggins *et al.* (1997)⁶⁶ e Kaneco *et al.* (1998)¹¹⁴ exploraram, respectivamente, a seletividade dos produtos e a influência do eletrólito e da temperatura nessas reações. A redução eletroquímica de CO_2

em eletrodos de ouro, sob condições básicas e baixas temperaturas, favoreceu a formação de CO e CH₂O₂, com eficiência faradaica de até 66,5% a -2,1 V vs. Ag/Ag⁺ para produtos obtidos da redução de CO₂. A supressão de prótons nessas condições deslocou o potencial de início da reação em relação à eletrólise em nitrogênio, indicando a conversão preferencial de CO₂ quando disponível. No mesmo caminho, Oh *et al.* (2014)⁶¹ e Ohta *et al.* (1998)¹¹⁵ descrevem estudos da eletrorredução de CO₂ em metanol com NaOH e em baixas temperaturas, respectivamente. Em ambos os casos, a faixa de estudo eletroquímico envolveu altos potenciais de redução e altas taxas de conversão, demonstrando que reações eletroquímicas conduzidas em metanol a elevados potenciais podem levar à formação de CH₄, C₂O₄²⁻ e HCOOH dependendo do ambiente químico.

Em um estudo comparativo de solventes (AN, THF, DMF e PC), Berto *et al.*⁶⁰ reportaram que a acetonitrila se mostrou o mais eficiente para a CO₂RR, proporcionando maior densidade de corrente a um potencial menos negativo. Apesar de não apresentar um deslocamento significativo no potencial de início da reação, a densidade de corrente seguiu a seguinte ordem AN > THF > PC > DMF, com o acetonitrila (AN) apresentando o melhor desempenho. Embora a seletividade dos produtos não tenha sido investigada para cada solvente, o ambiente hidrofóbico proporcionado por cátions R₄N⁺ (geralmente utilizados como eletrólito suporte) favoreceu a redução do CO₂.

A combinação de alta estabilidade, elevada solubilidade de CO₂ e ampla janela eletroquímica (-3,4 a + 2.8 V vs. Ag/Ag⁺ em 0,1 M TBAPF₆ – hexafluorofosfato de tetrabutilamônio) torna a acetonitrila o eletrólito orgânico mais popular em solventes apróticos para a conversão eletroquímica de CO₂. König e colaboradores (2021)³⁰ demonstraram a alta eficiência da acetonitrila como eletrólito para a redução eletroquímica de CO₂ em eletrodo de chumbo, atingindo densidade de corrente igual a 80 mA/cm² e uma eficiência faradaica de 53% para a produção de oxalato a -2,5 V vs. Ag/Ag⁺, superando valores relatados para outros solventes. No entanto, devido à alta miscibilidade com água³⁷, a acetonitrila deve ser rigorosamente seca, preferencialmente com peneira molecular ou destilação. A presença de água pode competir por sítios de adsorção na superfície do eletrodo, alterando a cinética da reação e a seletividade dos produtos. No entanto, em baixas concentrações, a presença de água no eletrólito aprótico

intensifica a cinética da CO₂RR, sem favorecer a reação competitiva de RDH^{48,61}. No entanto, o papel exato da água na seletividade para produtos C₂₊ ainda não está completamente elucidado.

Embora não haja um consenso sobre a melhor combinação solvente/eletrólito para redução eletroquímica de CO₂ em meio não aquoso, a maioria dos estudos se concentra em maximizar a densidade de corrente, com a influência do solvente na seletividade dos produtos sendo frequentemente negligenciada. Além da escolha do solvente, o eletrólito também desempenha um papel importante na eficiência e seletividade da reação, influenciando na condutividade iônica e na estabilização do intermediário. A escolha do solvente e do eletrólito, embora seja um campo de pesquisa ativo^{59,60,116}, ainda apresenta desafios, especialmente no que diz respeito à otimização da seletividade para produtos de alto valor agregado.

1.7. Utilização de eletrólito em escala industrial

A aplicação industrial de eletrólitos não aquosos para a redução eletroquímica de CO₂ ainda é pouco descrita na literatura, com predominância de patentes e ausência de análises técnico-econômicas. Fischer e colaboradores (1981)²⁶ propuseram um dos primeiros processos industriais para redução eletroquímica de CO₂ utilizando meio orgânico em 1981. Utilizando uma célula de fluxo com ânodo de zinco, o processo envolvia quatro etapas de purificação após a formação do oxalato de zinco com ausência de subprodutos indesejáveis durante o processo. A recuperação do ácido oxálico foi realizada por extração líquido-líquido, seguida de evaporação.

A Liquid Light Inc. (atualmente Avantium)⁸¹ desenvolveu outro processo industrial para a redução eletroquímica de CO₂ em meio aprótico, diferenciando-se do processo anterior pela ausência de ânodo de sacrifício. Após a redução do CO₂ a oxalato, ocorre a acidificação e purificação por extração líquido-líquido. A empresa propôs diversas configurações de células de fluxo, incluindo um sistema com membrana de troca aniônica que permite a conversão direta de oxalato a ácido oxálico. Visando reduzir os custos associados ao uso de solventes orgânicos, a empresa também investigou métodos eletroquímicos para recuperação do solvente.

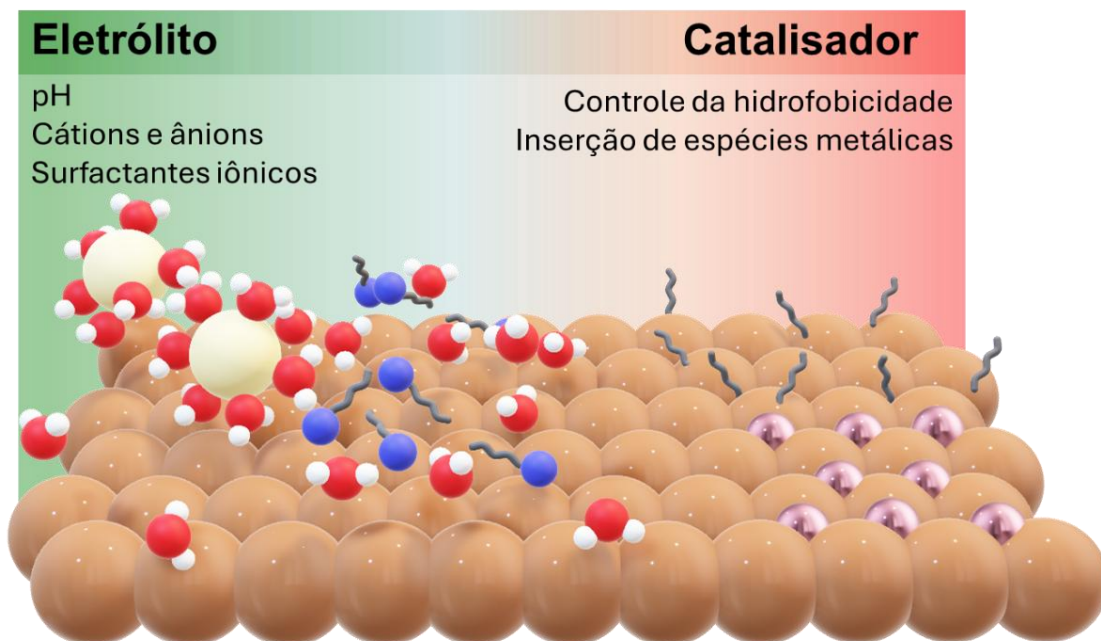
Similarmente aos sistemas aquosos, em configurações industriais, as células de fluxo são a escolha mais comum para a redução eletroquímica de CO₂ devido à sua compatibilidade com processos contínuos e à minimização de limitações de transporte de massa. No entanto, a escalabilidade dessas tecnologias ainda depende de análises técnico-econômicas detalhadas^{117,118} e da otimização de processos de captura¹¹⁹, utilização e armazenamento de carbono^{118–121}.

1.8. Modulação do microambiente na eletrólise de CO₂

O controle de seletividade na redução eletroquímica de CO₂ é fortemente influenciada pela compreensão molecular¹²² e pela manipulação das múltiplas vias de reação que são governados tanto por fatores intrínsecos, como a natureza dos sítios ativos¹²³, quanto por fatores extrínsecos, como as características do microambiente de reação nas proximidades do eletrodo¹²⁴. Em vez de focar na síntese e desenvolvimento de materiais catalíticos eficientes, a manipulação do microambiente de reação têm sido cada vez mais reconhecido como parâmetro fundamental para otimizar as reações catalíticas heterogêneas¹²², semelhantemente aos centros metálicos enzimáticos, que são encapsulados por aos diversos grupos funcionais de aminoácidos capazes de modular sua atividade catalítica¹²⁵.

Em sistemas eletroquímicos, o microambiente interfacial é modulado por fatores que alteram a dupla camada elétrica, descrita pelo modelo de Gouy-Chapman-Stern. Neste modelo, a dupla camada elétrica é composta por um Plano Interno de Helmholtz (PIH), onde fatores intrínsecos do catalisador e modificações superficiais controlam a adsorção de intermediários, e um Plano Externo de Helmholtz (PEH), dominado pelos fatores extrínsecos, que influenciam diretamente na solvatação desses intermediários. A **Figura 1.6** apresenta um esquema simplificado das principais variáveis responsáveis por modificar o microambiente eletroquímico na dupla camada elétrica de um eletrodo.

Figura 1. 6: Representação esquemática das interações moleculares responsáveis pela modulação do microambiente interfacial entre eletrodo-eletrólito.



Fonte: Autoria própria

As propriedades do eletrólito englobam tanto variáveis bem estabelecidas, como pH local¹²⁶, líquidos iônicos¹²⁷ e concentração do eletrólito¹²⁸, quanto variáveis ainda não completamente compreendidas, como a influência de cátions de metal alcalino¹²⁴ e de surfactantes iônicos¹²⁹, e sua modulação tem como objetivo controlar a disponibilidade do CO₂ e suas espécies em solução (H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻)¹³⁰, a estabilização dos intermediários¹³¹ e evitar reações paralelas indesejadas¹³². Em contrapartida, os fatores intrínsecos ao material do eletrodo, como a morfologia e estrutura eletrônica, bem como as modificações superficiais, visam otimizar a cinética da reação e a coordenação de CO₂ e intermediários na superfície catalítica¹³³. Neste sentido, diversas estratégias têm sido investigadas para modular as propriedades eletrônicas dos catalisadores e, conseqüentemente o microambiente eletroquímico interfacial. Entre as estratégias de modulação podem ser destacados as modificações superficiais, através da adição de moléculas hidrofóbicas¹³⁴ e/ou funcionalizadas¹³⁵ e controle morfológico⁴⁵, a manipulação de defeitos^{136,137}, através de modificações na composição do catalisador, e a ativação via tratamento superficial por plasma^{138,139}.

Especificamente para redução eletroquímica de CO₂ em meio orgânico, além das estratégias de modulação citadas anteriormente, o microambiente eletroquímico também pode ser alterado de acordo com a natureza do solvente utilizado⁶⁰ e a disponibilidade de água ou prótons no eletrólito^{48,89,109}, que impactam diretamente o mecanismo e a eficiência energética da redução eletroquímica, como discutido nas seções 1.3 e 1.6. Para além destes tópicos, os demais fatores que modulam o microambiente eletroquímico são raramente explorados e extensivamente estudados em meio orgânico. Berto e colaboradores (2015) questionaram a influência do eletrólito suporte na redução de CO₂⁶⁰. Ao variar a cadeia alquílica de sais de amônio quaternário, concluíram que apenas a natureza do cátion afeta a reação, especificamente, o cátion de lítio (Li⁺), que proporcionou a inibição da atividade do eletrodo de diamante dopado com boro. Na mesma linha, Gomes et al. (2022)⁹³ observaram que uma camada isolante de carbonato se forma sobre a superfície do catalisador durante a redução eletroquímica na presença de íons sódio, inibindo qualquer reação adicional e, conseqüentemente, suprimindo a redução de CO₂ utilizando um cátodo de platina. No entanto, em ambos os trabalhos, os autores limitaram-se ao estudo de catalisadores seletivos apenas para produtos C₁, monóxido de carbono e formato, não investigando possíveis alterações no mecanismo catalítico para o acoplamento C-C e formação de produtos com múltiplos átomos de carbono.

2. OBJETIVO

De modo geral, este estudo busca desvendar como a modulação do microambiente de reação pode otimizar a redução eletroquímica de CO₂ em catodos de chumbo, empregando eletrólito orgânico, não prótico, com o intuito de melhorar a seletividade e a eficiência do processo. Além disso, este trabalho visa investigar diferentes abordagens para a modulação do microambiente reacional em uma célula eletroquímica tipo H com o objetivo de identificar as variáveis que mais influenciam a formação de produtos de alto valor agregado.

Neste cenário, buscou-se neste estudo otimizar o desempenho eletroquímico através da variação de parâmetros como a composição do eletrólito, a modificação da superfície do eletrodo e as condições operacionais tais como o tipo de ânólito e o potencial aplicado. Além disso, este trabalho propõe compreender os processos eletroquímicos subjacentes à redução de CO₂, incluindo a estabilidade e corrosão dos eletrodos, e avaliar a eficácia de diferentes métodos de modificação da placa de chumbo metálico como catalisadores para essa reação.

Além de oferecer uma contribuição significativa para a literatura em uma área ainda pouco explorada, a redução de CO₂ em eletrólito orgânico aprótico, a tese propõe a hipótese principal: ao invés de focar exclusivamente no desenvolvimento de novos catalisadores, a modulação do microambiente de reação pode potencializar significativamente a eficiência e a seletividade da redução eletroquímica de CO₂, mesmo em eletrólitos orgânicos. Esse aprimoramento pode ser alcançado por meio da otimização dos parâmetros operacionais da célula eletroquímica e da exploração de diferentes combinações de católito e ânólito.

3. Materiais e métodos

3.1. Procedimento para secagem da acetonitrila

Antes dos experimentos eletroquímicos, o excesso de água presente na acetonitrila foi removido utilizando a metodologia descrita por Williams e Lawton (2010)¹⁴⁰. Para isso, fez-se a pré ativação da peneira molecular 3 Å a 300 °C por 24 horas imediatamente antes do uso. Após a ativação, a peneira molecular foi adicionada a acetonitrila (grau HPLC/UV) na proporção 10% (m/v) e deixou-se por 24 horas em atmosfera de nitrogênio. A acetonitrila seca foi mantido em frasco fechado com atmosfera inerte e a peneira molecular por, no máximo, uma semana após o procedimento de secagem.

3.2. Preparação e calibração do eletrodo de referência Ag/Ag⁺

O eletrodo de referência prata-íon prata foi preparado de acordo com Izutsu (2013)¹⁰⁹, no qual o sal AgNO₃ foi dissolvido (0,01 M) em acetonitrila seco com o eletrólito suporte hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) (0,1 M). Um fio de prata limpo foi imerso na solução recém-preparada usando um corpo de vidro com uma tampa de Teflon e junção de fio de platina afim de evitar a migração de íons prata para o meio reacional. A prata foi limpa por polimento físico ¹⁰⁹com lixa d'agua de granulometria 2400, seguido do polimento químico em solução de HNO₃ 0,1 M. O eletrodo de referência foi preparado diariamente e calibrado usando uma solução padrão de ferroceno (5 mM de ferroceno em 0,1 M TBAPF₆ em CH₃CN).

3.3. Limpeza dos eletrodos comerciais

A placa de Pb foi previamente limpa por polimento com lixa d'agua (400, 600 e 2000, respectivamente), seguida por limpeza eletroquímica aplicando -1,8 V vs. Ag/AgCl (KCl 3 M) em solução de H₂SO₄ (0,1 M) por 500 segundos. Previamente a cada análise, realizou-se uma etapa de limpeza adicional por voltametria cíclica (-1 a -2,5 V vs. Ag/Ag⁺) até a estabilização da corrente (cerca de oito ciclos), ver **Figura B. 2**. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Autolab (modelo PGSTAT30, Metrohm). Similarmente, o fio da liga Pb-Sn comercial também foi limpo por

polimento com lixa d'água (400, 600 e 2000, respectivamente), seguido de ultrassom em solução ácida (0,1 M HNO_3) por 3 minutos.

3.4. Modificação da placa de Pb

O óxido de estanho foi eletrodepositado em banho alcalino de acordo com a metodologia descrita por Siqueira e Carlos (2008)¹⁴¹ no qual 0,05 M de SnCl_2 , foi solubilizado em uma solução de NaOH (0,4 M) e tartarato de potássio (0,1 M). Neste banho de deposição o eletrodo de chumbo (2 cm^2) foi empregado como trabalho, uma malha de plantinha como eletrodo auxiliar e Hg/HgO (NaOH 1,0 M) como eletrodo de referência. Para o preparo da liga de estanho e chumbo, adicionou-se ao banho de eletrodeposição 0,05 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Previamente a eletrodeposição, o a placa de chumbo foi limpa por polimento com lixa d'água (400, 600 e 2000, respectivamente) e a eletrodeposição de ambos os materiais foi realizada a $-1,15$ V com densidade de carga de -5 C cm^{-2} . Após a deposição, o eletrodo foi tratado termicamente por 12 h a 300°C em atmosfera ambiente.

3.5. Setup eletroquímico para a redução de CO_2

Os experimentos foram realizados com configuração de célula em H usando uma membrana de troca catiônica (Nafion® 117). Utilizou-se como eletrodo de trabalho uma placa de Pb (99%), malha de Pt como contra-eletrodo e o eletrodo de referência Ag/Ag^+ (0,01 M AgNO_3). O católito consistiu-se em 10 mL uma solução 0,1 M de TBAPF_6 em acetonitrila seca. Antes de cada reação, o eletrólito foi pré-saturado com CO_2 por 30 minutos e mantido em fluxo durante toda o tempo de reação. Investigou-se os ânodos H_2SO_4 (ácido), KHCO_3 (neutro) e KOH (alcalino) para os potenciais -2,2, -2,3 e -2,5 V vs. Ag/Ag^+ . As eletrólises foram realizadas por 1800 segundo após a saturação do católito. Para os eletrodos modificados com Sn utilizou a mesma configuração de célula (tipo H) nas condições otimizadas para a placa de Pb metálico, o católito consistiu-se em 10 mL uma solução 0,1 M de TBAPF_6 em acetonitrila seca, ânodo KOH (1 M) a -2,5 V vs. Ag/Ag^+ . Antes de cada reação, o eletrólito foi pré-saturado com CO_2 por 30 minutos e mantido em fluxo durante toda o tempo de reação.

3.6. Caracterizações

As placas de Pb puras e modificadas com Sn foram caracterizadas usando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 2° min^{-1} de 25 a 80° à temperatura ambiente. A caracterização morfológica dos eletrodos foi feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM-JSM6510) e a caracterização eletroquímica foi realizada sob saturação de CO_2 em um potenciostato/galvanostato Autolab com um módulo FRA 32M em uma célula em H com membrana Nafion® 117, eletrodo de referência Ag/Ag $^+$ e acetonitrila (0,1 M TBAPF $_6$) como católito na presença e ausência de CO_2 .

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador TGAQ500 (TA Instruments). As amostras foram aquecidas em uma panela de platina de 25 a 800°C com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ sob fluxo de N_2 (40 mL min^{-1}). A análise ICP-OES foi realizada no católito após cada reação, evaporando a acetonitrila em banho-maria (80°C) overnight e o sólido foi dissolvido em uma solução de H_2SO_4 4M.

3.7. Quantificação de produtos

O volume total do católito foi coletado e os produtos sólidos foram solubilizados adicionando água pH 3 (H_2SO_4) às amostras. A diluição foi calculada para cada experimento. Os produtos foram quantificados usando um cromatógrafo líquido (HPLC, cromatógrafo líquido Shimadzu Prominence 20A LC-20AT equipado com um detector UV (214 nm). Utilizou-se uma coluna Agilent MetaCarb 87H ($300 \times 7,8 \text{ mm}$) para separar os produtos a uma temperatura de 40°C com uma taxa de fluxo de eluição de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, água pH 3,0 (H_2SO_4) como fase móvel e $20 \mu\text{L}$ de volume de injeção da amostra. O tempo total de corrida foi de 22,00 minutos, e os tempos de retenção foram de 6, 7,2 e 12,5 minutos para ácido oxálico, ácido tartárico e ácido fórmico, respectivamente (ver **Figura B.5**). Os produtos gasosos foram coletados acoplando um saco de amostragem de gás Tedlar® (1 L) a célula eletroquímica para coletar os gases pós-reação juntamente com o fluxo de CO_2 . O gás coletado foi analisado usando argônio como gás de arraste

em um equipamento de cromatógrafo a gás GC-Thermo com uma coluna capilar carboxen 1010 plot.

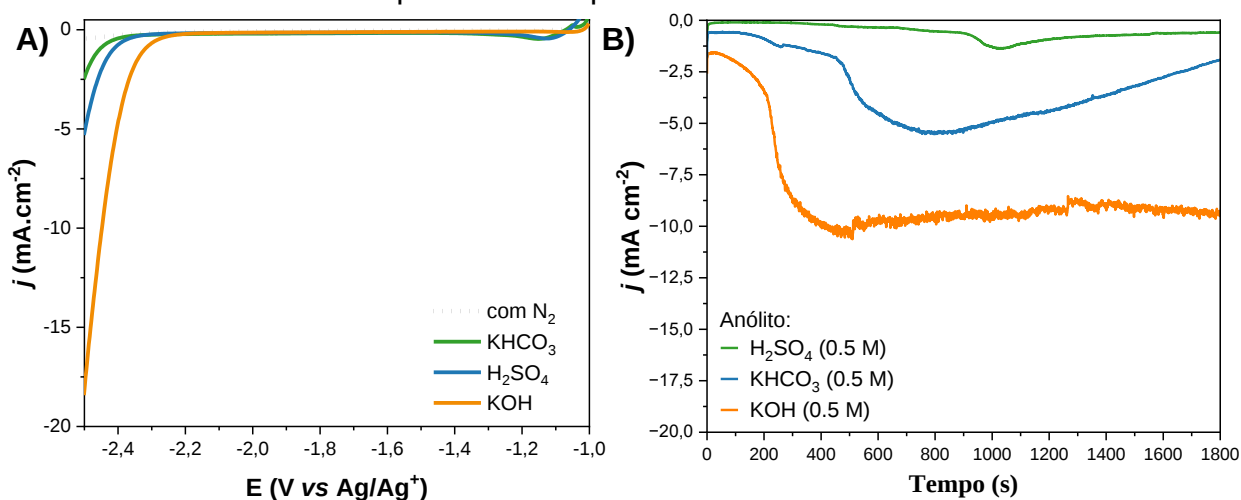
Para as amostras líquidas da CO₂RR utilizando os eletrodos modificados, utilizou-se um cromatógrafo líquido (HPLC, Agilent 1260 Series equipado com um detector UV (210 nm) e injetor automático equipado com uma coluna Rezex ROA-Organic Acid H+ (8%) (300 x 7,8 mm) para separar os produtos a temperatura ambiente, com taxa de fluxo de eluição de 0,5 mL min⁻¹, solução H₂SO₄ (2,5 mM) como fase móvel e 25 µL de volume de injeção da amostra. O tempo total de corrida foi de 25,00 minutos, e os tempos de retenção foram de 9, 11,3 e 17 minutos para ácido oxálico, ácido tartárico e ácido fórmico, respectivamente.

4. Resultados e discussão

4.2. O papel dos íons potássio na eletrorredução de CO₂ em meio não aquoso utilizando eletrodos de chumbo

Como ponto de partida, medidas de voltametria linear de varredura foram registradas para o eletrodo de chumbo em acetonitrila (0,1 M TBAPF₆) na presença de CO₂ e na presença de N₂ para cada anólito estudado, apresentados na **Figura 4.1-a**. Maior atividade do eletrodo de Pb para CO₂RR foi observada utilizando o anólito de pH alcalino, exibindo o início do aumento da corrente em -2,2 V (vs. Ag/Ag⁺), não sendo observada densidade de corrente significativa para o eletrodo sob saturação de N₂. Além disso, a -2,5 V vs. Ag/Ag⁺, o anólito alcalino (KOH 0,5 M) alcançou uma densidade de corrente três vezes maior que o anólito neutro (KHCO₃ 0,5 M) e quase dez vezes a densidade de corrente alcançada para o anólito ácido (H₂SO₄). A partir das curvas cronoamperométricas coletadas durante a reação, é possível observar que a estabilidade também depende do tipo e pH do anólito (**Figura 4.1-b**). Com o tempo, uma perda de corrente é observada para o anólito ácido e neutro devido a reações de corrosão na superfície do eletrodo.

Figura 4. 1: a) Curva de polarização da CO₂RR para eletrodo de Pb metálico em acetonitrila seca (0,1 M TBAPF₆) com anólito H₂SO₄, KHCO₃ e KOH. **b)** Curvas cronoamperométricas para os diferentes anólitos.

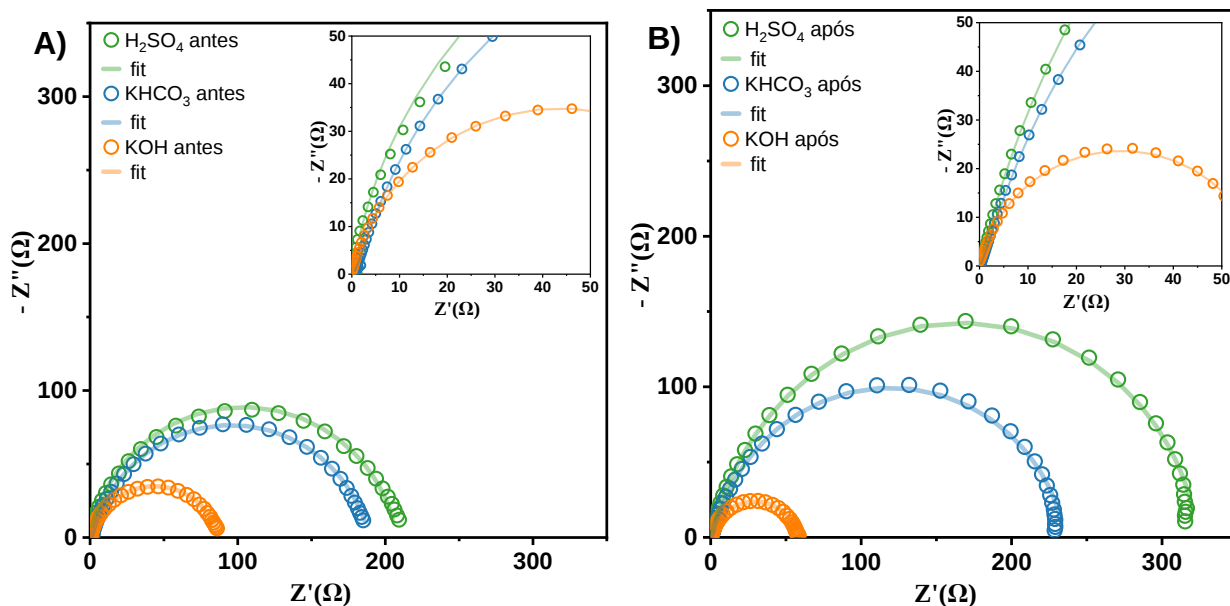


Fonte: Autoria própria.

Além disso, corrente e estabilidade mais altas são alcançadas com o uso de anólito alcalino (KOH), uma vez que os íons K^+ , provenientes do crossover, localizados próximos ao plano externo de Helmholtz, modulam o mecanismo de corrosão por meio da repulsão eletrostática dos íons H^+ gerados pela redução das moléculas de água provenientes do anólito aquoso. A presença de íons potássio também está associada ao acoplamento carbono-carbono (C-C) na redução do CO_2 , pois, em maiores concentrações, além de regular o pH local, eles contribuem para a estabilização de intermediários carregados negativamente que estão quimissorvidos no eletrodo^{142–145}. Embora o íon potássio possa promover a precipitação dos produtos oriundos da redução de CO_2 e se tornar um problema para algumas configurações de células¹⁴⁶, neste caso, foi usado como uma estratégia para favorecer o acoplamento C-C e levar a formação de produtos de maior valor agregado e facilitar a extração desses produtos da acetonitrila. Apesar da clara formação de precipitado, o sistema proposto atingiu densidade de corrente competitiva com a reportes prévios da literatura para meio não aquoso^{30,55,95}.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), exibidas na **Figuras 4.2-a e 4.2-b** demonstra que a reação é acelerada com a disponibilidade de íons potássio no anólito. A resistência de transferência de elétrons (ver **Tabela B.1**) é observada na seguinte ordem: $KOH < KHCO_3 < H_2SO_4$. Este comportamento deve-se ao aumento do valor de pH e a menor disponibilidade de prótons associado com a inibição da migração de prótons pelo K^+ , que é rapidamente transportado através da membrana Nafion® para o lado catódico¹⁴⁷, aumentando a concentração de íons potássio e favorecendo a promoção do acoplamento C-C.

Figura 4. 2: Diagramas de Nyquist para a placa de chumbo sob atmosfera de CO_2 para os diferentes anólitos **a)** antes e **b)** após a etapa de limpeza por voltametria cíclica.



Fonte: Autoria própria

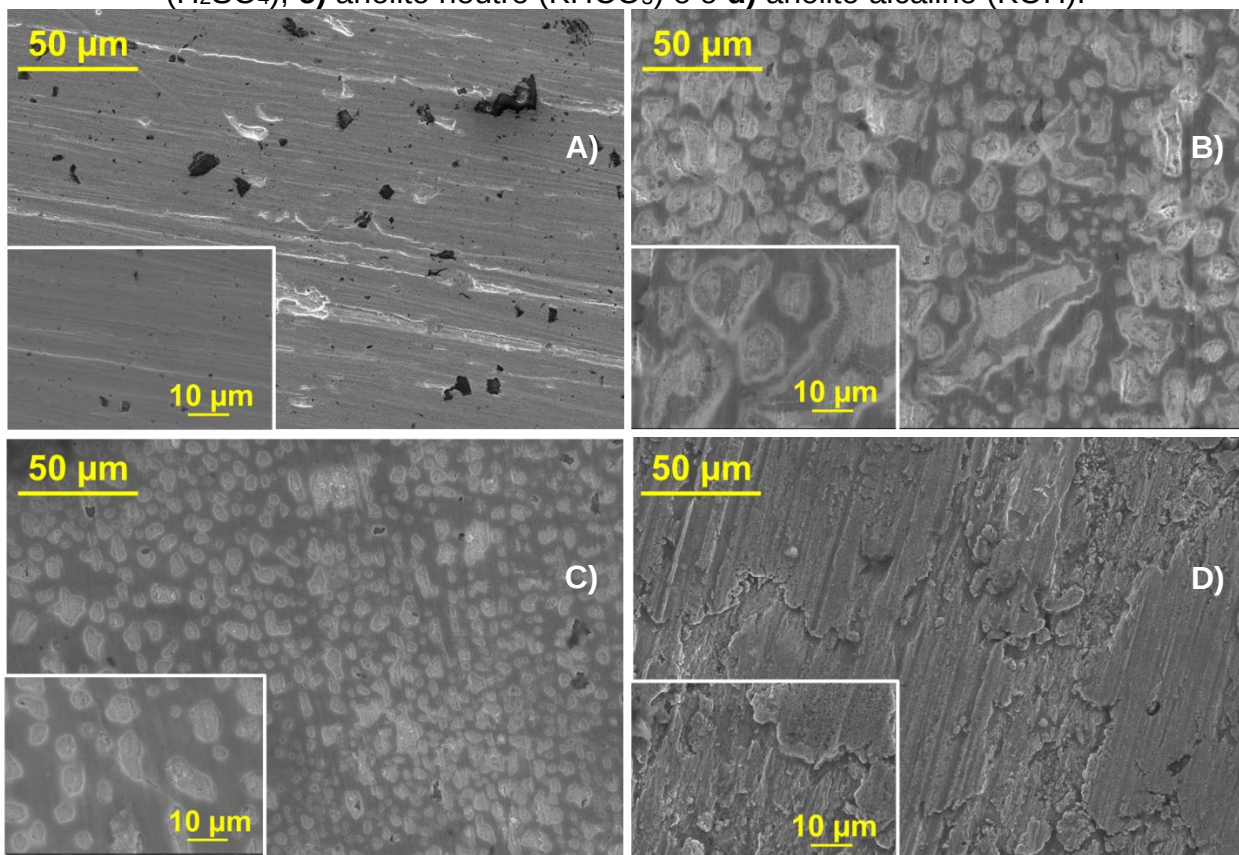
Além disso, a EIE para a placa de Pb antes (**Figura 4.2-a**) e após (**Figura 4.2-b**) a limpeza por voltametria cíclica mostra uma diminuição na resistência de transferência de elétrons após o processo de limpeza completo para o anólito alcalino. Para os outros anólitos (H_2SO_4 e KHCO_3), foi observada uma perda de atividade e uma maior resistência de transferência de elétrons, o que pode ser associado à corrosão intergranular (observada por MEV) que ocorre imediatamente após a limpeza ácida e resulta na desativação do catalisador. A desativação do catalisador também é apoiada pelo aparecimento de duas resistências de transferência de carga em série para os anólitos KHCO_3 e H_2SO_4 no circuito elétrico equivalente utilizado para modelar o EIE do eletrodo de Pb, exibido na **Figura B.1**.

Imagens de MEV foram obtidas para o eletrodo de Pb antes e após a CO_2RR em cada anólito para avaliar o comportamento de corrosão catódica (**Figura 4.3**). Devido ao alto sobrepotencial de reação, a corrosão catódica é observada para todos os pH dos anólitos, mas uma deterioração severa é observada para anólitos ácidos e neutros. A maior concentração de H^+ no anólito induz a migração de prótons através da membrana de troca catiônica, levando à corrosão intergranular da placa de Pb quando utilizado o

anólito ácido e neutro, **Figura 4.3-b e 4.3-c**, respectivamente. A corrosão do eletrodo por corrosão intergranular levou a perda de atividade do eletrodo ao longo do tempo, como observado nos chronoamperograma (ver Figura 1-b). Já para o anólito alcalino não foi observado o ataque intergranular da superfície do eletrodo (Figura 3-d), embora os íons K^+ também possam promover a corrosão do eletrodo de chumbo. Ainda assim, em maior ampliação, pode-se observar uma reestruturação da placa de Pb plana, semelhante à placa de Pb na presença de um inibidor de corrosão¹⁴⁸. Essa reestruturação também pode estar relacionada aos processos de corrosão do eletrodo de chumbo seguido da eletrodeposição dos íons e formação de partículas micro ou manométricas.

Os dados de ICP-OES apresentados, **Tabela 4.1**, mostraram que maiores íons K^+ modificam o processo de corrosão ao invés da sua completa inibição. Na presença de H^+ e baixa concentração de íons K^+ , a corrosão catódica ocorre pelo ataque intergranular, o que leva à perda de atividade. No entanto, com maior concentração de íons K^+ , a corrosão produz uma estrutura porosa que mantém alta atividade dos sítios metálico superficiais. Esse fenômeno ocorre devido à baixa estabilidade do intermediário de dissolução no meio não prótico¹⁴⁹ o que causa a conversão parcial dos íons para seu estado metálico para formação de partículas aglomeradas¹⁵⁰, como observado nas imagens de HRSEM, **Figura 4.3**. A estrutura porosa formada mantém a área superficial ativa do catalisador, mesmo que seja seguida de dissolução metálica mais severa. Esses resultados sugerem que o aumento da porosidade superficial causado pelo intenso processo de corrosão seguido da eletrodeposição dos íons metálicos é capaz de adsorver os intermediários da redução de CO_2 e juntamente com o efeito de estabilização dos íons K^+ , permitir a conversão do CO_2 a produtos mais complexos^{146,151}, ou seja com maior cadeia carbônica, devido à redução consecutiva dos produtos próximos a superfície do catodo. Mesmo com a reestruturação, utilizando o anólito alcalino, apenas uma pequena queda de corrente ao longo do tempo é observada, ao contrário dos demais anólitos estudados, que exibem uma queda significativa da densidade de corrente ao longo do tempo.

Figura 4. 3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para **a)** placa de chumbo limpa antes da reação e para placa de chumbo após reação usando **b)** anólito ácido (H_2SO_4), **c)** anólito neutro (KHCO_3) e o **d)** anólito alcalino (KOH).



Fonte: Autoria própria

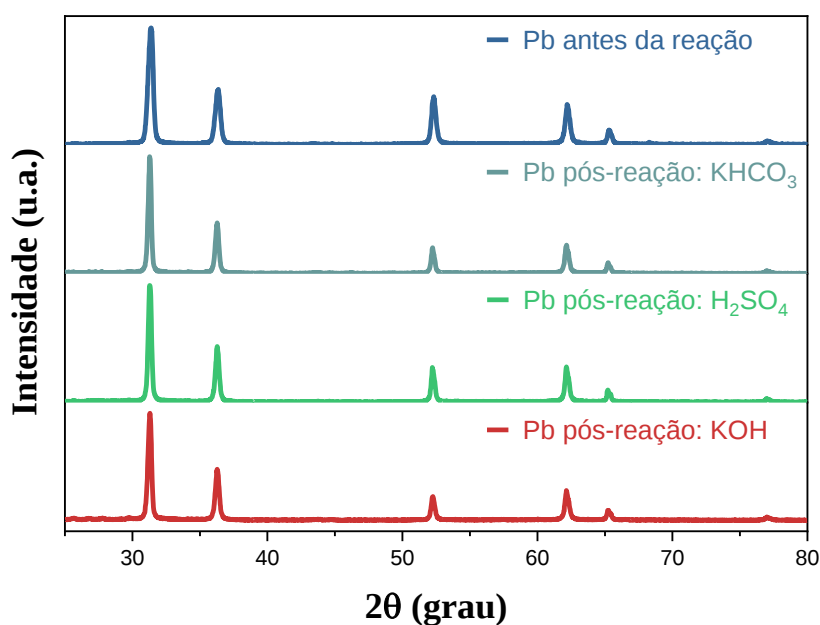
Tabela 4. 1: Resultados de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para o católito não aquoso após 30 minutos de eletrólise usando diferentes anólitos.

Anólito	Concentração dos elementos (mg/L)	
	Pb	K
H_2SO_4	0.315	0.016
KHCO_3	0.350	247.297
KOH	0.989	566.325

Fonte: Elaboração própria.

Os padrões de difração de raios X (DRX) dos eletrodos pós-reação (**Figura 4.4**) não revelaram a formação de novas fases cristalinas em quantidades significativas na superfície da placa de Pb, mesmo após a corrosão observada nos eletrodos submetidos aos anólitos ácido e neutro, indicando que a estrutura cristalina do eletrodo permanece inalterada e que as modificações ocorridas estão confinadas à camada superficial da placa metálica.

Figura 4. 4: Padrões de difração de raios X da placa de chumbo antes e após a redução de CO₂ em acetonitrila 0,1 M TBAPF₆ com diferentes anólitos.

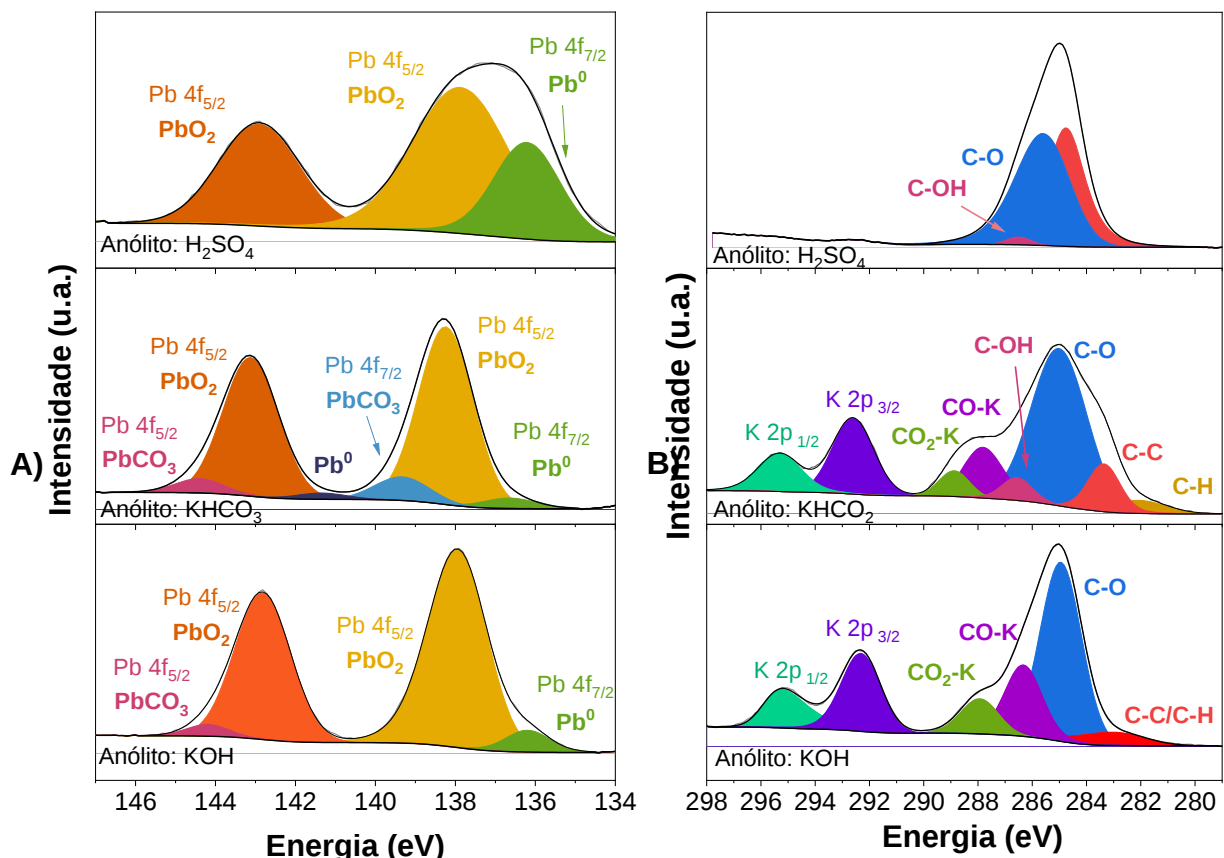


Fonte: Autoria própria

Para investigar as modificações superficiais, os eletrodos foram submetidos a análise de XPS logo após o uso nos diferentes anólitos estudados. Os espectros coletados estão apresentados na **Figura 4.5-a** e na **Figura 4.5-b** para Pb 4f e C1s + K2p, respectivamente. Nos espectros de Pb 4f observa-se a formação espontânea de uma camada superficial de PbO₂ nos catodos de chumbo, mesmo após limpeza (**Figura B.3**), devido à rápida oxidação do metal quando exposto ao ar^{152–156}. Na presença de anólitos que contenham potássio, observa-se a formação da fase de PbCO₃ superficial pelo aparecimento dos picos em aproximadamente 144 e 138,5 eV^{153,156}. Esses picos podem estar relacionados à participação dos íons potássio na estabilização de espécies intermediárias próximas à superfície do eletrodo, levando a posterior formação de

carbonato de chumbo. Além disso, o alargamento dos picos observado para o eletrodo utilizado com anólito ácido sugere o aumento significativo na rugosidade da superfície da placa metálica¹⁵⁶, devido à intensa corrosão na presença de maior disponibilidade de prótons.

Figura 4. 5: Espectros XPS de alta resolução de **a)** Pb 4f e **b)** C 1s + K 2p para os cátodos de Pb utilizados com diferentes anólitos.



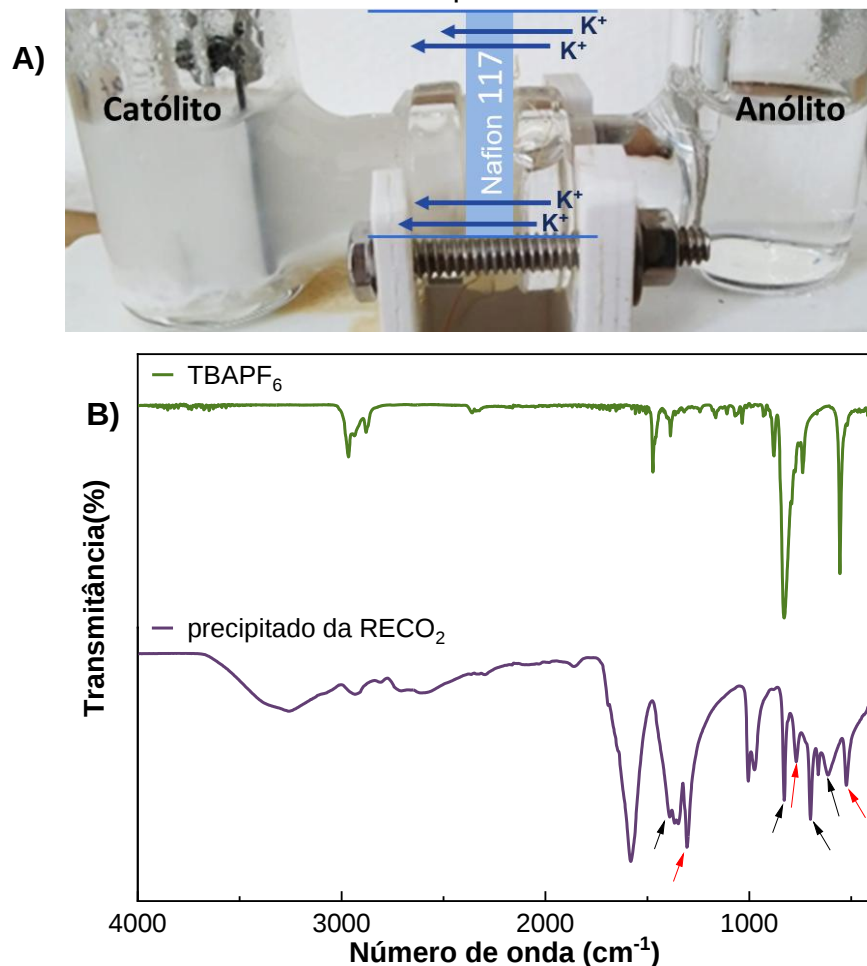
Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de C1s + K2p (**Figura 4.5-b**) além do aparecimento dos picos associados ao potássio em 292 e 295 eV^{157,158}, observa-se também a mudança no perfil do espectro de C1s. Para os catodos utilizados com o anólito ácido e neutro verifica-se o pico em aproximadamente 286 eV associado a ligação C-OH^{159,160} devido a migração de prótons do anólito e a formação de maiores quantidades de ácido fórmico. Em contrapartida, a maior assimetria observada no perfil do espectro de XPS na presença de potássio, é atribuída ao surgimento dos picos em 288 e 287 eV que indicam a

formação de complexos entre os íons K^+ e os grupos carboxílicos desprotonados dos ácidos orgânicos¹⁵⁸, provenientes da redução de CO_2 .

A eletrólise utilizando os anólitos no qual continham íons K^+ ($KHCO_3$ e KOH) produziram um precipitado branco devido à migração do cátion através da membrana de Nafion® (**Figura 4.5-a**). O precipitado foi coletado e lavado com acetonitrila seca para análise por FTIR e TGA. Os produtos de redução de CO_2 em meio não aquoso têm um mecanismo consideravelmente simples^{27,74,161} e podem ser identificados por espectro FTIR combinado com um método de separação analítica, como HPLC. O espectro de FTIR (**Figura 4.5-b**) demonstra que uma mistura de compostos pode ser encontrada no precipitado coletado. A Figura 6-a mostra bandas que podem ser atribuídas ao sinal do íon tartarato e oxalato, indicados no espectro com a seta com as setas preta e vermelha, respectivamente. A banda em torno de 3300 cm^{-1} foi atribuída ao ácido carboxílico em ambos os compostos, e a banda em 1585 cm^{-1} também confirma a presença dos produtos na forma iônica devido ao estiramento assimétrico dos ânions carboxilato¹⁶². As bandas que correspondem à vibração de estiramento e dobramento do grupo COO^- podem ser atribuídas ao tartarato^{162–164} (δCOO : 826 cm^{-1} ; 707 cm^{-1} e τCOO : 612 cm^{-1}) e oxalato^{51,56,165} (νCOO : 1300 cm^{-1} , βCOO : 771 cm^{-1} e $WCOO$: 520 cm^{-1}). Além disso, não há presença do eletrólito de suporte nos produtos sólidos e nenhuma banda característica ($\sim 1430\text{ cm}^{-1}$) para carbonato de potássio foi observada^{166,167}.

Figura 4. 6: a) Imagem da célula H mostrando a formação de precipitado no lado do católito após a redução eletroquímica de CO₂ em acetonitrila seca com anólito KOH (0,5 M). b) Espectros de FTIR para os produtos precipitados da CO₂RR e para o eletrólito de suporte.

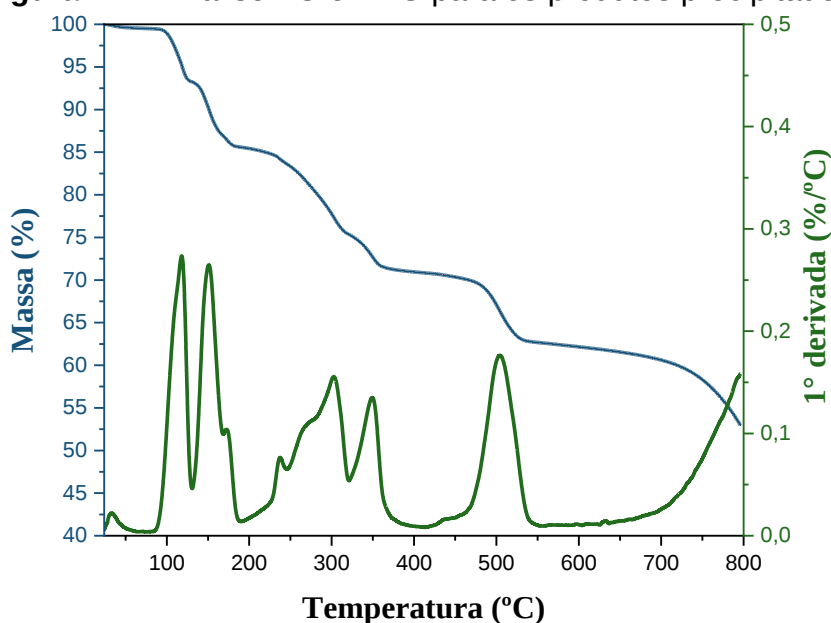


Fonte: Autoria própria.

A análise TGA/DTG apresentada na **Figura 4.6** corrobora com o espectro de FTIR. Após a perda de água (> 200 °C)¹⁶⁸, três estágios de decomposição foram verificados entre 250 e 550 °C no espectro TGA. Esses estágios de decomposição primários estão associados aos produtos mistos obtidos da redução de CO₂. O primeiro e segundo estágios (> 350 °C) são a decomposição do íon tartarato em oxalato¹⁶⁹, correspondendo a uma perda de peso de aproximadamente 20% devido ao desprendimento das moléculas de CO₂ gasoso da rede cristalina do tartarato¹⁶². A terceira etapa de decomposição é a conversão de oxalato em carbonato com perda de peso de aproximadamente 7% entre 450-550 °C, correspondendo à evolução do

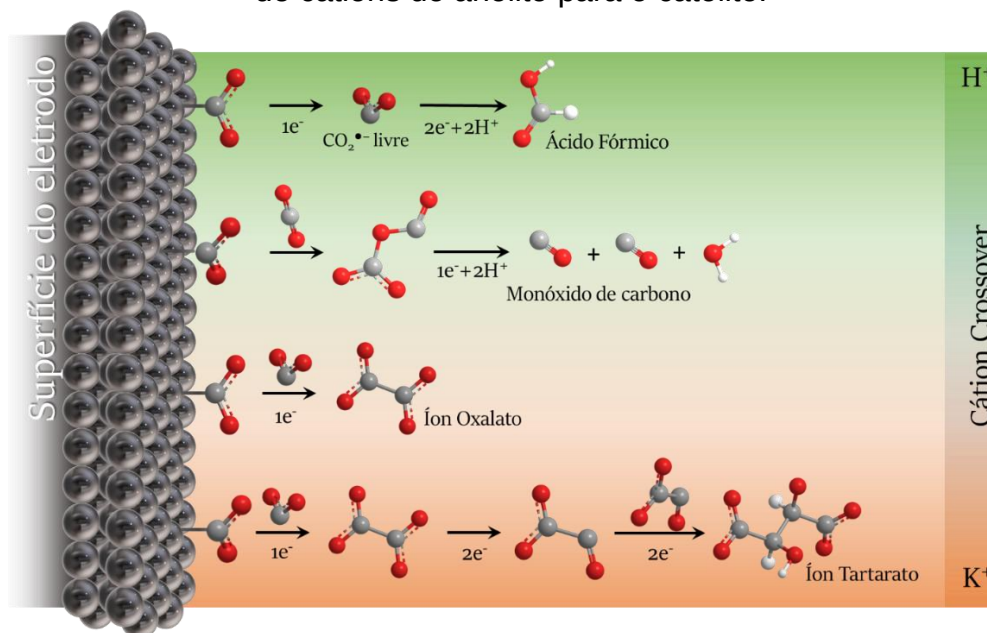
CO^{169,170}. A mistura dos dois produtos sólidos deve-se ao mecanismo de formação do tartarato a partir de CO₂ que ocorre a partir da formação do oxalato/ácido oxálico pelo acoplamento de dois intermediários CO₂•, seguido pela dimerização de duas moléculas de oxalato, resumido na **Figura 4.7** e descrito no mecanismo representado na **Figura 1.3**. Quando ocorre a migração majoritária de prótons (anólito H₂SO₄), o ácido fórmico é o produto primário da CO₂RR¹⁷¹. No entanto, com o aumento da migração de K⁺, são obtidos principalmente produtos C₂+, conforme esquematizado na **Figura 4.7**.

Figura 4. 7: Análise TG e DTG para os produtos precipitados.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4. 8: Representação esquemática da modulação do mecanismo de redução eletroquímica de CO₂ em eletrólito não aquoso induzido pela preferência de migração de cátions do ânólito para o cátólito.



Fonte: Autoria própria.

A influência do ânólito na seletividade da redução eletroquímica de CO₂ foi verificada fazendo a eletrólise a -2,3 V (vs. Ag/Ag⁺) para cada ânólito. Utilizou a cromatografia líquida de alta eficiência para quantificar os produtos com água ácida (pH = 3) como fase móvel para as análises, desde modo foram os produtos foram nomeados pela forma protonada. É importante ressaltar que o processo de secagem da acetonitrila foi avaliado quanto a reação de desprendimento de H₂, usando como cátólito e ânólito a acetonitrila seca. Na análise do gás pós-reação apenas traços de monóxido de carbono foi detectado no CG e a ausência de hidrogênio gasoso a -2,5 V vs. Ag/Ag⁺, indicando a eficácia do procedimento de secagem. Os produtos identificados estão resumidos na **Tabela 4.2**, indicando a técnica utilizada para a identificação.

Tabela 4. 2: Produtos identificados na CO₂RR em ACN na presença de K⁺ e as técnicas de identificação utilizadas.

Produto Identificado	Técnica de Caracterização/Identificação			
	FTIR	TG/dTG	HPLC	CG

CO				X
Ác. Fórmico			X	
Ác. Oxálico	X	X	X	
Ác. Tartárico	X	X	X	

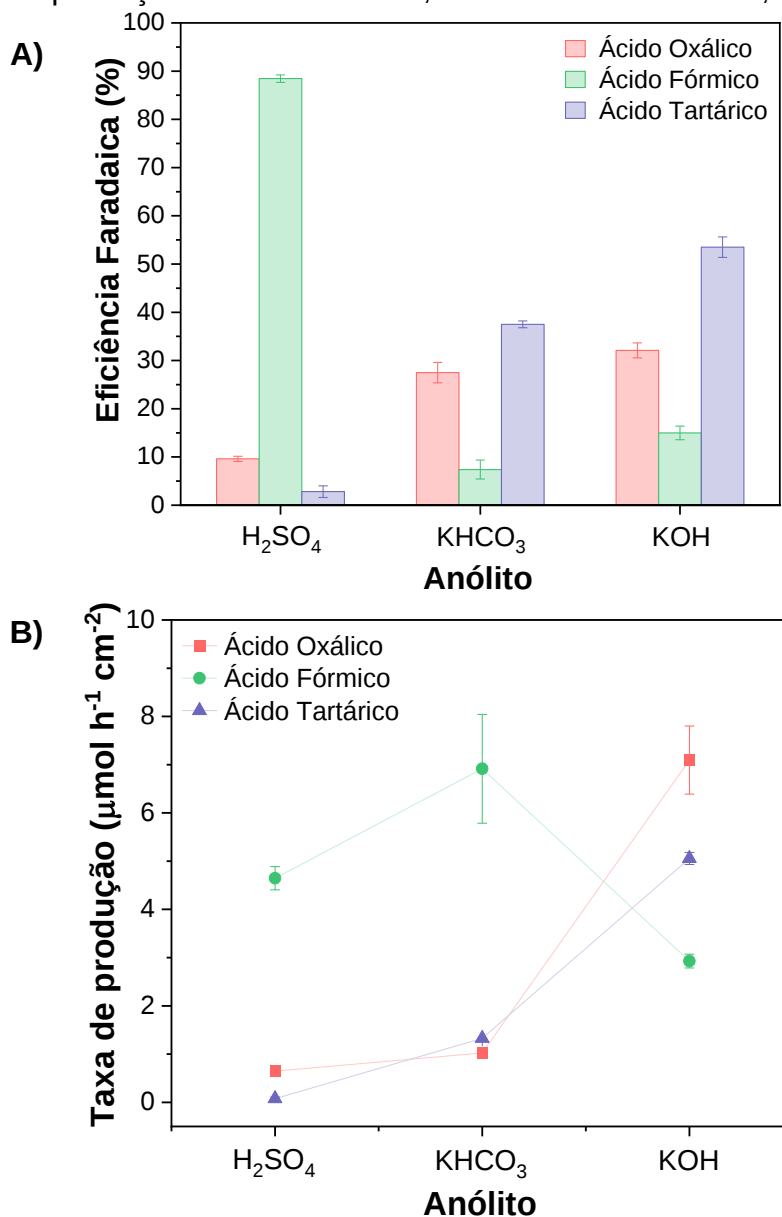
Fonte: Autoria própria

A **Figura 4.8** mostra a eficiência faradaica e a concentração dos produtos detectados a partir da CO₂RR para os diferentes anólitos. Quando saís à base de potássio são usados no anólito, é observada maior eficiência faradaica para os produtos C₂+. Além disso, a presença do K⁺ permite a formação de íons tartarato, que foram relatados até agora apenas usando um catalisador modificado por Ag na reação de redução do ácido glioxílico e não como produto direto da redução de CO₂. A formação de tartarato como produto da redução de CO₂ utilizando um catalisador de chumbo é, até onde sabemos, inédita na literatura. As pesquisas reportadas geralmente usam anólitos ácidos ou não aquosos, alcançando maior seletividade e eficiência faradaica para ácido oxálico/oxalato (> 80%), ver **Apêndice A**. No entanto, como a formação do tartarato depende da viabilidade do oxalato, espera-se que a EF para produtos carbonáceos seja menor quando comparado a redução seletiva de oxalato. Com anólito KHCO₃, a EF alcançada pela análise do eletrólito catódico foi de 28%, 10% e 37% para ácido oxálico (AO), fórmico (AF) e tartárico (AT), respectivamente. A eficiência faradaica restante foi atribuída ao monóxido de carbono, o único produto detectado na fase gasosa. Maior eficiência faradaica foi encontrada para os produtos da redução de CO₂ usando anólito KOH, 31% para AO, 16% para AF e 53% para AT.

A **Figura 4.8** evidencia a correlação direta entre a disponibilidade de K⁺ no anólito e a quantidade de produtos C₂+ formados no católito. Anólitos com pH mais elevado, caracterizados por uma menor concentração de íons H⁺, favorecem a migração dos íons potássio através da membrana. A migração mínima de prótons, direciona o mecanismo de redução para moléculas de maior cadeia carbônica, devido a diminuição da barreira energética para formação da ligação C-C^{27,74} provocado pelo papel dos íons potássio na estabilização dos intermediários na superfície do eletrodo^{172–174}. Esses resultados

inéditos em eletrólitos não aquosos corroboram estudos recentes para sistemas aquosos^{142,175}, no qual os íons K^+ são responsáveis por favorecer e acelerar a formação da ligação carbono-carbono, levando a produção de moléculas mais complexas a partir da redução de CO_2 (**Figura 4.7**).

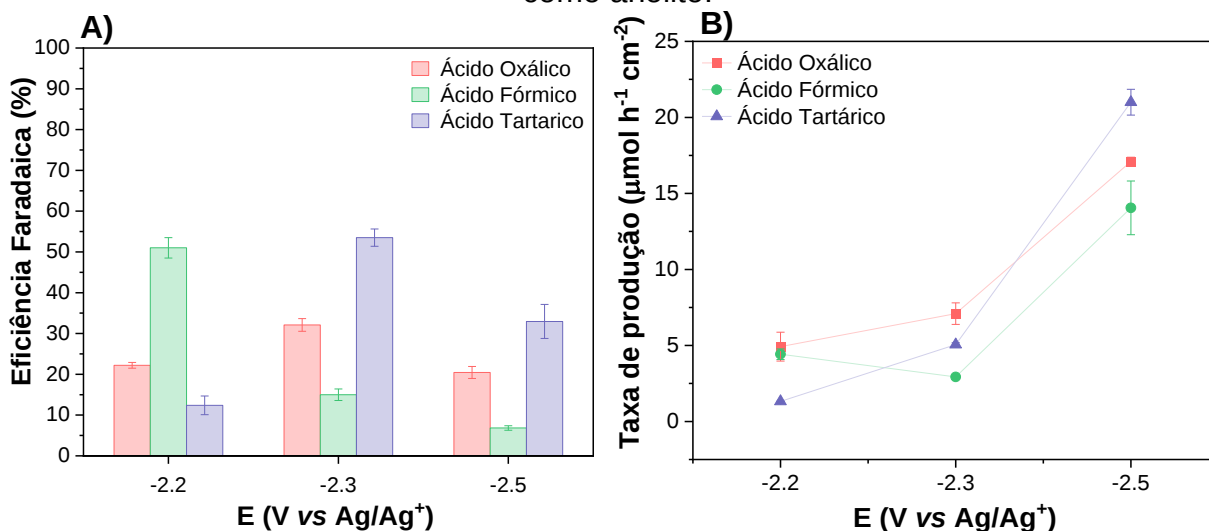
Figura 4. 9: Influência dos anólitos na **a)** eficiência faradaica para redução de CO_2 e na **b)** taxa de produção de ácido oxálico, fórmico e tartárico a -2,2 V vs. Ag/Ag^+ .



Fonte: Autoria própria.

Devido a maior taxa de formação de compostos C_{2+} , o KOH foi selecionado como ânólito para estudar a influência do íon potássio na conversão de CO_2 a tartarato. Os potenciais avaliados foram selecionados por LSV, -2,2 V vs. Ag/Ag⁺; -2,3 V vs. Ag/Ag⁺, e -2,5 V vs. Ag/Ag⁺, ver **Figura 2.1**. As **Figuras 4.9-a e b** exibem a eficiência faradaica e a concentração dos produtos carbonáceos em diferentes potenciais, respectivamente. A -2,2 V (vs. Ag/Ag⁺), a formação de ácido fórmico foi a reação preferencial, com uma eficiência faradaica superior a 50%, mesmo na presença de K⁺, devido ao baixo potencial. A quantidade de ácido fórmico e oxálico produzido foi semelhante, mas a taxa de ácido tartárico foi de apenas 0,1 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Figura 4. 10: a) Eficiência Faradaica dos produtos de redução eletroquímica de CO_2 e b) taxa de produção nos potenciais -2,2, -2,3, -2,5 V vs. Ag/Ag⁺ usando KOH 0,1 M como ânólito.

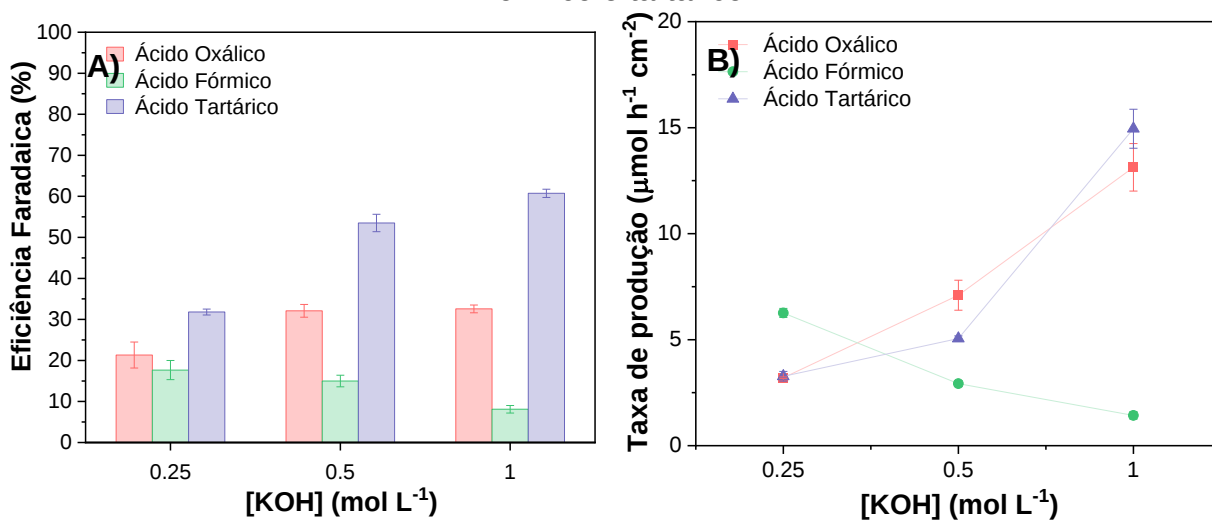


Fonte: Autoria própria.

A -2,5 V (vs. Ag/Ag⁺), observou-se um aumento na diversidade de produtos, com taxas de produção de 0,17 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$, 0,13 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e 0,21 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ para ácido oxálico, fórmico e tartárico, respectivamente. Adicionalmente, a rápida formação e consumo dos intermediários radiculares $CO_2^{\cdot-}$ compete com a formação dos produtos de maiores cadeias carbônicas, levando à formação de CO gasoso (detectado por CG) e consequentemente a uma redução na eficiência faradaica total para os produtos na fase líquida. As **Figuras 2.10-a e b** demonstram que o aumento da concentração do ânólito proporcionou um ambiente eletroquímico mais favorável à formação de produtos C_{2+} . Ao

aplicar um potencial de -2,3 V vs. Ag/Ag⁺ e maior concentração de KOH no anólito (1 M) observou-se um aumento significativo nas taxas de produção de ácido oxálico e ácido tartárico, alcançando 1,32 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e 1,49 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$, respectivamente. Além disso, a eficiência faradaica para a formação desses produtos também foi significativamente melhorada, atingindo 35% para AO e 60% para AT. A produção de ácido tartárico, reportado pela primeira vez neste trabalho, apresentou eficiência faradaica comparável à de estudos anteriores para a redução eletroquímica de CO₂ em meio aprótico^{30,55,95}.

Figura 4. 11: a) Eficiência Faradaica dos produtos de redução de CO₂ com diferentes concentrações de íons potássio no anólito e **b)** taxa de produção de ácido oxálico, fórmico e tartárico.



Fonte: Autoria própria.

Diferentemente do aumento do potencial aplicado, o aumento na concentração de íons potássio promoveu uma maior produção de ácido tartárico sem comprometer a eficiência energética do processo, demonstrando o papel dos íons potássio em favorecer o acoplamento C-C na eletrorredução da molécula de CO₂ em meio não aquoso. Todos os parâmetros estudados para a redução eletroquímica de CO₂ usando anólitos aquosos e os produtos obtidos estão resumidos na **Tabela 2.2**.

Tabela 4. 3: Parâmetros avaliados para a redução eletroquímica de CO₂ em acetonitrila seca (0,1 M TBAPF₆) e a eficiência faradaica e taxa de produção dos ácidos orgânicos.

Ácido formado	Anólito (0.5 M) at -2.3 vs Ag/Ag ⁺			KOH 0.5 M: Potencial (vs. Ag/Ag ⁺)			KOH: concentração do Anólito (M)		
	H ₂ SO ₄	KHCO ₃	KOH	-2.2	-2.3	-2.5	0.25	0.5	1.0
Eficiência Faradaica (%)									
Fórmico	88.5	7.3	15.3	51.1	15.3	6.8	17.5	15.3	8.14
Oxálico	9.6	27.6	32	22.4	32	20.4	21.4	32	32.7
Tartárico	2.7	37.6	53.6	12.7	53.6	32.9	31.9	53.6	60.8
Taxa de Produção (μmol h ⁻¹ cm ⁻²)									
Fórmico	4.69	6.94	2.97	4.33	2.97	14.05	6.37	2.97	1.46
Oxálico	0.71	1.04	7.10	4.97	7.10	17.10	3.32	7.10	13.16
Tartárico	0.06	1.33	5.01	1.32	5.01	21.00	3.17	5.01	14.95

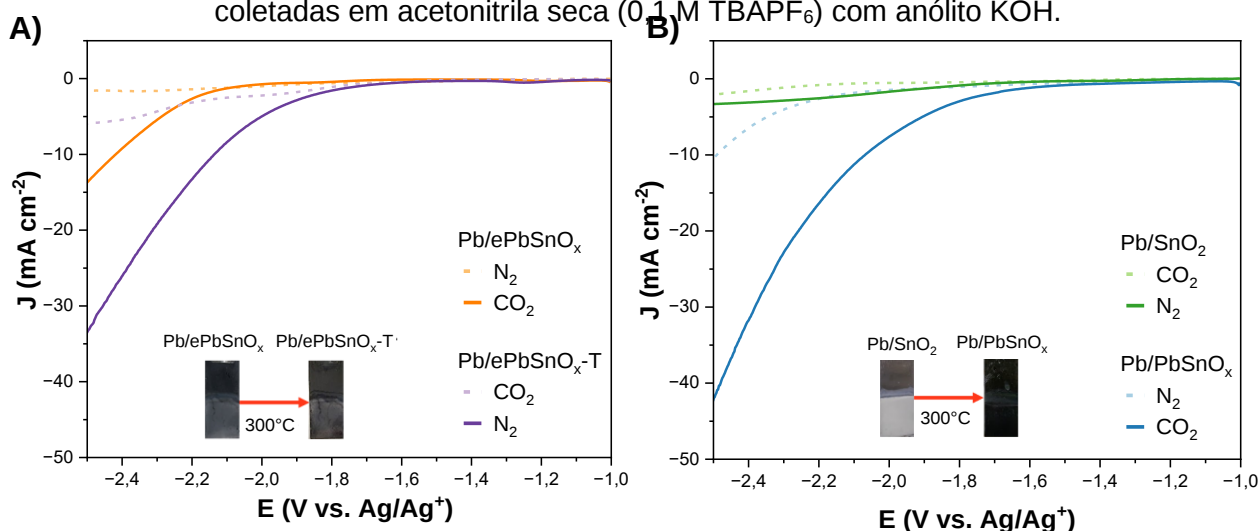
Fonte: Autoria própria.

4.3. Influência da inserção de estanho na seletividade da redução eletroquímica de CO₂

Previamente aos estudos eletrocatalíticos, otimizou-se a deposição e formação das ligas de estanho e chumbo. Foram preparados dois tipos de eletrodos, no qual foi eletrodepositado uma liga amorfa de estanho-chumbo (nomeado Pb/ePbSnO_x) e outro no qual apenas o óxido de estanho foi eletrodepositado na superfície da placa de chumbo (Pb/SnO₂). Ambos os eletrodos foram avaliados por meio de curvas de polarização em

atmosfera inerte e sob saturação de CO₂, tanto em sua forma amorfa quanto após tratamento térmico (**Figura 4.12**). O tratamento térmico a 300 °C resultou em uma mudança na coloração do SnO₂, indicando possíveis alterações na estrutura cristalina e/ou na composição química, atribuídas à oxidação da placa de Pb⁰ e sua incorporação na formação da liga metálica Sn-Pb, no cátodo de Pb/SnO₂, agora denominado Pb/PbSnO_x.^{176–178}

Figura 4. 12: a) Curvas de polarização da CO₂RR para o eletrodo de Pb modificado com liga Pb-Sn eletrodepositado (PbSnO_x) e b) para o eletrodo de Pb modificado com SnO₂ eletrodepositado e para a liga formada durante o tratamento térmico (PbSnO_x). Curvas coletadas em acetonitrila seca (0,1 M TBAPF₆) com anólito KOH.



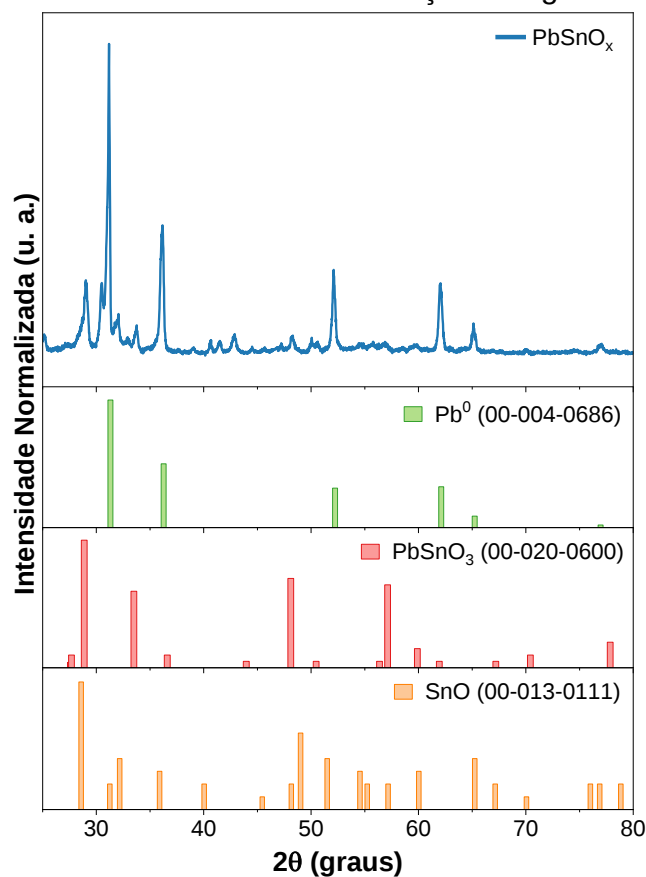
Fonte: Autoria própria.

Os eletrodos amorfos, tanto a liga eletrodepositada quanto o SnO₂, apresentaram inicialmente uma atividade catódica inferior à placa de chumbo metálico, com valores de *onset* e densidade de corrente mais baixos (**Figura 4.12**). Porém, após o tratamento térmico, observou-se um aumento significativo na corrente catódica, indicando uma melhora na atividade catalítica dos materiais, principalmente para o Pb/SnO₂, que foi termicamente convertido a uma liga de Sn-Pb. A menor atividade dos eletrodos na forma amorfa pode ser atribuída à menor densidade de defeitos em comparação com a fase cristalina, o que impacta o ambiente químico, dá origem a novos sítios ativos e melhora a capacidade de adsorção de CO₂.¹⁷⁶

Diante da resposta eletrocatalítica superior da liga de Sn-Pb obtida por tratamento térmico do SnO₂, o catodo Pb/PbSnO_x foi selecionado para investigar suas

propriedades físicas e aprofundar os estudos sobre a influência do estanho nos eletrodos de chumbo durante a redução eletroquímica de CO_2 . A **Figura 4.13** apresenta o difratograma de raios X coletados para o material Pb/PbSnO_x formado após o tratamento térmico. A análise por DRX revelou o surgimento de novos picos característicos da formação de uma camada superficial composta por uma liga de PbSnO_3 e SnO , evidenciando a ocorrência de uma reação interfacial durante o tratamento térmico.

Figura 4. 13: Padrões de difração de raios X da placa de chumbo modificado com SnO_2 após o tratamento térmico e formação da liga de Pb-Sn.

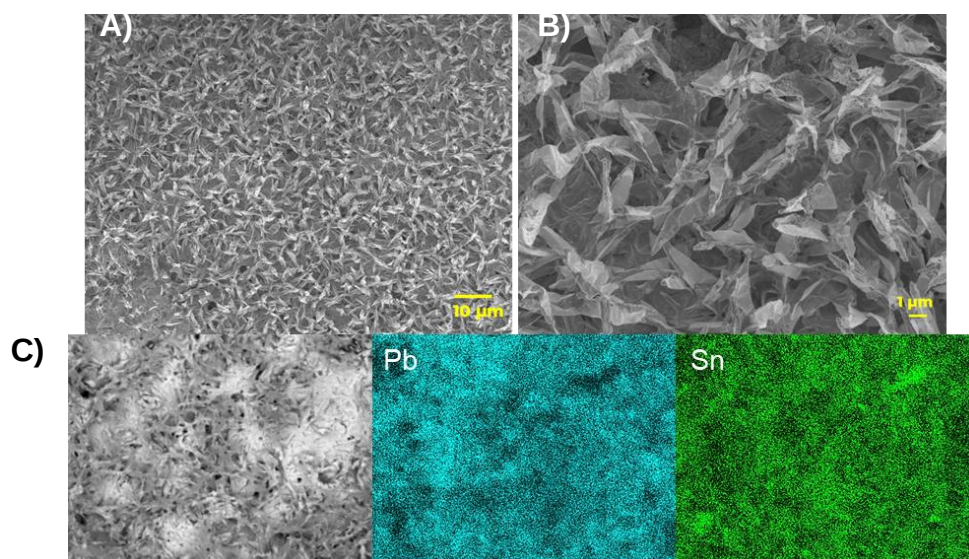


Fonte: Autoria própria.

A superfície do eletrodo modificado foi caracterizada quanto a sua morfologia através da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e EDS. Verifica-se na **Figura 4.14-a e b** que a modificação superficial do eletrodo induziu o crescimento de uma microestrutura porosa, composta por folhas entrelaçadas. A análise elementar por EDS (**Figura 4.14-c,d,e**) confirmou a distribuição homogênea de estanho e chumbo na

superfície dessas folhas, sugerindo a formação de um liga porosa, corroborando com os resultados de DRX.

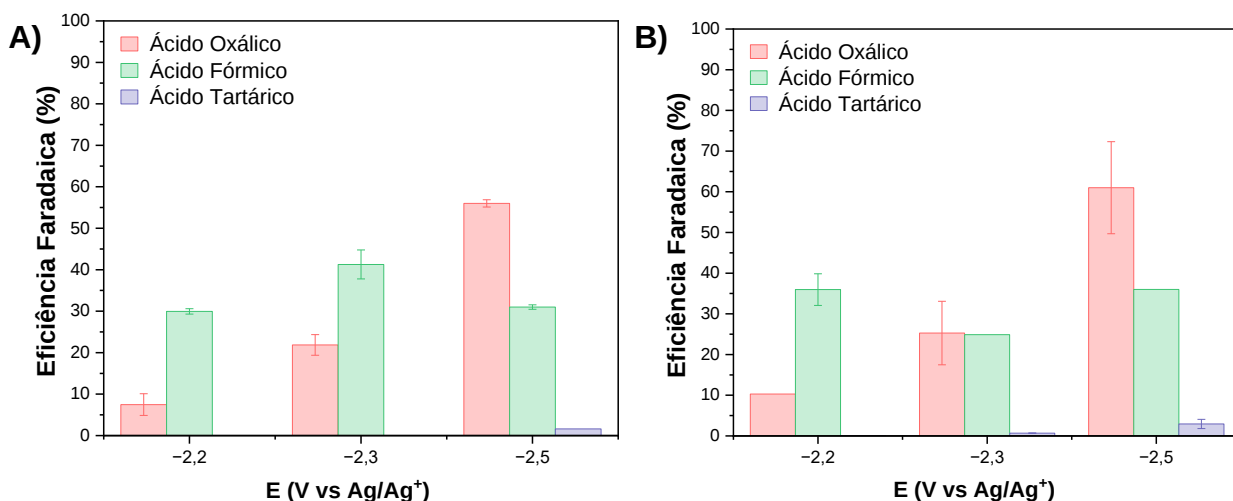
Figura 4. 14: (a-b) Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para a placa de Pb modificada com Sn e **(c)** mapeamentos elementares por EDS de Pb e Sn.



Fonte: Autoria própria.

A fim de avaliar a influência da modificação superficial na seletividade da CO_2RR , foram realizadas eletrólises utilizando os anólitos fontes de potássio, KOH e KHCO_3 , que apresentaram melhor desempenho para formação de produtos C_{2+} . As eletrólises foram feitas aplicando-se um potencial constante por um período de 30 minutos. Os resultados de eficiência faradaica obtidos nos diferentes potenciais estudados para os eletrólitos KHCO_3 e KOH (representados na **Figura 4.15-a e b**, respectivamente) indicam a natureza do cátion no eletrólito não exerce uma influência significativa sobre a seletividade dos produtos de reação. A -2,5 V vs. Ag/Ag^+ , observa-se uma preferência pela redução de CO_2 a oxalato, atribuída à estrutura porosa do material que cria um microambiente capaz de limitar a cinética de adsorção e o acesso ao sítio catalítico dos íons H^+ na superfície do eletrodo. Essa modulação do acesso dos prótons aos sítios catalíticos, aliada à presença de sítios de Sn, favorece a estabilização do intermediário ânion radicalar de CO_2 , facilitando sua dimerização para a formação do ânion oxalato, mesmo diante de uma maior disponibilidade de prótons no meio reacional, proveniente do anólito de KHCO_3 .

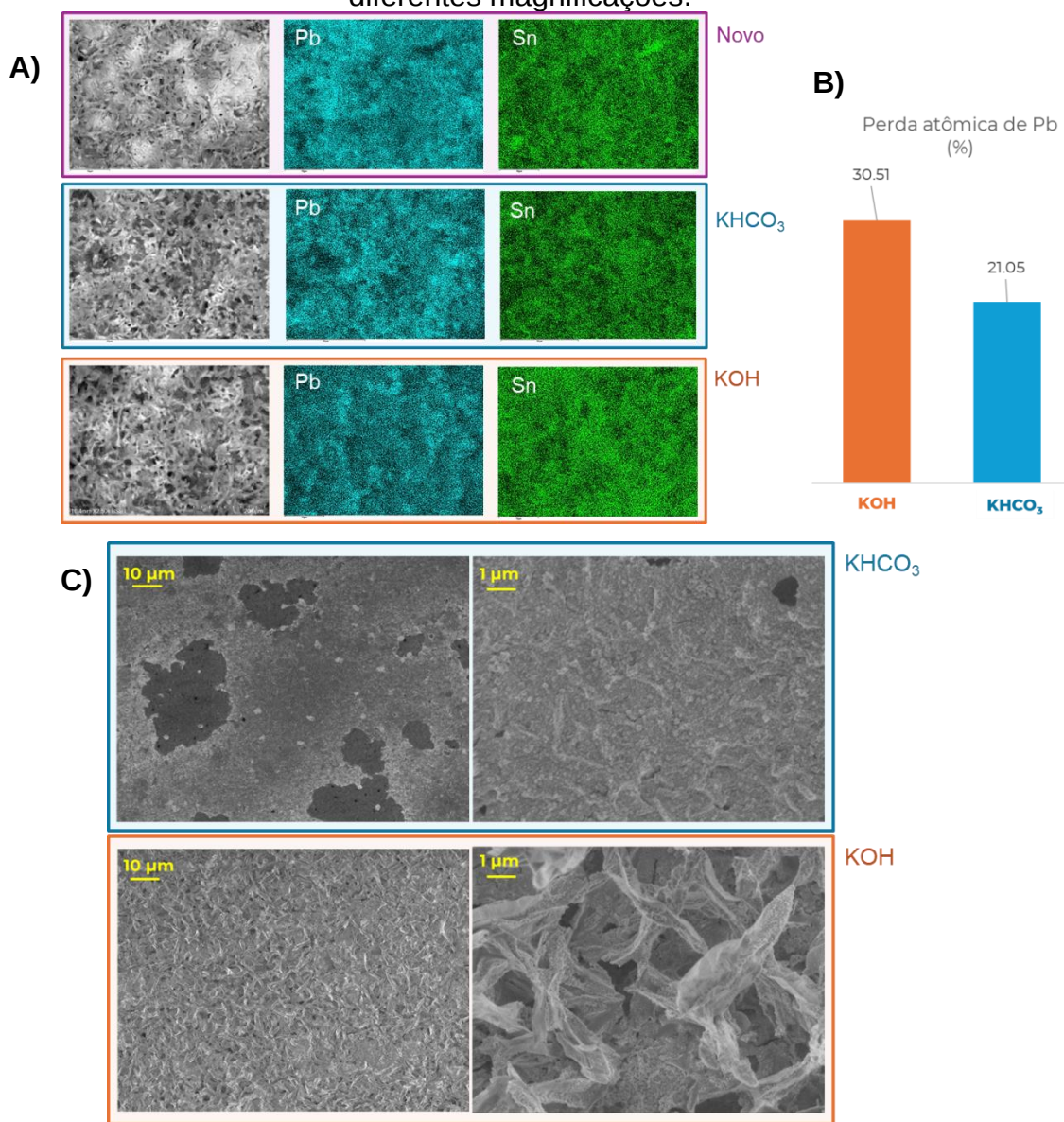
Figura 4. 15: Eficiência Faradaica dos produtos de redução de CO₂ para o eletrodo modificado com Sn nos diferentes potenciais estudados utilizando os ânólitos **a)** KHCO₃ e **b)** KOH.



Fonte: Autoria própria.

Para investigar a influência dos ânólitos na estabilidade da liga superficial de PbSnO_x foram realizadas caracterizações físicas após cada reação. Através das imagens de EDS, **Figura 4.16-a e b**, verifica-se que a perda de átomos de chumbo é maior no ânólito KOH, devido ao efeito de corrosão catódica, intrínseca do chumbo, aliado a corrosão provocada pelo excesso de íons potássio. Mesmo com a diminuição de Pb, na **Figura 4.16-c** é possível verificar que a morfologia da liga permanece a mesma, porém com a formação de nanopartículas nos poros entre as estruturas foliares. Efeito similar ao observado para placa de Pb devido a corrosão e eletrodeposição dos íons em solução. A maior concentração de H⁺ proveniente do KHCO₃ acidifica o microambiente interfacial, promovendo a dissolução eletroquímica da liga de estanho e expondo o chumbo metálico, **Figura 4,16-c**. A consequente perda de estanho leva à desestabilização da estrutura porosa e à perda da morfologia foliar, comprometendo a eficiência eletroquímica do eletrodo com o decorrer da reação.

Figura 4. 16: **a)** Mapeamentos elementares por EDS de Pb e Sn no cátodo Pb/PbSnO_x após as reações com diferentes anólitos. **b)** Representação gráfica da perda atômica de átomos de Pb (%) em relação ao eletrodo novo. **c)** Imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para o cátodo após com o anólito KOH e KHCO₃ com diferentes magnificações.

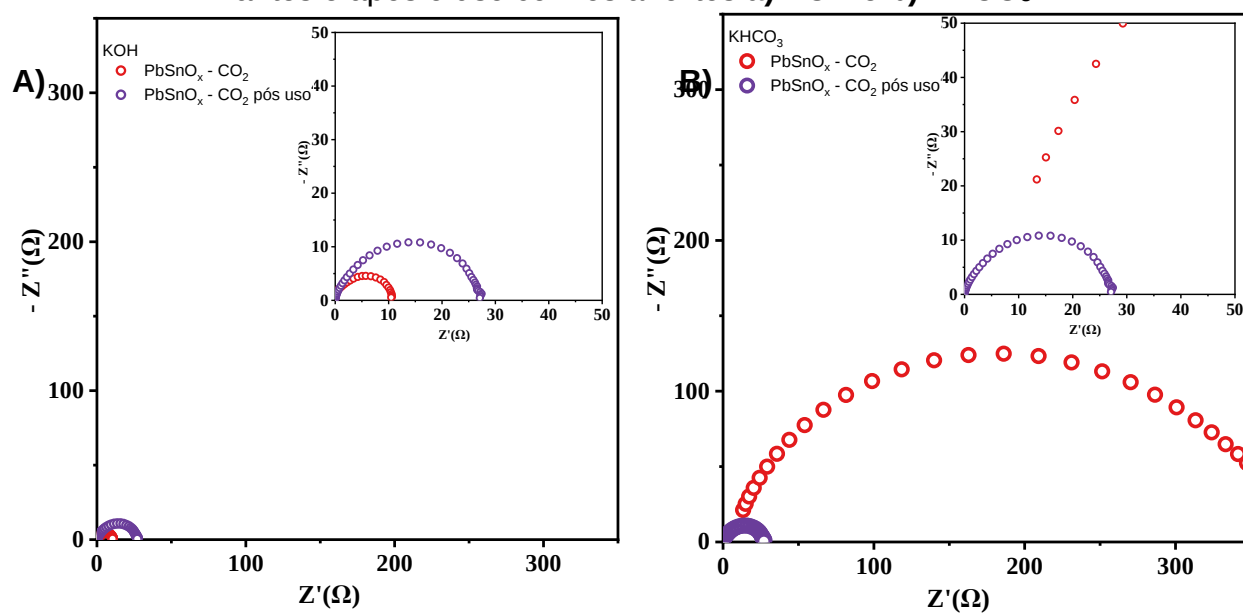


Fonte: Autoria própria.

Para comparar a eficiência de transferência de carga com diferentes anólitos, os eletrodos foram submetidos a medidas de EIE. Os diagramas de Nyquist estão apresentados na **Figura 4.16**. Pelos diagramas observa-se uma menor resistência de transferência de carga utilizando o anólito KOH, similarmente a placa de Pb sem

modificação. Após a reação, enquanto nas placas de Pb puras, ocorre um efeito de ativação, para a liga em KOH observou-se um aumento no semicírculo, e consequentemente, na resistência de transferência de carga. Entretanto, quando utilizado KHCO_3 como anólito, ocorre uma diminuição significativa na resistência de transferência de carga, como demonstrado na **Figura 4.17-b**. Este efeito deve-se a dissolução da liga, exposição do Pb metálico e deposição dos íons de Pb dissolvidos sobre a área exposta da placa metálica, similar ao efeito observado na **Figura 4.2**.

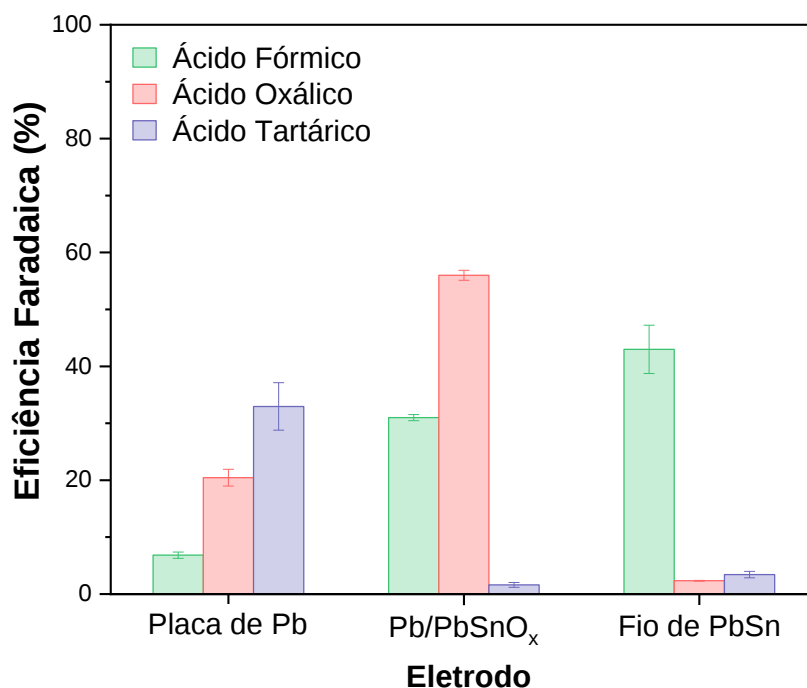
Figura 4. 17: Diagramas de Nyquist para o cátodo Pb/PbSnO_x sob atmosfera de CO₂ antes e após o uso com os anólitos **a)** KOH e **b)** KHCO₃.



Fonte: Autoria própria.

Além disso, para simular o efeito da modificação superficial e investigar a influência do oxigênio na estrutura do material, foi conduzido experimentos adicionais utilizando um fio de solda comercial Sn-Pb (63% Sn), constituído majoritariamente por Sn, como modelo para o eletrodo modificado. A comparação da eficiência faradaica do fio de solda aos demais eletrodos a -2,5 V vs. Ag/Ag⁺ com anólito de KOH estão apresentados na **Figura 4.16**.

Figura 4. 18: Eficiência Faradaica dos produtos de redução de CO₂ com anólito de KOH 0,5M a -2,5 V vs. Ag/Ag⁺ anólito para a placa de chumbo metálico puro, modificado com PbSnO_x e para a liga comercial Pb-Sn.



Fonte: Autoria própria.

Com a modificação da superfície do eletrodo, observa-se uma mudança significativa na seletividade, com eficiência de 50% para a produção de ácido oxálico, o dobro da obtida com o chumbo metálico. A menor eficiência da placa de Pb para ácido oxálico pode ser parcialmente atribuída à sua redução consecutiva a ácido tartárico. Por outro lado, a maior seletividade do eletrodo modificado com óxido de estanho para oxalato pode estar associada à menor disponibilidade de sítios ativos de Pb, reduzindo a ocorrência da sua redução consecutiva a produtos mais avançados. A presença do estanho mostrou-se modular as propriedades eletrônicas do eletrodo, estabilizando o intermediário radicalar CO₂^{•-} formado na etapa inicial da redução de CO₂⁹⁵. Essa estabilização favorece o acoplamento C–C entre os intermediários, enquanto a redução na quantidade de sítios de Pb diminui a ocorrência de reações secundárias, resultando em maior seletividade para ácido oxálico.

Paralelamente, os estudos comparativos com o fio de solda, demonstraram que o oxigênio também desempenha um papel importante na seletividade e na densidade de corrente do material para redução eletroquímica de CO₂ meio orgânico, ver **Figura B. 9**. Mesmo em presença de K⁺, conhecido por promover o acoplamento C-C na CO₂RR, na liga metálica, a seletividade foi predominante para a formação de composto C₁, ácido fórmico, corroborando com dados previamente reportados na literatura⁸⁹. A ausência de defeitos na estrutura cristalina na liga metálica e a superfície mais compacta resulta em menor estabilização dos intermediários CO₂*^{-104,179}., favorecendo sua rápida conversão a ácido fórmico. Além disso, óxidos de estanho são reconhecidos por sua atividade na geração e estabilização do íon radicalar na superfície do eletrodo¹⁸⁰, o que, na presença de outro sítio catalítico capaz de promover o acoplamento C–C, favorece a formação de ácido oxálico.

Mesmo modificando o método de preparo da liga de Pb-Sn, a eficiência faradaica foi comparável aos resultados reportados previamente para liga de chumbo-estanho preparados pelo método hidrotermal. No entanto, a modificação superficial por deposição eletroquímica de estanho, juntamente com a presença de íons de potássio no microambiente interfacial, favoreceu significativamente a produção de ácido oxálico, como evidenciado na **Tabela 4.4**. Com exceção do ácido tartárico, a taxa de produção de ácido fórmico e ácido oxálico no eletrodo modificado foi de aproximadamente 280 μmol h⁻¹ cm⁻² e 483 μmol h⁻¹ cm⁻², respectivamente, mais de cem vezes maior do que a taxa obtida para o chumbo puro nas mesmas condições experimentais. Essa significativa melhoria na taxa de produção demonstra a eficácia da modificação superficial na promoção da redução do CO₂.

Tabela 4. 4: Taxa de produção dos ácidos orgânicos obtidos para os diferentes eletrodos estudados em acetonitrila (0,1 TBAPF6) com anólito KOH (0,5 M) a -2,5 V vs. Ag/Ag⁺.

Ácido formado	Eletrodo		
	Placa de Pb	Pb/PbSnO _x	Fio de PbSn
Taxa de Produção (μmol h ⁻¹ cm ⁻²)			
Fórmico	14,05 (±1,76)	284,50 (± 98,28)	60,40 (±11,46)
Oxálico	17,10 (±0,28)	483,50 (±44,54)	1,05 (±0,05)
Tartárico	21,00 (±0,84)	7,94 (±1,40)	1,01 (±0,25)

Fonte: Elaboração própria.

A sinergia observada entre a modificação superficial e a presença de íons de potássio ressalta a importância de estudos aprofundados sobre os fatores sinérgicos que modulam o microambiente eletroquímico para o desenvolvimento de sistemas eficientes e seletivos para a conversão eletroquímica de CO₂ em produtos de alto valor agregado.

5. Conclusões

Os resultados desta tese demonstram que a modulação estratégica do microambiente eletroquímico, especialmente pela adição de íons potássio, representa um avanço significativo na eletrorredução de CO₂ em meio orgânico. A formação seletiva de produtos multicarbonados com alta eficiência destaca o potencial de novas abordagens para o desenvolvimento de processos de CO₂RR mais sustentáveis e economicamente viáveis.

Inicialmente, foi evidenciada a capacidade do anólito em regular os produtos da eletrorredução de CO₂. Anólitos contendo sais de potássio favoreceram a obtenção dos produtos em fase sólida, devido à baixa solubilidade dos sais de ácidos carboxílicos no meio orgânico. Os íons potássio demonstraram uma influência notável na promoção do acoplamento C–C, resultando na formação inédita de ácido tartárico a partir de CO₂. Entretanto, a corrosão dos eletrodos de chumbo mostrou-se inevitável, sendo intensificada em condições com maior concentração de prótons, o que resultou em corrosão intergranular e desativação do eletrodo.

A manipulação da estrutura eletrônica dos sítios ativos do eletrodo, em sinergia com a presença de íons potássio, também demonstrou um papel crucial na regulação do microambiente interfacial. A incorporação de sítios de Sn na superfície do Pb alterou significativamente a seletividade dos produtos da CO₂RR. Observou-se uma preferência pela formação de ácido oxálico, com baixa produção de ácido tartárico, mesmo na presença de K⁺. Embora não existam relatos anteriores da formação de compostos C₂ em meio orgânico utilizando catalisadores de estanho puro, a inclusão de Sn no eletrodo aumentou expressivamente a taxa de conversão de CO₂, superando a eficiência do eletrodo de chumbo.

Nossos resultados demonstram que, ao controlar o microambiente reacional, podemos otimizar significativamente a conversão do CO₂ em produtos de maior valor agregado de forma mais eficiente.

REFERÊNCIAS

- ¹LEE, M. Y.; PARK, K. T.; LEE, W.; LIM, H.; KWON, Y.; KANG, S. Current achievements and the future direction of electrochemical CO₂ reduction: a short review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, v. 50, n. 8, p. 769-815, 2020.
- ²FANKHAUSER, S.; SMITH, S. M.; ALLEN, M.; AXELSSON, K.; HALE, T.; HEPBURN, C.; KENDALL, J. M.; KHOSLA, R.; LEZAUN, J.; MITCHELL-LARSON, E.; OBERSTEINER, M.; RAJAMANI, L.; RICKABY, R.; SEDDON, N.; WETZER, T. The meaning of net zero and how to get it right. **Nature Climate Change**, London, v. 12, n. 1, p. 15–21, 2021.
- ³UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Overview of greenhouse gases**. Washington: EPA, [20--?]. Disponível em: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>. Acesso em: 16 set. 2022.
- ⁴INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global energy review 2020: the impacts of the covid-19 crisis on global energy demand and CO₂ emissions**. Paris: IEA, 2020.
- ⁵GLOBAL MONITORING LABORATORY. Carbon Cycle Greenhouse Gases. **Trends in CO₂, CH₄, N₂O, SF₆**. Boulder, [20--?]. Disponível em: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/graph.html>. Acesso em: 25 jun. 2020.
- ⁶DE LUNA, P.; HAHN, C.; HIGGINS, D.; JAFFER, S. A.; JARAMILLO, T. F.; SARGENT, E. H. What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes?. **Science**, Washington, v. 364, n. 6438, 2019.
- ⁷MÜLLER, L. J.; KÄTELHÖN, A.; BRINGEZU, S.; MCCOY, S.; SUH, S.; EDWARDS, R.; SICK, V.; KAISER, S.; CUÉLLAR-FRANCA, R.; EL KHAMLI, A.; LEE, J. H.; VON DER ASSEN, N.; BARDOW, A. The carbon footprint of the carbon feedstock CO₂. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 13, n. 9, p. 2979–2992, 2020.
- ⁸SOUZA, F. L.; LOPES, O. F.; SANTOS, E. V.; RIBEIRO, C. Promoting CO₂ electroreduction on boron-doped diamond electrodes: challenges and trends. **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 32, p. 100890, 2022.
- ⁹HE, J.; JANÁKY, C. Recent advances in solar-driven carbon dioxide conversion: expectations versus reality. **ACS Energy Letters**, Washington, v. 5, n. 6, 2020.
- ¹⁰XIA, C.; ZHU, P.; JIANG, Q.; PAN, Y.; LIANG, W.; STAVITSKY, E.; ALSHAREEF, H. N.; WANG, H.; STAVITSKY, E.; ALSHAREEF, H. N.; WANG, H. Continuous production of pure liquid fuel solutions via electrocatalytic CO₂ reduction using solid-electrolyte devices. **Nature Energy**, London, v. 4, n. 9, p. 776–785, 2019.

- ¹¹GAO, D.; ARÁN-AIS, R. M.; JEON, H. S.; ROLDAN CUENYA, B. Rational catalyst and electrolyte design for CO₂ electroreduction towards multicarbon products. **Nature Catalysis**, London, v. 2, n. 3, p. 198–210, 2019.
- ¹²KIM, D.; KLEY, C. S.; LI, Y.; YANG, P. Copper nanoparticle ensembles for selective electroreduction of CO₂ to C₂-C₃ products. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 114, n. 40, p. 10560-10565, 2017.
- ¹³FEASTER, J. T.; SHI, C.; CAVE, E. R.; HATSUKADE, T.; ABRAM, D. N.; KUHL, K. P.; HAHN, C.; NØRSKOV, J. K.; JARAMILLO, T. F. Understanding selectivity for the electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid and carbon monoxide on metal electrodes. **ACS Catalysis**, Washington, v. 7, n. 7, p. 4822–4827, 2017.
- ¹⁴JOUNY, M.; HUTCHINGS, G. S.; JIAO, F. Carbon monoxide electroreduction as an emerging platform for carbon utilization. **Nature Catalysis**, London, v. 2, n. 12, p. 1062–1070, 2019.
- ¹⁵LUM, Y.; YUE, B.; LOBACCARO, P.; BELL, A. T.; AGER, J. W. Optimizing C-C coupling on oxide-derived copper catalysts for electrochemical CO₂ reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 121, n. 26, p. 14191–14203, 2017.
- ¹⁶ZHA, B.; LI, C.; LI, J. Efficient electrochemical reduction of CO₂ into formate and acetate in polyoxometalate catholyte with indium catalyst. **Journal of Catalysis**, Maryland Heights, v. 382, p. 69–76, 2020.
- ¹⁷LUM, Y.; AGER, J. W. Evidence for product-specific active sites on CO₂ reduction. **Nature Catalysis**, London, p. 31–33, 2019.
- ¹⁸GURUDAYAL, G.; PERONE, D.; MALANI, S.; LUM, Y.; HAUSSENER, S.; AGER, J. W. Sequential cascade electrocatalytic conversion of carbon dioxide to C-C coupled products. Research-article. **ACS Applied Energy Materials**, Washington, v. 2, n. 6, p. 4551–4559, 2019.
- ¹⁹CHEN, C.; SUN, X.; YAN, X.; WU, Y.; LIU, M.; LIU, S.; ZHAO, Z.; HAN, B. A strategy to control the grain boundary density and Cu⁺/Cu⁰ ratio of Cu-based catalysts for efficient electroreduction of CO₂ to C₂ products. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 22, n. 5, p. 1572–1576, 2020.
- ²⁰MARTIĆ, N.; RELLER, C.; MACAULEY, C.; LÖFFLER, M.; SCHMID, B.; REINISCH, D.; VOLKOVA, E.; MALTENBERGER, A.; RUCKI, A.; MAYRHOFER, K. J. J.; SCHMID, G. Paramelaconite-enriched copper-based material as an efficient and robust catalyst for electrochemical carbon dioxide reduction. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, v. 9, n. 29, p. 1–10, 2019.

- ²¹SONG, X.; DU, H.; LIANG, Z.; ZHU, Z.; DUAN, D.; LIU, S. Paired electrochemical synthesis of ethylene and oxalic acid from acetylene. **International Journal of Electrochemical Science**, Amsterdam, v. 8, p. 6566–6573, 2013.
- ²²CHENG, Y. S.; LI, H.; LING, M.; LI, N.; JIANG, B.; WU, F. H.; YUAN, G.; WEI, X. W. Synthesis of Cu₂O@Cu-Fe-K Prussian Blue analogue core–shell nanocube for enhanced electroreduction of CO₂ to multi-carbon products. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 260, p. 10–13, 2020.
- ²³ARÁN-AIS, R. M.; SCHOLTEN, F.; KUNZE, S.; RIZO, R.; ROLDAN CUENYA, B. The role of in situ generated morphological motifs and Cu(i) species in C₂+ product selectivity during CO₂ pulsed electroreduction. **Nature Energy**, London, v. 5, n. 4, p. 317–325, 2020.
- ²⁴POKHAREL, U. R.; FRONCZEK, F. R.; MAVERICK, A. W. Reduction of carbon dioxide to oxalate by a binuclear copper complex. **Nature Communications**, London, v. 5, n. 1, p. 1–5, 2014.
- ²⁵ANGAMUTHU, R.; BYERS, P.; LUTZ, M.; SPEK, A. L.; BOUWMAN, E. Electrocatalytic CO₂ conversion to oxalate by a copper complex. **Science**, Washington, v. 327, n. 5963, p. 313–315, 2010.
- ²⁶FISCHER, J.; LEHMANN, Th.; HEITZ, E. The production of oxalic acid from CO₂ and H₂O. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 11, n. 6, p. 743–750, 1981.
- ²⁷DOS REIS, E. A.; DA SILVA, G. T. S. T.; SANTIAGO, E. I.; RIBEIRO, C. Revisiting electrocatalytic CO₂ reduction in nonaqueous media: promoting CO₂ recycling in organic molecules by controlling H₂ evolution. **Energy Technology**, Weinheim, v. 11, n. 6, p. 2201367, 2023.
- ²⁸ZHAO, J. Y.; LIU, Y.; LI, W.; WEN, C. F.; FU, H. Q.; YUAN, H. Y.; LIU, P. F.; YANG, H. G. A focus on the electrolyte: realizing CO₂ electroreduction from aqueous solution to pure water. **Chem Catalysis**, Cambridge, v. 3, n. 1, p. 100471, 2023.
- ²⁹MURCIA VALDERRAMA, M. A.; VAN PUTTEN, R. J.; GRUTER, G. J. M. The potential of oxalic – and glycolic acid based polyesters (review). Towards CO₂ as a feedstock (Carbon Capture and Utilization – CCU). **European Polymer Journal**, Oxford, v. 119, p. 445–468, 2019.
- ³⁰KÖNIG, M.; LIN, S. H.; VAES, J.; PANT, D.; KLEMM, E. Integration of aprotic CO₂ reduction to oxalate at a Pb catalyst into a GDE flow cell configuration. **Faraday Discussions**, Cambridge, v. 230, n. 0, p. 360–374, 2021.
- ³¹YANG, H.; LIN, Q.; ZHANG, C.; YU, X.; CHENG, Z.; LI, G.; HU, Q.; REN, X.; ZHANG, Q.; LIU, J.; HE, C. Carbon dioxide electroreduction on single-atom nickel decorated

- carbon membranes with industry compatible current densities. **Nature Communications**, London, v. 11, n. 1, p. 1–8, 2020.
- ³²ZBAIR, H. ; BAQAIS, M. ; ARAB, A. ; CO, M.; ALVAREZ-GALVAN, C.; AIT AHSAINI, H.; ZBAIR, M.; BAQAIS, A.; ARAB, M. CO₂ Electroreduction over metallic oxide, carbon-based, and molecular catalysts: a mini-review of the current advances. **Catalysts**, Basel, v. 12, n. 5, p. 450, 2022.
- ³³LUCILE, F.; CÉZAC, P.; CONTAMINE, F.; SERIN, J. P.; HOUSSIN, D.; ARPENTINIER, P. Solubility of carbon dioxide in water and aqueous solution containing sodium hydroxide at temperatures from (293.15 to 393.15) K and pressure up to 5 MPa: experimental measurements. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 57, n. 3, p. 784–789, 2012.
- ³⁴YASUNISHI, A.; YOSHIDA, F. Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 24, n. 1, p. 11–14, 1979.
- ³⁵FAN, L.; XIA, C.; YANG, F.; WANG, J.; WANG, H.; LU, Y. Strategies in catalysts and electrolyzer design for electrochemical CO₂ reduction toward C₂+ products. **Science Advances**, Washington, v. 6, n. 8, p. 1–18, 2020.
- ³⁶BOUTIN, E.; ROBERT, M. Molecular electrochemical reduction of CO₂ beyond two electrons. **Trends in Chemistry**, Cambridge, v. 3, n. 5, p. 359–372, 2021.
- ³⁷KÖNIG, M.; VAES, J.; KLEMM, E.; PANT, D. Solvents and supporting electrolytes in the electrocatalytic reduction of CO₂. **iScience**, Cambridge, v. 19, p. 135–160, 2019.
- ³⁸SCHRÖDER, D.; SCHALLEY, C. A.; HARVEY, J. N.; SCHWARZ, H. On the formation of the carbon dioxide anion radical CO₂^{•−} in the gas phase. **International Journal of Mass Spectrometry**, Amsterdam, v. 185–187, p. 25–35, 1999.
- ³⁹JIANG, Z.; CLAVAGUÉRA, C.; HU, C.; DENISOV, S. A.; SHEN, S.; HU, F.; MA, J.; MOSTAFAVI, M. Direct time-resolved observation of surface-bound carbon dioxide radical anions on metallic nanocatalysts. **Nature Communications**, London, v. 14, n. 1, p. 1–11, 2023.
- ⁴⁰CHENG, Q.; WANG, M.; NI, J.; ZHANG, L.; CHENG, Y.; ZHOU, X.; CAO, Y.; QIAN, T.; YAN, C. Comprehensive understanding and rational regulation of microenvironment for gas-involving electrochemical reactions. **Carbon Energy**, Hoboken, v. 5, n. 7, p. e307, 2023.
- ⁴¹TEETER, T. E.; VAN RYSSELBERGHE, P. Reduction of carbon dioxide on mercury cathodes. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 22, n. 4, p. 759–760, 1954.

- ⁴²LASIA, A. Hydrogen evolution reaction. *In*: HANDBOOK of fuel cells: fundamentals, technology and applications andbook of fuel cells. Chichester: Wiley, 2010.
- ⁴³LOGAN, B. E.; ZIKMUND, E.; YANG, W.; ROSSI, R.; KIM, K. Y.; SAIKALY, P. E.; ZHANG, F. Impact of ohmic resistance on measured electrode potentials and maximum power production in microbial fuel cells. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 52, n. 15, p. 8977–8985, 2018.
- ⁴⁴SONG, C.; ZHANG, J. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. *In*: ZHANG, J. (ed.). **PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications**. London: Srpinge-Verlag, 2008. p. 89–134.
- ⁴⁵PAN, F.; YANG, Y. Designing CO₂ reduction electrode materials by morphology and interface engineering. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 13, n. 8, p. 2275–2309, 2020.
- ⁴⁶KAN, M.; WANG, Q.; HAO, S.; GUAN, A.; CHEN, Y.; ZHANG, Q.; HAN, Q.; ZHENG, G. System engineering enhances photoelectrochemical CO₂ reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 126, n. 4, p. 1689–1700, 2022.
- ⁴⁷LV, W.; ZHANG, R.; GAO, P.; GONG, C.; LEI, L. Electrochemical reduction of carbon dioxide with lead cathode and zinc anode in dry acetonitrile solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 17, n. 11, p. 2789–2794, 2013.
- ⁴⁸RUDNEV, A. V.; ZHUMAIEV, U. E.; KUZUME, A.; VESZTERGOM, S.; FURRER, J.; BROEKMANN, P.; WANDLOWSKI, T. The promoting effect of water on the electroreduction of CO₂ in acetonitrile. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 189, p. 38–44, 2016.
- ⁴⁹JESTILÄ, J. S.; DENTON, J. K.; PEREZ, E. H.; KHUU, T.; APRÀ, E.; XANTHEAS, S. S.; JOHNSON, M. A.; UGGERUD, E. Characterization of the alkali metal oxalates (MC₂O₄–) and their formation by CO₂ reduction via the alkali metal carbonites (MCO₂–). **Physical Chemistry Chemical Physics**, Washington, v. 22, n. 14, p. 7460–7473, 2020.
- ⁵⁰LIU, E.; LI, J.; JIAO, L.; DOAN, H. T. T.; LIU, Z.; ZHAO, Z.; HUANG, Y.; ABRAHAM, K. M.; MUKERJEE, S.; JIA, Q. Unifying the hydrogen evolution and oxidation reactions kinetics in base by identifying the catalytic roles of hydroxyl-water-cation adducts. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 141, n. 7, p. 3232–3239, 2019.
- ⁵¹SUBRAMANIAN, S.; ATHIRA, K. R.; ANBU KULANDAINATHAN, M.; SENTHIL KUMAR, S.; BARIK, R. C. New insights into the electrochemical conversion of CO₂ to oxalate at stainless steel 304L cathode. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxford, v. 36, p. 105–115, 2020.

- ⁵²LIANG, S.; ALTAF, N.; HUANG, L.; GAO, Y.; WANG, Q. Electrolytic cell design for electrochemical CO₂ reduction. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxford, v. 35, p. 90–105, 2020..
- ⁵³KAISER, U.; HEITZ, E. Zum Mechanismus der elektrochemischen Dimerisierung von CO₂ zu Oxalsäure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 77, n. 10–11, p. 818–823, 1973.
- ⁵⁴CHAKRABORTY, M.; ANDREU, T.; MOLINARI, B.; MORANTE, J. R.; MURCIA-LÓPEZ, S. Suppressing water migration in aqueous Zn-iodide flow batteries by asymmetric electrolyte formulation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 461, p. 142660, 2023.
- ⁵⁵BOOR, V.; FRIJNS, J. E. B. M.; PEREZ-GALLENT, E.; GILING, E.; LAITINEN, A. T.; GOETHEER, E. L. V.; BROEKE, L. J. P.; KORTLEVER, R.; JONG, W.; MOULTOS, O. A.; VLUGT, T. J. H.; RAMDIN, M. Electrochemical reduction of CO₂ to oxalic acid: experiments, process modeling, and economics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 2022, 2022.
- ⁵⁶FIGUEIREDO, M. C.; LEDEZMA-YANEZ, I.; KOPER, M. T. M. In situ spectroscopic study of CO₂ electroreduction at copper electrodes in acetonitrile. **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 4, p. 2382-2389, 2016.
- ⁵⁷CHENG, Y.; HOU, P.; WANG, X.; KANG, P. CO₂ electrolysis system under industrially relevant conditions. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 55, n. 3, p. 231–240, 2022.
- ⁵⁸RUDOLPH, M.; DAUTZ, S.; JAGER, E. G. Macrocyclic [N₄/2-] coordinated nickel complexes as catalysts for the formation of oxalate by electrochemical reduction of carbon dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 122, n. 44, p. 10821–10830, 2000.
- ⁵⁹BOCKRIS, J. O.; WASS, J. C. The photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 136, n. 9, p. 2521–2528, 1989.
- ⁶⁰BERTO, T. C.; ZHANG, L.; HAMERS, R. J.; BERRY, J. F. Electrolyte dependence of CO₂ electroreduction: tetraalkylammonium ions are not electrocatalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 5, n. 2, p. 703–707, 2015.
- ⁶¹OH, Y.; VRUBEL, H.; GUIDOUX, S.; HU, X. Electrochemical reduction of CO₂ in organic solvents catalyzed by MoO₂. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 50, n. 29, p. 3878–3881, 2014.

- ⁶²KAI, T.; ZHOU, M.; DUAN, Z.; HENKELMAN, G. A.; BARD, A. J. Detection of $\text{CO}_2^{\bullet-}$ in the electrochemical reduction of carbon dioxide in N,N-Dimethylformamide by scanning electrochemical microscopy. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 139, n. 51, p. 18552–18557, 2017.
- ⁶³HENDY, C. M.; SMITH, G. C.; XU, Z.; LIAN, T.; JUI, N. T. Radical chain reduction via carbon dioxide radical anion ($\text{CO}_2^{\bullet-}$). **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 143, n. 24, p. 8987–8992, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.1c04427>.
- ⁶⁴STEVENS, G. B.; REDA, T.; RAGUSE, B. Energy storage by the electrochemical reduction of CO_2 to CO at a porous Au film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 526, n. 1–2, p. 125–133, 2002.
- ⁶⁵GENNARO, A.; ISSE, A. A.; SEVERIN, M. G.; VIANELLO, E.; BHUGUN, I.; SAVÉANT, J. M. Mechanism of the electrochemical reduction of carbon dioxide at inert electrodes in media of low proton availability. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 92, n. 20, p. 3963–3968, 1996.
- ⁶⁶EGGINS, B. R.; ENNIS, C.; MCCONNELL, R.; SPENCE, M. Improved yields of oxalate, glyoxylate and glycolate from the electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 27, n. 6, p. 706–712, 1997.
- ⁶⁷AMATORE, C.; SAVÉANT, J. M. Mechanism and kinetic characteristics of the electrochemical reduction of carbon dioxide in media of low proton availability. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 103, n. 17, p. 5021–5023, 1981.
- ⁶⁸SENTHIL KUMAR, R.; SENTHIL KUMAR, S.; ANBU KULANDAINATHAN, M. Highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu based metal organic framework as an electrocatalyst. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 25, n. 1, p. 70–73, 2012.
- ⁶⁹COOK, B. J.; DI FRANCESCO, G. N.; ABOUD, K. A.; MURRAY, L. J. Countercations and solvent influence CO_2 reduction to oxalate by chalcogen-bridged tricopper cyclophanates. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 140, n. 17, p. 5696–5700, 2018.
- ⁷⁰LAN, J.; LIAO, T.; ZHANG, T.; CHUNG, L. W. Reaction mechanism of Cu(I)-mediated reductive CO_2 coupling for the selective formation of oxalate: cooperative CO_2 reduction to give mixed-valence $\text{Cu}_2(\text{CO}_2^{\bullet-})$ and nucleophilic-like attack. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 56, n. 12, p. 6809–6819, 2017.

- ⁷¹SAEKI, T.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; KIMURA, N.; OMATA, K. Electrochemical reduction of CO₂ with high current density in a CO₂-methanol medium. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 99, p. 8440–8446, 1995.
- ⁷²TOMITA, Y.; HORI, Y. Electrochemical reduction of carbon dioxide at a platinum electrode in acetonitrile-water mixtures. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, v. 114, p. 581–584, 1998.
- ⁷³EGGINS, B. R.; ENNIS, C.; IRVINE, J. T. S. Production of tartrate and glycolate from the electrochemical reduction of glyoxylate. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 24, p. 271–273, 1994.
- ⁷⁴GARCIA, A. C.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, C.; BAKKER, I.; GOETHEER, E. Sustainable electrochemical production of tartaric acid. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, v. 8, n. 28, p. 10454–10460, 2020.
- ⁷⁵AŞÇI, Y. S.; DRAMUR, U.; BILGIN, M. Investigation of the separation of carboxylic acids from aqueous solutions using a pilot scale membrane unit. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 248, p. 391–398, 2017.
- ⁷⁶MUTSCHLER, C.; APARICIO, J.; MOKBEL, I.; CAPRON, M.; FONGARLAND, P.; ARAQUE, M.; NIKITINE, C. Reactive distillation of glycolic acid using heterogeneous catalysts: experimental studies and process simulation. **Frontiers in Chemistry**, Reading, v. 10, p. 1, 2022.
- ⁷⁷BAN, R.; LIU, M.; QIN, Y.; WANG, H.; CUI, D. Enrichment of semi-volatile organic acids from aqueous solutions by multiple-effect membrane distillation. **Transactions of Tianjin University**, Tianjin, v. 18, n. 5, p. 320–329, 2012.
- ⁷⁸MATSUMOTO, M.; OTONO, T.; KONDO, K. Synergistic extraction of organic acids with tri-n-octylamine and tri-n-butylphosphate. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 24, n. 1–2, p. 337–342, 2001.
- ⁷⁹DATTA, D.; AŞÇI, Y. S.; TUYUN, A. F. Extraction equilibria of glycolic acid using tertiary amines: experimental data and theoretical predictions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 60, n. 11, p. 3262–3267, 2015.
- ⁸⁰BRUNETTI, A.; FONTANANOVA, E. CO₂ conversion by membrane reactors. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 19, n. 6, p. 3124–3134, 2019.
- ⁸¹TWARDOWSKI, Z.; KACZUR, J. J.; COLE, E. B.; KACZUR, J. J.; TEAMEY, K.; KEETS, K. A.; PARAJULI, R.; BAUER, A.; SIVASANKAR, N.; LEONARD, G.; KRAMER, T. J.; MAJSZTRIK, P.; ZHU, Y. **Method and system for production of oxalic acid and oxalic acid reduction products**. US9267212B2. Depósito: 2016. Concessão: 2016.

- ⁸²NILLES, C. K.; BORKOWSKI, A. K.; BARTLETT, E. R.; STALCUP, M. A.; LEE, H. J.; LEONARD, K. C.; SUBRAMANIAM, B.; THOMPSON, W. H.; BLAKEMORE, J. D. Mechanistic basis of conductivity in carbon dioxide-expanded electrolytes: a joint experimental-theoretical study. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 146, n. 4, p. 2398–2410, 2024.
- ⁸³ZHANG, M.; LI, K.; YUAN, S.; LV, R.; HUANG, H.; HU, H.; LIU, J.; LIU, L.; FAN, M.; LI, K. Mechanism of efficient electroreduction of CO₂ to CO at Ag electrode in imidazolium-based ionic liquids/acetonitrile solution. **Applied Catalysis B: environment and energy**, Amsterdam, v. 359, p. 124508, 2024.
- ⁸⁴WANG, M.; CAO, W.; YU, J.; YANG, D.; QI, K.; ZHAO, Y.; HUA, Z.; LI, H.; LU, S. Electrocatalytic activity of CO₂ reduction to CO on cadmium sulfide enhanced by chloride anion doping. **Chemistry – a european journal**, Weinheim, v. 30, n. 15, p. e202303422, 2024.
- ⁸⁵NEYRIZI, S.; HEMPENIUS, M. A.; MUL, G. Performance of transition metals in imidazolium-assisted CO₂ reduction in acetonitrile. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 11, n. 11, p. e202300383, 2024.
- ⁸⁶LV, H.; DAI, C.; XU, R.; WANG, N.; CHEN, B.; YU, G. In–depth understanding on the mechanism of ionic liquid-assisted enhancement of electrochemical CO₂ reduction to formic acid. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, 2024.
- ⁸⁷DEACON-PRICE, C.; CHANGEUR, L.; SANTANA, C. S.; GARCIA, A. C. The Effect of the tetraalkylammonium cation in the electrochemical CO₂ reduction reaction on copper electrode. **ACS Catalysis**, Washington, v. 14, n. 17, p. 12928–12939, 2024.
- ⁸⁸IKEDA, S.; TAKAGI, T.; ITO, K. Selective formation of formic acid, oxalic acid, and carbon monoxide by electrochemical reduction of carbon dioxide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Oxford, v. 60, n. 7, p. 2517–2522, 1987.
- ⁸⁹HORI, Y. CO₂-reduction, catalyzed by metal electrodes. *In*: HANDBOOK of fuel cells: fundamentals, technology and applications and book of fuel cells. Chichester: Wiley, 2010.
- ⁹⁰DESILVESTRO, J.; PONS, S. The cathodic reduction of carbon dioxide in acetonitrile: an electrochemical and infrared spectroelectrochemical study. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 267, n. 1–2, p. 207–220, 1989.
- ⁹¹HOSHI, N.; MURAKAMI, T.; TOMITA, Y.; HORI, Y. Electrochemical reduction of CO₂ on the low index planes of platinum in acetonitrile. **Electrochemistry**, Cambridge, v. 67, n. 12, p. 1144–1146, 1999.

- ⁹²TOMITA, Y.; TERUYA, S.; KOGA, O.; HORI, Y. Electrochemical reduction of carbon dioxide at a platinum electrode in acetonitrile-water mixtures. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 147, n. 11, p. 4164, 2000.
- ⁹³GOMES, R. J.; BIRCH, C.; CENCER, M. M.; LI, C.; SON, S. B.; BLOOM, I. D.; ASSARY, R. S.; AMANCHUKWU, C. V. Probing electrolyte influence on CO₂ reduction in aprotic solvents. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 2022, p. 13595–13606, 2022.
- ⁹⁴SCHULER, E.; DEMETRIOU, M.; SHIJU, N. R.; GRUTER, G. J. M. Towards sustainable oxalic acid from CO₂ and biomass. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 14, n. 18, p. 3636–3664, 2021.
- ⁹⁵CHENG, Y.; HOU, P.; PAN, H.; SHI, H.; KANG, P. Selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to oxalate by lead tin oxides with low overpotential. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 272, p. 118954, 2020.
- ⁹⁶MARX, M.; FRAUENDORF, H.; SPANNENBERG, A.; NEUMANN, H.; BELLER, M. Revisiting reduction of CO₂ to oxalate with first-row transition metals: irreproducibility, ambiguous analysis, and conflicting reactivity. **JACS Au**, Washington, v. 2, n. 3, p. 731–744, 2022.
- ⁹⁷ZHANG, W.; YANG, S.; JIANG, M.; HU, Y.; HU, C.; ZHANG, X.; JIN, Z. Nanocapillarity and nanoconfinement effects of pipet-like Bismuth@Carbon nanotubes for highly efficient electrocatalytic CO₂ reduction. **Nano Letters**, Washington, v. 21, n. 6, p. 2650–2657, 2021.
- ⁹⁸YANG, Q.; LIU, X.; PENG, W.; ZHAO, Y.; LIU, Z.; PENG, M.; LU, Y. R.; CHAN, T. S.; XU, X.; TAN, Y. Vanadium oxide integrated on hierarchically nanoporous copper for efficient electroreduction of CO₂ to ethanol. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 9, n. 5, p. 3044–3051, 2021.
- ⁹⁹ZHANG, W.; JIANG, M.; YANG, S.; HU, Y.; MU, B.; TIE, Z.; JIN, Z. *In-situ* grown CuO_x nanowire forest on copper foam: a 3D hierarchical and freestanding electrocatalyst with enhanced carbonaceous product selectivity in CO₂ reduction. **Nano Research Energy**, Beijing, v. 1, n. 3, p. e9120033, 2022.
- ¹⁰⁰LIN, S.; DIERCKS, C. S.; ZHANG, Y. B.; KORNIENKO, N.; NICHOLS, E. M.; ZHAO, Y.; PARIS, A. R.; KIM, D.; YANG, P.; YAGHI, O. M.; CHANG, C. J. Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water. **Science**, Washington, v. 349, n. 6253, p. 1208–1213, 2015.
- ¹⁰¹ZHANG, W.; HU, Y.; MA, L.; ZHU, G.; WANG, Y.; XUE, X.; CHEN, R.; YANG, S.; JIN, Z. Progress and perspective of electrocatalytic CO₂ reduction for renewable

- carbonaceous fuels and chemicals. **Advanced Science**, Weinheim, v. 5, n. 1, p. 1700275, 2018.
- ¹⁰²SHEN, J.; KORTLEVER, R.; KAS, R.; BIRDJA, Y. Y.; DIAZ-MORALES, O.; KWON, Y.; LEDEZMA-YANEZ, I.; SCHOUTEN, K. J. P.; MUL, G.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide and methane at an immobilized cobalt protoporphyrin. **Nature Communications**, London, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2015.
- ¹⁰³SUN, Y.; WANG, Q.; GENG, Z.; LIU, Z.; YANG, R. Fabrication of two-dimensional 3D transition metal oxides through template assisted cations hydrolysis method. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 415, p. 129044, 2021.
- ¹⁰⁴SHAH, S. S. A.; SUFYAN JAVED, M.; NAJAM, T.; MOLOCHAS, C.; KHAN, N. A.; NAZIR, M. A.; XU, M.; TSIKAKARAS, P.; BAO, S. J. Metal oxides for the electrocatalytic reduction of carbon dioxide: mechanism of active sites, composites, interface and defect engineering strategies. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 471, n. 37, art. 214716, 2022.
- ¹⁰⁵LIU, Z.; CAO, L.; WANG, M.; ZHAO, Y.; HOU, M.; SHAO, Z. A robust Ni single-atom catalyst for industrial current and exceptional selectivity in electrochemical CO₂ reduction to CO. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 12, n. 14, p. 8331–8339, 2024.
- ¹⁰⁶SHU, S.; SONG, T.; WANG, C.; DAI, H.; DUAN, L. [2+1] Cycloadditions modulate the hydrophobicity of Ni-N₄ single-atom catalysts for efficient CO₂ electroreduction. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 63, n. 29, p. e202405650, 2024.
- ¹⁰⁷LUO, Q.; DUAN, H.; MCLAUGHLIN, M. C.; WEI, K.; TAPIA, J.; ADEWUYI, J. A.; SHUSTER, S.; LIAQAT, M.; SUIB, S. L.; UNG, G.; BAI, P.; SUN, S.; HE, J. Why surface hydrophobicity promotes CO₂ electroreduction: a case study of hydrophobic polymer N-heterocyclic carbenes. **Chemical Science**, Amsterdam, v. 14, n. 36, p. 9664, 2023.
- ¹⁰⁸OVALLE, V. J.; WAEGELE, M. M. Influence of pH and proton donor/acceptor identity on electrocatalysis in aqueous media. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 125, n. 34, p. 18567–18578, 2021.
- ¹⁰⁹IZUTSU, K. **Electrochemistry in nonaqueous solutions**. Weinheim: Wiley, 2009. p. 440.
- ¹¹⁰XIAO, H.; CHENG, T.; GODDARD, W. A.; SUNDARARAMAN, R. Mechanistic explanation of the pH dependence and onset potentials for hydrocarbon products from

- electrochemical reduction of CO on Cu (111). **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 138, n. 2, p. 483–486, 2016.
- ¹¹¹MENDIETA-REYES, N. E.; CHEUQUEPÁN, W.; RODES, A.; GÓMEZ, R. Spectroelectrochemical study of CO₂ reduction on TiO₂ electrodes in acetonitrile. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, n. 1, p. 103–113, 2020.
- ¹¹²CENCER, M. M.; LI, C.; AGARWAL, G.; GOMES NETO, R. J.; AMANCHUKWU, C. V.; ASSARY, R. S. Interactions of CO₂ anion radicals with electrolyte environments from first-principles simulations. **ACS Omega**, Washington, v. 11, p. 43, 2022.
- ¹¹³KANECO, S.; IIBA, K.; YABUUCHI, M.; NISHIO, N.; OHNISHI, H.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. High efficiency electrochemical CO₂-to-methane conversion method using methanol with lithium supporting electrolytes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 41, n. 21, p. 5165–5170, 2002.
- ¹¹⁴KANECO, S.; IIBA, K.; OHTA, K.; MIZUNO, T.; SAJI, A. Electrochemical reduction of CO₂ on Au in KOH + methanol at low temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 441, n. 1–2, p. 215–220, 1998.
- ¹¹⁵OHTA, K.; KAWAMOTO, M.; MIZUNO, T.; LOWY, D. A. Electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol at ambient temperature and pressure. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 28, n. 7, p. 717–724, 1998.
- ¹¹⁶YANG, Y.; GAO, H.; FENG, J.; ZENG, S.; LIU, L.; LIU, L.; REN, B.; LI, T.; ZHANG, S.; ZHANG, X. Aromatic ester-functionalized ionic liquid for highly efficient CO₂ electrochemical reduction to oxalic acid. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 13, n. 18, p. 4900–4905, 2020.
- ¹¹⁷PROIETTO, F.; GALIA, A.; SCIALDONE, O. Towards the electrochemical conversion of CO₂ to formic acid at an applicative scale: technical and economic analysis of most promising routes. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 8, n. 12, p. 2169–2179, 2021.
- ¹¹⁸RUIZ-LÓPEZ, E.; GANDARA-LOE, J.; BAENA-MORENO, F.; REINA, T. R.; ODRIOZOLA, J. A. Electrocatalytic CO₂ conversion to C₂ products: catalysts design, market perspectives and techno-economic aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Heidelberg, v. 161, p. 112329, 2022.
- ¹¹⁹GÜR, T. M. Carbon dioxide emissions, capture, storage and utilization: review of materials, processes and technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 89, p. 100965, 2022.
- ¹²⁰XI, H.; WU, X.; CHEN, X.; SHA, P. Artificial intelligent based energy scheduling of steel mill gas utilization system towards carbon neutrality. **Applied Energy**, Oxford, v. 295, p. 117069, 2021.

- ¹²¹GREENBLATT, J. B.; MILLER, D. J.; AGER, J. W.; HOULE, F. A.; SHARP, I. D. The technical and energetic challenges of separating (photo)electrochemical carbon dioxide reduction products. **Joule**, Cambridge, v. 2, n. 3, p. 381–420, 2018.
- ¹²²YAN, C.; DUNFENG GAO, A. B.; VELASCO-VÉ LEZ, J.-J.; WANG, G. Reaction microenvironment control in membrane electrode assemblies for CO₂ electrolysis. **EES Catalysis**, Cambridge, v. 2, n. 1, p. 220–230, 2024.
- ¹²³XIAO, C.; ZHANG, J. Architectural design for enhanced C₂ product selectivity in electrochemical CO₂ reduction using Cu-Based Catalysts: a review. **ACS Nano**, Washington, v. 15, n. 5, p. 7975–8000, 2021.
- ¹²⁴YANG, X.; DING, H.; LI, S.; ZHENG, S.; LI, J. F.; PAN, F. Cation-induced interfacial hydrophobic microenvironment promotes the C-C coupling in electrochemical CO₂ reduction. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 146, n. 8, p. 5532–5542, 2024.
- ¹²⁵RISCOE, A. R.; WRASMAN, C. J.; HERZING, A. A.; HOFFMAN, A. S.; MENON, A.; BOUBNOV, A.; VARGAS, M.; BARE, S. R.; CARGNELLO, M. Transition state and product diffusion control by polymer–nanocrystal hybrid catalysts. **Nature Catalysis**, London, v. 2, n. 10, p. 852–863, 2019.
- ¹²⁶DONG, T.; LI, H.; WANG, Z.; GENG, Y.; CHANG, R.; TIAN, X.; LAI, J.; FENG, S.; WANG, L. Acidic electroreduction CO₂ to formic acid via interfacial modification of Bi nanoparticles at industrial-level current. **Nano Research**, Beijing, v. 17, n. 7, p. 5817–5825, 2024.
- ¹²⁷FORTUNATI, A.; RISPLENDI, F.; RE FIORENTIN, M.; CICERO, G.; PARISI, E.; CASTELLINO, M.; SIMONE, E.; ILIEV, B.; SCHUBERT, T. J. S.; RUSSO, N.; HERNÁNDEZ, S. Understanding the role of imidazolium-based ionic liquids in the electrochemical CO₂ reduction reaction. **Communications Chemistry**, London, v. 6, n. 1, p. 1–13, 2023.
- ¹²⁸FAN, L.; XIA, C.; ZHU, P.; LU, Y.; WANG, H. Electrochemical CO₂ reduction to high-concentration pure formic acid solutions in an all-solid-state reactor. **Nature Communications**, London, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2020.
- ¹²⁹YUAN, X.; GE, W.; ZHU, Y.; DONG, L.; JIANG, H.; LI, C. Anionic surfactant-tailored interfacial microenvironment for boosting electrochemical CO₂ reduction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 16, n. 29, 2024.
- ¹³⁰MARCANDALLI, G.; GOYAL, A.; KOPER, M. T. M. Electrolyte effects on the faradaic efficiency of CO₂ reduction to CO on a gold electrode. **ACS Catalysis**, Washington, v. 11, n. 9, p. 4936–4945, 2021.

- ¹³¹YE, C.; DATTILA, F.; CHEN, X.; LÓPEZ, N.; KOPER, M. T. M. Influence of cations on HCOOH and CO formation during CO₂ reduction on a PdMLPt(111) electrode. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 145, n. 36, p. 19601–19610, 2023.
- ¹³²WENG, S.; TOH, W. L.; SURENDRANATH, Y. Weakly coordinating organic cations are intrinsically capable of supporting CO₂ reduction catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 145, n. 30, p. 16787–16795, 2023.
- ¹³³KUANG, M.; ZHENG, G. Interfacial microenvironments for carbon dioxide electro-upgrading to multicarbon products. **Chem Catalysis**, Cambridge, v. 3, n. 4, p. 100565, 2023.
- ¹³⁴DENG, T.; JIA, S.; CHEN, C.; JIAO, J.; CHEN, X.; XUE, C.; XIA, W.; XING, X.; ZHU, Q.; WU, H.; HE, M.; HAN, B. Polymer modification strategy to modulate reaction microenvironment for enhanced CO₂ electroreduction to ethylene. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 63, n. 2, p. e202313796, 2024.
- ¹³⁵HAAKE, M.; ALDAKOV, D.; PÉRARD, J.; VERONESI, G.; TAPIA, A. A.; REUILLARD, B.; ARTERO, V. Impact of the surface microenvironment on the redox properties of a Co-Based molecular cathode for selective aqueous electrochemical CO₂-to-CO reduction. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 146, n. 22, p. 15345–15355, 2024.
- ¹³⁶LI, X.; ZHU, W.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; WANG, D.; ZHEN, Y.; FU, F.; YANG, C. Rational design of local microenvironment for electrocatalytic water splitting. **Inorganic Chemistry Frontiers**, Cambridge, v. 11, n. 14, p. 4080–4106, 2024.
- ¹³⁷KUANG, M.; ZHENG, G. Interfacial microenvironments for carbon dioxide electro-upgrading to multicarbon products. **Chem Catalysis**, Cambridge, v. 3, n. 4, p. 100565, 2023.
- ¹³⁸MUSTAPHA, U.; NNADIEKWE, C. C.; ALHABOUDAL, M. A.; YUNUSA, U.; ABDULLAHI, A. H. S.; ABDULAZEEZ, I.; HUSSAIN, I.; GANIYU, S. A.; AL-SAADI, A. A.; ALHOOSHANI, K. The role of morphology on the electrochemical CO₂ reduction performance of transition metal-based catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, New York, v. 85, p. 198–219, 2023.
- ¹³⁹HAN, H.; JIN, S.; PARK, S.; KIM, Y.; JANG, D.; SEO, M. H.; KIM, W. B. Plasma-induced oxygen vacancies in amorphous MnO_x boost catalytic performance for electrochemical CO₂ reduction. **Nano Energy**, Amsterdam, v. 79, p. 105492, 2021.

- ¹⁴⁰WILLIAMS, D. B. G.; LAWTON, M. Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. **Journal of Organic Chemistry**, Washington, v. 75, n. 24, p. 8351–8354, 2010.
- ¹⁴¹SIQUEIRA, J. L. P.; CARLOS, I. A. The effect of tartrate on the morphological and structural characteristics of lead-tin electrodeposit from an alkaline bath. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 177, n. 1, p. 211–216, 2008.
- ¹⁴²ZI, X.; ZHOU, Y.; ZHU, L.; CHEN, Q.; TAN, Y.; WANG, X.; SAYED, M.; PENSA, E.; GEIOUSHY, R. A.; LIU, K.; FU, J.; CORTÉS, E.; LIU, M. Breaking K⁺ concentration limit on Cu nanoneedles for acidic electrocatalytic CO₂ reduction to multi-carbon products. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 62, n. 42, p. e202309351, 2023.
- ¹⁴³EL-NAGAR, G. A.; HAUN, F.; GUPTA, S.; STOJKOVIKJ, S.; MAYER, M. T. Unintended cation crossover influences CO₂ reduction selectivity in Cu-based zero-gap electrolyzers. **Nature Communications**, London, v. 14, n. 1, p. 1–10, 2023.
- ¹⁴⁴WU, F.; LIU, X.; WANG, S.; HU, L.; KUNZE, S.; XUE, Z.; SHEN, Z.; YANG, Y.; WANG, X.; FAN, M.; PAN, H.; GAO, X.; YAO, T.; WU, Y. Identification of K⁺-determined reaction pathway for facilitated kinetics of CO₂ electroreduction. **Nature Communications**, London, v. 15, n. 1, p. 1–11, 2024.
- ¹⁴⁵GU, J.; LIU, S.; NI, W.; REN, W.; HAUSSENER, S.; HU, X. Modulating electric field distribution by alkali cations for CO₂ electroreduction in strongly acidic medium. **Nature Catalysis**, London, v. 5, n. 4, p. 268–276, 2022.
- ¹⁴⁶SASSENBURG, M.; KELLY, M.; SUBRAMANIAN, S.; SMITH, W. A.; BURDYN, T. Zero-gap electrochemical CO₂ reduction cells: challenges and operational strategies for prevention of salt precipitation. **ACS Energy Letters**, Washington, v. 8, p. 321–331, 2023.
- ¹⁴⁷CHAE, K. J.; CHOI, M.; AJAYI, F. F.; PARK, W.; CHANG, I. S.; KIM, I. S. Mass transport through a proton exchange membrane (Nafion) in microbial fuel cells. **Energy and Fuels**, Washington, v. 22, n. 1, p. 169–176, 2008.
- ¹⁴⁸HERSBACH, T. J. P.; KOPER, M. T. M. Cathodic corrosion: 21st century insights into a 19th century phenomenon. **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 26, p. 100653, 2021.
- ¹⁴⁹WIRTANEN, T.; PRENZEL, T.; TESSONNIER, J. P.; WALDVOGEL, S. R. Cathodic corrosion of metal electrodes—how to prevent it in electroorganic synthesis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 121, n. 17, p. 10241–10270, 2021.

- ¹⁵⁰YANSON, A. I.; RODRIGUEZ, P.; GARCIA-ARAEZ, N.; MOM, R. V.; TICHELAAR, F. D.; KOPER, M. T. M. Cathodic corrosion: a quick, clean, and versatile method for the synthesis of metallic nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 50, n. 28, p. 6346–6350, 2011.
- ¹⁵¹HUANG, J. E.; LI, F.; OZDEN, A.; RASOULI, A. S.; DE ARQUER, F. P. G.; LIU, S.; ZHANG, S.; LUO, M.; WANG, X.; LUM, Y.; XU, Y.; BERTENS, K.; MIAO, R. K.; DINH, C. T.; SINTON, D.; SARGENT, E. H. CO₂ electrolysis to multicarbon products in strong acid. **Science**, Washington, v. 372, n. 6546, p. 1074–1078, 2021.
- ¹⁵²CANT, D. J. H.; SYRES, K. L.; LUNT, P. J. B.; RADTKE, H.; TREACY, J.; THOMAS, P. J.; LEWIS, E. A.; HAIGH, S. J.; OBRIEN, P.; SCHULTE, K.; BONDINO, F.; MAGNANO, E.; FLAVELL, W. R. Surface properties of nanocrystalline PbS films deposited at the water-oil interface: a study of atmospheric aging. **Langmuir**, Washington, v. 31, n. 4, p. 1445–1453, 2015.
- ¹⁵³WANG, Y.; ZHANG, Y.; FENG, Y.; ZHANG, X.; LIU, J.; HOU, W.; JIA, J.; ZHANG, B. XPS study on changes of lead on the channel surface of microchannel plate reduced by hydrogen. **IOP Conference Series: materials science and engineering**, Bristol, v. 490, n. 2, 2019.
- ¹⁵⁴MCGETTRICK, J. D.; HOOPER, K.; POCKETT, A.; BAKER, J.; TROUGHTON, J.; CARNIE, M.; WATSON, T. Sources of Pb(0) artefacts during XPS analysis of lead halide perovskites. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 251, p. 98–101, 2019.
- ¹⁵⁵XU, C.; ZUO, L.; HANG, P.; GUO, X.; PAN, Y.; ZHOU, G.; CHEN, T.; NIU, B.; XU, X.; HONG, Z.; WANG, D.; ZHU, H.; YU, X.; YANG, D.; CHEN, H. Synergistic effects of bithiophene ammonium salt for high-performance perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 10, n. 18, p. 9971–9980, 2022.
- ¹⁵⁶RASUL, S.; PUGNANT, A.; XIANG, H.; FONTMORIN, J. M.; YU, E. H. Low cost and efficient alloy electrocatalysts for CO₂ reduction to formate. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxford, v. 32, p. 1–10, 2019.
- ¹⁵⁷KIM, D. J.; KANG, J. Y.; KIM, K. S. Coating of TiO₂ thin films on particles by a plasma chemical vapor deposition process. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 21, n. 2, p. 136–140, 2010.
- ¹⁵⁸CARACCIOLO, L.; MADEC, L.; MARTINEZ, H. XPS analysis of k-based reference compounds to allow reliable studies of solid electrolyte interphase in K-ion batteries. **ACS Applied Energy Materials**, Washington, v. 4, n. 10, p. 11693–11699, 2021.
- ¹⁵⁹COLLADO, L.; REYNAL, A.; FRESNO, F.; BARAWI, M.; ESCUDERO, C.; PEREZ-DIESTE, V.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P.; DURRANT, J. R.; DE LA PEÑA O'SHEA, V. A. Unravelling the effect of charge dynamics at the plasmonic

- metal/semiconductor interface for CO₂ photoreduction. **Nature Communications**, London, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2018.
- ¹⁶⁰AZADFAR, M.; WOLCOTT, M. P. Surface characterization of powdered cellulose activated by potassium hydroxide in dry condition through ball milling. **Polysaccharides**, Basel, v. 1, n. 1, p. 80–89, 2020.
- ¹⁶¹HORI, Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. *In*: VAYENAS, C. G.; WHITE, R. E.; GAMBOA-ALDECO, M. E. (ed.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Springer, 2008. v. 42, p. 89–189.
- ¹⁶²SHYJU, T. S.; ANANDHI, S.; GOPALAKRISHNAN, R. Comparative studies on conventional solution and Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) methods grown potassium sodium tartrate tetrahydrate single crystals. **CrystEngComm**, Cambridge, v. 14, n. 4, p. 1387–1396, 2012.
- ¹⁶³MATHIVANAN, V.; HARIS, M. Studies on solution-grown pure and doped sodium potassium tartrate crystals. **Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, Amsterdam, v. 102, p. 341–349, 2013.
- ¹⁶⁴SRIVASTAVA, G. P.; MOHAN, S.; JAIN, Y. S. Laser Raman and infrared spectra of di-potassium tartrate hemi-hydrate. **Journal of Raman Spectroscopy**, Oxford, v. 13, n. 1, p. 25–29, 1982.
- ¹⁶⁵TOMAR, V. S.; BIST, H. D.; KHANDELWAL, D. P. Infrared spectrum of potassium oxalate monohydrate at liquid nitrogen temperature. **Applied Spectroscopy**, Thousand Oaks, v. 24, n. 6, p. 598–601, 1970.
- ¹⁶⁶DU, H.; WILLIAMS, C. T.; EBNER, A. D.; RITTER, J. A. In situ FTIR spectroscopic analysis of carbonate transformations during adsorption and desorption of CO₂ in K-promoted HTlc. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 22, n. 11, p. 3519–3526, 2010.
- ¹⁶⁷BRUCKMAN, V. J.; WRIESSNIG, K. Improved soil carbonate determination by FT-IR and X-ray analysis. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 11, n. 1, p. 65–70, 2013.
- ¹⁶⁸LIU, W.; WANG, H.; GU, X.; QUAN, C.; DAI, X. Certification of reference materials of sodium tartrate dihydrate and potassium citric monohydrate for water content. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 8, n. 13, p. 2845–2851, 2016.
- ¹⁶⁹TARPARA, U.; VYAS, P.; JOSHI, M. J. Synthesis and characterization of calcium tartrate dihydrate nanoparticles. **International Journal of Nanoscience**, Singapore, v. 14, n. 4, 2015.

- ¹⁷⁰YOSHIMORI, T.; ASANO, Y.; TORIUMI, Y.; SHIOTA, T. Investigation on the drying and decomposition of sodium oxalate. **Talanta**, Amsterdam, v. 25, n. 10, p. 603–605, 1978.
- ¹⁷¹HUSSAIN, J.; JÓNSSON, H.; SKÚLASON, E. Calculations of product selectivity in electrochemical CO₂ reduction. **ACS Catalysis**, Washington, v. 8, n. 6, p. 5240–5249, 2018.
- ¹⁷²SCHREIER, M.; KENIS, P.; CHE, F.; HALL, A. S. Trends in electrocatalysis: the microenvironment moves to center stage. **ACS Energy Letters**, Washington, v. 8, n. 9, p. 3935–3940, 2023.
- ¹⁷³CHANDRASHEKAR, S.; VAN MONTFORT, H. P. I.; BOHRA, D.; FILONENKO, G.; GEERLINGS, H.; BURDYN, T.; SMITH, W. A. Investigating the role of potassium cations during electrochemical CO₂ reduction. **Nanoscale**, Cambridge, v. 14, n. 38, p. 14185–14190, 2022.
- ¹⁷⁴GAO, L.; BAO, F.; TAN, X.; LI, M.; SHEN, Z.; CHEN, X.; TANG, Z.; LAI, W.; LU, Y.; HUANG, P.; MA, C.; SMITH, S. C.; YE, Z.; HU, Z.; HUANG, H. Engineering a local potassium cation concentrated microenvironment toward the ampere-level current density hydrogen evolution reaction. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 16, n. 1, p. 285–294, 2023.
- ¹⁷⁵SURENDRAN, A. K.; TRIPODI, G. L.; PLUHAŘOVÁ, E.; PEREVERZEV, A. Y.; BRUEKERS, J. P. J.; ELEMANS, J. A. A. W.; MEIJER, E. J.; ROITHOVÁ, J. Host-guest tuning of the CO₂ reduction activity of an iron porphyrin cage. **Natural Sciences**, Basel, v. 3, n. 1, p. e20220019, 2023.
- ¹⁷⁶WANG, Y.; HAN, P.; LV, X.; ZHANG, L.; ZHENG, G. Defect and interface engineering for aqueous electrocatalytic CO₂ reduction. **Joule**, Cambridge, v. 2, n. 12, p. 2551–2582, 2018.
- ¹⁷⁷ZHANG, L.; WAN, S.; DU, C.; WAN, Q.; PHAM, H.; ZHAO, J.; DING, X.; WEI, D.; ZHAO, W.; LI, J.; ZHENG, Y.; XIE, H.; ZHANG, H.; CHEN, M.; ZHANG, K. H. L.; WANG, S.; LIN, J.; HUANG, J.; LIN, S.; WANG, Y.; DATYE, A. K.; WANG, Y.; XIONG, H. Generating active metal/oxide reverse interfaces through coordinated migration of single atoms. **Nature Communications**, London, v. 15, n. 1, p. 1–13, 2024.
- ¹⁷⁸MARAEVA, E.; MAXIMOV, A.; PERMIAKOV, N.; MOSHNIKOV, V. Thermodynamic analysis and experimental study on the oxidation of PbX (X = S, Se) nanostructured layers. **Micromachines**, Basel, v. 13, n. 8, 2022.
- ¹⁷⁹DENG, Z.; JI, J.; XING, M.; ZHANG, J. The role of oxygen defects in metal oxides for CO₂ reduction. **Nanoscale Advances**, Cambridge, v. 2, n. 11, p. 4986–4995, 2020.

- ¹⁸⁰CHEN, 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. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 134, n. 4, p. 1986–1989, 2012.
- ¹⁸¹CHANDRASEKARAN, M.; RAJU, T.; KRISHNAN, V. C1 electrochemistry : electrosynthesis of oxalic acid from carbon dioxide. **Bulletin of Electrochemistry**, Karaikudi, v. 8, n. 3, p.124-125, 1992.
- ¹⁸²ENEAU-INNOCENT, B.; PASQUIER, D.; ROPITAL, F.; LÉGER, J. M.; KOKOH, K. B. Electroreduction of carbon dioxide at a lead electrode in propylene carbonate: a spectroscopic study. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 98, n. 1–2, p. 65–71, 2010.
- ¹⁸³SUN, L.; RAMESHA, G. K.; KAMAT, P. v.; BRENNECKE, J. F. Switching the reaction course of electrochemical CO₂ reduction with ionic liquids. **Langmuir**, Washington, v. 30, n. 21, p. 6302–6308, 2014.
- ¹⁸⁴SHI, J.; SHEN, F.; SHI, F.; SONG, N.; JIA, Y. J.; HU, Y. Q.; LI, Q. Y.; LIU, J. X.; CHEN, T. Y.; DAI, Y. N. Electrochemical reduction of CO₂ into CO in tetrabutylammonium perchlorate/propylene carbonate: water effects and mechanism. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 240, p. 114–121, 2017.
- ¹⁸⁵PAVLISHCHUK, V. V.; ADDISON, A. W. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 298, n. 1, p. 97–102, 2000.
- ¹⁸⁶KULYS, J.; MUNK, J. A.; BUCH-RASMUSSEN, T.; HANSEN, H. E. The preparation in situ of a silver–silver chloride reference electrode. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 6, n. 11–12, p. 945–952, 1994.

APÊNDICE A – Levantamento Bibliográfico dos Catalisadores Aplicados para CO₂RR em Eletrólito Orgânico

Tabela A. 1: Catalisadores de metálicos puros, produtos e configuração de célula para CO₂RR em eletrólito não aquoso.

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Pt	PC (traços de H ₂ O)		CO e CO ₃ ²⁻	5 mA.cm ²	Três compartimentos	*	53
Pb	0.3 M Et ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M H ₂ SO ₄ /H ₂ O	H ₂ C ₂ O ₄	2,7 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	10	26
	0.3 M Bu ₄ NBr/Ac	0.3 M Bu ₄ NBr/Ac	H ₂ C ₂ O ₄	2,0 – 3,0 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	49	
	0.3 M Et ₄ NBr ₄ /DMF	-	Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃	2,5 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	78	
	0.3 M Bu ₄ NBr/Ac	-	Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃	2,5 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	46	
Hg	DMF/H ₂ O	-	H ₂ C ₂ O ₄	-	Não definido	-	67
Pb	DMF/H ₂ O	-	H ₂ C ₂ O ₄ e C ₂ H ₄ O ₃	-	Não definido	-	
Fe (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	H ₂ C ₂ O ₄ e CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	46 (H ₂ C ₂ O ₄) 15 (CO)	88
Cr (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	H ₂ C ₂ O ₄ e CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	31 (H ₂ C ₂ O ₄) 11(CO)	
Nb (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	H ₂ C ₂ O ₄ e CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	7 (H ₂ C ₂ O ₄) 6 (CO)	

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Mo (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	H ₂ C ₂ O ₄ e CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	29 (H ₂ C ₂ O ₄) 14 (CO)	88
Ti (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	H ₂ C ₂ O ₄ e CO	2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	19 (H ₂ C ₂ O ₄) 20 (CO)	
Ni (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	45	
Pd (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	51	
Pt (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	66	
Cu (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	74	
Ag (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	77	
Au (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	83	
Cd (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	63	

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Sn (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	CO	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	81	
Pb (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	H ₂ C ₂ O ₄	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	76	
Tl (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	H ₂ C ₂ O ₄	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	70	
Hg (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	H ₂ C ₂ O ₄	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	60	
In (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	H ₂ C ₂ O ₄ (baixa produção)	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	0.19	
Zn (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	H ₂ C ₂ O ₄ (baixa produção)	*2,55 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	0.38	
Pt	0.1 M Bu ₄ NBF ₄ /AN	-	C ₂ O ₄ ²⁻	1,8 – 2,0 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	-	90
Pb	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /DMF	-	Zn ₂ C ₂ O ₄	5 - 10 mA.cm ²	Compartimento único, aprótico	80	181
Cu	Bu ₄ NBF ₄ /MeOH	-	CO e CH ₂ O ₂	1,0 – 2,5 V	Compartimento único, prótico	23 a 1 atm	71
Hg	0.2 M Bu ₄ NClO ₄ /DMF	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	C ₂ O ₄ ²⁻ e CO	1,6 mA.cm ²	Dois compartimentos	67 a 25°C	65
Pb sheet	0.1 M Et ₄ NBr ₄ / MeOH	-	C ₂ HO ₃ ⁻ e C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	1,7 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, prótico	49 (C ₂ HO ₃ ⁻) 18 (C ₂ H ₃ O ₃ ⁻)	66

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
	0.1 M Et ₄ NBr ₄ /MeOH	-	C ₂ HO ₃ ⁻ e C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	1,9 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, prático	50 (C ₂ HO ₃ ⁻) 34 (C ₂ H ₃ O ₃ ⁻)	
	0.1 M Et ₄ NBr ₄ /MeOH	-	C ₂ HO ₃ ⁻ e C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	2,0 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, prático	52 (C ₂ HO ₃ ⁻) 46 (C ₂ H ₃ O ₃ ⁻)	
	0.1 M Et ₄ NBr ₄ /MeOH	-	C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	2,3 V vs Ag/Ag ⁺	Compartimento único, prático	82	
Au (folha)	0.1 KOH/MeOH	0.1 KOH/MeOH	CO e HCOOH	*1,3 – 2,1 V vs. Ag/Ag ⁺ at -15 °C	Dois compartimentos, prático/prático	1.6 V: 22 (CO) 14 (CH ₂ O ₂)	114
						1.8 V: 31 (CO) 11 (CH ₂ O ₂)	
						2.0 V: 40 (CO) 11 (CH ₂ O ₂)	
						2.2 V: 43 (CO) 9 (CH ₂ O ₂)	
						2.4 V: 30 (CO) 14 (CH ₂ O ₂)	
Ti	0.1 M cloreto de benzalcônio/MeOH	1 M KHCO ₃ / H ₂ O	H ₂ , CH ₄ e CO	*1,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, prático/prático	114 (H ₂) 2 (CH ₄) 0.2 (CO)	115
Co	0.1 M cloreto de benzalcônio/MeOH	1 M KHCO ₃ / H ₂ O	H ₂ , CH ₄ e CO	*1,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, prático/prático	84 (H ₂) 2.3 (CH ₄) 0.2 (CO)	

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Pt	0.1 M cloreto de benzalcônio/ MeOH	1 M KHCO ₃ / H ₂ O	H ₂ e CH ₄	*1,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, prótico/prótico	94 (H ₂) 0.2 (CH ₄)	115
Ag	0.1 M cloreto de benzalcônio/ MeOH	1 M KHCO ₃ / H ₂ O	H ₂ , CH ₄ e CO	*1,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, prótico/prótico	41 (H ₂) 0.8 (CH ₄) 71 (CO)	
Au	0.1 M cloreto de benzalcônio/ MeOH	1 M KHCO ₃ / H ₂ O	H ₂ , CH ₄ e CO	*1,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, prótico/prótico	10 (H ₂) 1.2 (CH ₄) 63 (CO)	
Zn	0.1 M cloreto de benzalcônio/ MeOH	1 M KHCO ₃ / H ₂ O	H ₂ , CH ₄ e CO	*1,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, prótico/prótico	21 (H ₂) 0.6 (CH ₄) 64 (CO)	
Sn	0.1 M cloreto de benzalcônio/ MeOH	1 M KHCO ₃ / H ₂ O	H ₂ , CH ₄ e CO	*1,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, prótico/prótico	4.4 (H ₂) 1.8 (CH ₄) 28 (CO)	
Fe	0.1 M cloreto de benzalcônio/ MeOH	1 M KHCO ₃ / H ₂ O	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ and CO	*1,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, prótico/prótico	86 (H ₂) 1.3 (CH ₄) 0.2 (CO) 0.2 (C ₂ H ₄)	
Ni	0.1 M cloreto de benzalcônio/ MeOH	1 M KHCO ₃ / H ₂ O	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ e CO	*1,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, prótico/prótico	95 (H ₂) 2.7 (CH ₄) 0.3 (CO) 0.5 (C ₂ H ₄) 0.3 (C ₂ H ₆)	
Cu	0.1 M cloreto de benzalcônio/ MeOH	1 M KHCO ₃ / H ₂ O	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ e CO	*1,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, prótico/prótico	54 (H ₂) 1.4 (CH ₄) 16 (CO) 3.5 (C ₂ H ₄)	

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Pt (100)	Bu ₄ NClO ₄ /AN	Bu ₄ NClO ₄ /AN	C ₂ O ₄ ²⁻ e HCOO ⁻	3,1 V vs. Ag/Ag ⁺	Três compartimentos	73 (C ₂ O ₄ ²⁻) 19 (HCOO ⁻)	91
Pt (111)	Bu ₄ NClO ₄ /AN	Bu ₄ NClO ₄ /AN	C ₂ O ₄ ²⁻ e HCOO ⁻	3,1 V vs. Ag/Ag ⁺	Três compartimentos	57 (C ₂ O ₄ ²⁻) 8.8 (HCOO ⁻)	
Pt (110)	Bu ₄ NClO ₄ /AN	Bu ₄ NClO ₄ /AN	C ₂ O ₄ ²⁻ e HCOO ⁻	3,1 V vs. Ag/Ag ⁺	Três compartimentos	74 (C ₂ O ₄ ²⁻) 13 (HCOO ⁻)	
Pt (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /AN	-	H ₂ C ₂ O ₄ e CH ₂ O ₂	5 mA.cm ²	Compartimento único, aprótico	71.1 (H ₂ C ₂ O ₄) 11.2 (CH ₂ O ₂)	92
Pb (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /AN	-	H ₂ C ₂ O ₄ , CH ₂ O ₂ , e CO	5 mA.cm ²	Compartimento único, aprótico	72.9 (H ₂ C ₂ O ₄) 19.6 (CH ₂ O ₂) 8 (CO)	
Au (placa)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /AN	-	CH ₂ O ₂ e CO	2,28 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	23.3 (CH ₂ O ₂) 80.2 (CO)	
Pb	0.2 M Bu ₄ NClO ₄ /PC	-	C ₂ O ₄ ²⁻	2,3 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	*	182
Pb	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /AN	-	Zn ₂ C ₂ O ₄	2,2; 2,4; 2.6; 2,8 V vs. Ag	Compartimento único, aprótico	2.2 V: 64 2.4 V: 81 2.6 V: 92 2.8 V: 84	47
Pb (folha)	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /AN	0.1 M Bu ₄ NClO ₄ /AN	C ₂ O ₄ ²⁻	*2,40 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	73	183
	0.1 M [emim][Tf ₂ N] /AN	0.1 M [emim][Tf ₂ N] /AN	CO	*2,25 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/aprótico	45	

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Cu (disco)	0.1 M Bu ₄ NBF ₄ /AN	-	CO e CO ₃ ²⁻	2,4 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	-	56
	0.1 M Bu ₄ NOTf/AN	-	CO e CO ₃ ²⁻	2,4 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	-	
	0.1 M NaOTf /AN	-	CO e CO ₃ ²⁻	2,4 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	-	
Au (folha)	0.1 M Bu ₄ NCIO ₄ /PC	0.1 M H ₂ SO ₄	CO	2,5 V vs. RHE	Dois compartimentos, aprótico/prótico	90	184
Pb (folha)	0.9 M [TEA][4-MF-PhO]/AN	0.1 M H ₂ SO ₄	H ₂ C ₂ O ₄	2,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	86	116
	0.1 M Bu ₄ NBF ₄ /AN	0.1 M H ₂ SO ₄	CH ₂ O ₂ e H ₂ C ₂ O ₄	2,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	67 (CH ₂ O ₂) 20 (H ₂ C ₂ O ₄)	
Pb (folha)	0.1 M Bu ₄ NPF ₆ /AN	0.1 M H ₂ SO ₄	CO, CH ₂ O ₂ , e H ₂ C ₂ O ₄	2,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	21 (CO) 66 (CH ₂ O ₂) 11 (H ₂ C ₂ O ₄)	116
	0.1 M [BMIM][BF ₄]/AN	0.1 M H ₂ SO ₄	CO e CH ₂ O ₂	2,6 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	17 (CO) 80 (CH ₂ O ₂)	
Pb (haste)	0.1 M Bu ₄ NBF ₄ /AN	-	Zn ₂ C ₂ O ₄ e CO	4 mA.cm ²	Compartimento único, aprótico	80 (Zn ₂ C ₂ O ₄) 12 (CO)	30

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Pb (placa)	0.25 M Bu ₄ NBF ₄ /AN	0.25 M Bu ₄ NBF ₄ /AN	Zn ₂ C ₂ O ₄ e CO	10-40 mA.cm ²	Célula em fluxo	10 mA.cm ² : 55 (Zn ₂ C ₂ O ₄)	
						20 mA.cm ² : 40 (Zn ₂ C ₂ O ₄) 30 mA.cm ² : 50 (Zn ₂ C ₂ O ₄) 40 mA.cm ² : 45 (Zn ₂ C ₂ O ₄)	
Pb (pó)	0.25 M Bu ₄ NBF ₄ /AN	0.25 M Bu ₄ NBF ₄ /AN	C ₂ O ₄ ⁻ e CO	20-80 mA.cm ²	Célula em fluxo – GDE	20 mA.cm ² : 19 (C ₂ O ₄ ⁻) 40 mA.cm ² : 44 (C ₂ O ₄ ⁻) 60 mA.cm ² : 50 (C ₂ O ₄ ⁻) 80 mA.cm ² : 53 (C ₂ O ₄ ⁻)	

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Cu (disco)	0.5 M Bu ₄ NClO ₄ /DME	0.5 M H ₂ O + 0.5 M Bu ₄ NClO ₄ /DMF	CO e CH ₂ O ₂	*1,9 – 2,7 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	1,9 V: 49 (CH ₂ O ₂) 27 (CO) 2,1 V: 29 (CH ₂ O ₂) 66 (CO) 2,3 V: 8 (CH ₂ O ₂) 90 (CO) 2,5 V: 96 (CO) 2,7 V: 6 (CH ₂ O ₂) 92 (CO)	93
	0.5 M Bu ₄ NBF ₄ /DME	0.5 M H ₂ O + 0.5 M Bu ₄ NClO ₄ /DMF	CO e CH ₂ O ₂	*1,9 – 2,7 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	1,9 V: 38 (CH ₂ O ₂) 31 (CO) 2,1 V: 26 (CH ₂ O ₂) 50 (CO) 2,3 V: 92 (CO) 2,5 V: 98 (CO) 2,7 V: 16 (CH ₂ O ₂) 82 (CO)	

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Cu (disco)	0.5 M $\text{Bu}_4\text{NNO}_3/\text{DME}$	0.5 M $\text{H}_2\text{O} + 0.5$ M $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{DMF}$	CO e CH_2O_2	*1,9 – 2,7 V vs. Ag/Ag^+	Dois compartimentos, aprótico/prótico	1,9 V: 27 (CH_2O_2) 21 (CO) 2,1 V: 10 (CH_2O_2) 43 (CO) 2,3 V: 3 (CH_2O_2) 82 (CO) 2,5 V: 92 (CO) 2,7 V: 19 (CH_2O_2) 77 (CO)	93
	0.5 M $\text{Bu}_4\text{NOTf}/\text{DME}$	0.5 M $\text{H}_2\text{O} + 0.5$ M $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{DMF}$	CO e CH_2O_2	*1,9 – 2,7 V vs. Ag/Ag^+	Dois compartimentos, aprótico/prótico	1,9 V: 16 (CH_2O_2) 33 (CO) 2,1 V: 99 (CO) 2,3 V: 99 (CO) 2,5 V: 99 (CO) 2,7 V: 8 (CH_2O_2) 90 (CO)	

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Cu (disco)	0.5 M Bu ₄ N ⁺ TFSI ⁻ /DME	0.5 M H ₂ O + 0.5 M Bu ₄ N ⁺ ClO ₄ ⁻ /DMF	CO e CH ₂ O ₂	*1,9 – 2,7 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	1,9 V: 22 (CH ₂ O ₂) 42 (CO)	93
						2,1 V: 22 (CH ₂ O ₂) 70 (CO) 2,3 V: 94 (CO) 2,6 V: 95 (CO) 2,7 V: 7 (CH ₂ O ₂) 90 (CO)	
Pb (fio)	0.7 M Et ₄ N ⁺ Cl ⁻ /PC	0.5 M H ₂ SO ₄	H ₂ C ₂ O ₄ , C ₂ H ₄ O ₃ , e CH ₂ O ₂	*2,25 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	71 (H ₂ C ₂ O ₄) 3 (C ₂ H ₄ O ₃) 7 (CH ₂ O ₂)	55
	0.1 M Et ₄ N ⁺ Cl ⁻ /AN	0.5 M H ₂ SO ₄	H ₂ C ₂ O ₄ e CH ₂ O ₂	*2,25 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	6 (H ₂ C ₂ O ₄) 82 (CH ₂ O ₂)	
	0.1 M Et ₄ N ⁺ Cl ⁻ /AN	0.1 M Et ₄ N ⁺ Cl ⁻ /AN	H ₂ C ₂ O ₄	*2,25 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	82	
	0.1 M Bu ₄ N ⁺ ClO ₄ ⁻ /PC	0.5 M H ₂ SO ₄	H ₂ C ₂ O ₄ e CH ₂ O ₂	*2,35 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	39 (H ₂ C ₂ O ₄) 38 (CH ₂ O ₂)	

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Pb (placa)	0.7 M Et ₄ NCI/PC	0.5 M H ₂ SO ₄	H ₂ C ₂ O ₄ , C ₂ H ₂ O ₃ , C ₂ H ₄ O ₃ e CH ₂ O ₂	*2,0; 2,15; 2,45 V vs. Ag/Ag ⁺	Célula em fluxo	2,0 V: 75 (H ₂ C ₂ O ₄) 20 (CH ₂ O ₂)	55
						2,15 V: 55 (H ₂ C ₂ O ₄) 8 (C ₂ H ₂ O ₃) 7 (C ₂ H ₄ O ₃) 21 (CH ₂ O ₂)	
						2,45 V: 43 (H ₂ C ₂ O ₄) 8 (C ₂ H ₄ O ₃) 32 (CH ₂ O ₂)	

[emim][Tf₂N]: 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida; [TEA][4-MF-PhO]: 4-(metoxycarbonil) fenol tetraetilamônio; Ac: acetona; AN: acetonitrila; BMIM: 1-butil-3-metilimidazólio; Bu₄N: tetrabutilamônio; DCM: diclorometano; DME: 1,2 dimetoxietano; DMF: dimetilformamida; Et₄N: tetraetilamônio; MeOH: metanol; OTf: triflato; PC: carbonato de propileno; PC: carbonato de propileno; TFSI: bistriflimida;

*Valores de potencial convertidos com os valores apresentados na **Tabela B.1.**

Fonte: Elaboração própria.

Tabela A. 2: Catalisadores de aço inoxidável, produtos e configuração de células para CO₂RR em eletrólito não aquoso.

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
Cr-Ni-Mo (18% Cr –	AN, PC (dry), PC (traços de H ₂ O)	H ₂ SO ₄	CH ₂ O ₂ , H ₂ C ₂ O ₄ , C ₂ H ₂ O ₃ , e C ₂ H ₄ O ₃	5 mA.cm ²	Três compartimentos	PC (dry): 61 (H ₂ C ₂ O ₄)	53

Eletrodo	Católito	Anólito	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	EF (%)	Ref.
10% Ni – 2% Mo)						PC (traços de H ₂ O): 35 (H ₂ C ₂ O ₄)	
Aço de alta liga (18% Cr – 8% Ni)	0.3 M Bu ₄ NClO ₄ /DM F	1 M NaCl/H ₂ O	H ₂ C ₂ O ₄	2,7 V vs. Ag/Ag ⁺	Dois compartimentos, aprótico/prótico	32	26
	0.3 M Bu ₄ NClO ₄ /DM F	-	Zn ₂ C ₂ O ₄	2,5 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	72	
	0.2 M Bu ₄ NBr ₄ /AN	-	Zn ₂ C ₂ O ₄	2,5 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	87	
	0.2 M Et ₄ NBr ₄ /PC	-	Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃	3-4 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	68	
	0.2 M Et ₄ NBr ₄ /DMF	-	Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃	3-4 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	81	
Aço 304L	0.2 M Bu ₄ NClO ₄ /AN	-	Zn ₂ C ₂ O ₄	5, 10, 15, e 30 mA.cm ²	Compartimento único, aprótico	10 mA.cm ² : 46 15 mA.cm ² : 51 30 mA.cm ² : 81	51

PC: carbonato de propileno; DMF: dimetilformamida; AN: acetonitrila; Bu₄N: tetrabutilamônio; Et₄N: tetraetilamônio.

Fonte: Elaboração própria

Tabela A. 3: Catalisadores baseados em metais, método de síntese e produtos para CO₂RR em eletrólito não aquoso.

Eletrodo	Católito	Método de síntese	Principais produtos	Potencial Catódico ou j aplicado	Tipo de célula	Ref.
Cu₃(BTC)₂ (MOF)	0.01 M Bu ₄ NBF ₄ /DMF	Eletrossíntese	H ₂ C ₂ O ₄	2,5 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	68
MoO₂/Pb	0.1 M Bu ₄ NPF ₆ /AN	Comercial	H ₂ C ₂ O ₄ , CH ₂ O ₂ , e CO	*2,36 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	61
TiO₂	0.1 M Bu ₄ NCIO ₄ /AN	Comercial	CO e C ₂ O ₄ ²⁻	1,8 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	111
Pb_mSn_nO_x/C	0.2 M Bu ₄ NCIO ₄ /AN	One-pot	C ₂ O ₄ ²⁻	1,7 – 2,5 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	95
PbO/C	0.2 M Bu ₄ NCIO ₄ /AN	Impregnação	C ₂ O ₄ ²⁻ e CO	1,7 – 2,5 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	
SnO/C	0.2 M Bu ₄ NCIO ₄ /AN	Refluxo em NaOH	CO	1,7 – 2,5 V vs. Ag/Ag ⁺	Compartimento único, aprótico	

DMF: dimetilformamida; AN: acetonitrila; Bu₄N: tetrabutilamônio; BTC: ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico.

*Valores de potencial convertidos com os valores apresentados na **Tabela B.1**.

Fonte: Elaboração própria

APÊNDICE B – Material Suplementar

Tabela B. 1: Potenciais estimados para a conversão de diferentes eletrodos de referência e normalização vs. Ag/Ag⁺.

Conversão	E vs. Ag/Ag ⁺ (mV) (0,01 AgNO ₃)
↓ de \ para →	
E vs. SCE	+298
E vs. Ag/AgCl (3 M)	+266 ^a
E vs. Ag/AgCl (sat.)	+253 ^a
E vs. Fc/Fc ⁺	+87
E vs. SHE	-542

^aEstimado pelos valores reportados por Pavlishchuk, V. e Addison, W. (1999)¹⁸⁵ e Kulys, J. et al. (1994)¹⁸⁶.

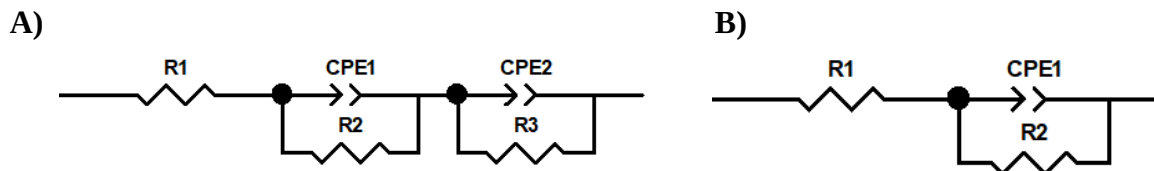
Fonte: Elaboração própria

Tabela B. 2: Valores simulados de resistência obtidos por EIE antes e após o processo de limpeza por voltametria cíclica para cada anólito.

Anólito	R1 (Ω cm²)	R2 (Ω cm²)	R3 (Ω cm²)	CPE1		CPE2	
				CPE (T)	CPE (P)	CPE (T)	CPE (P)
Antes da Limpeza por Voltametria Cíclica							
H2SO4	5,42	208	-	7,38x10 ⁻⁵	0,90	-	-
KHCO3	3,59	7,88	182,2	0,02	0,37	1,37 x10 ⁻⁶	0,878
KOH	5,04	87,43	-	1,14 x10 ⁻⁴	0,86	-	-
Após a Limpeza por Voltametria Cíclica							
H2SO4	4,15	78,70	245,60	3,7x10 ⁻⁴	0,76	7,48x10 ⁻⁵	0,97
KHCO3	3,99	14,77	221,3	0,003	0,55	7,38x10 ⁻⁵	0,92
KOH	5,75	58,66	-	1,08 x10 ⁻⁴	0,86	-	-

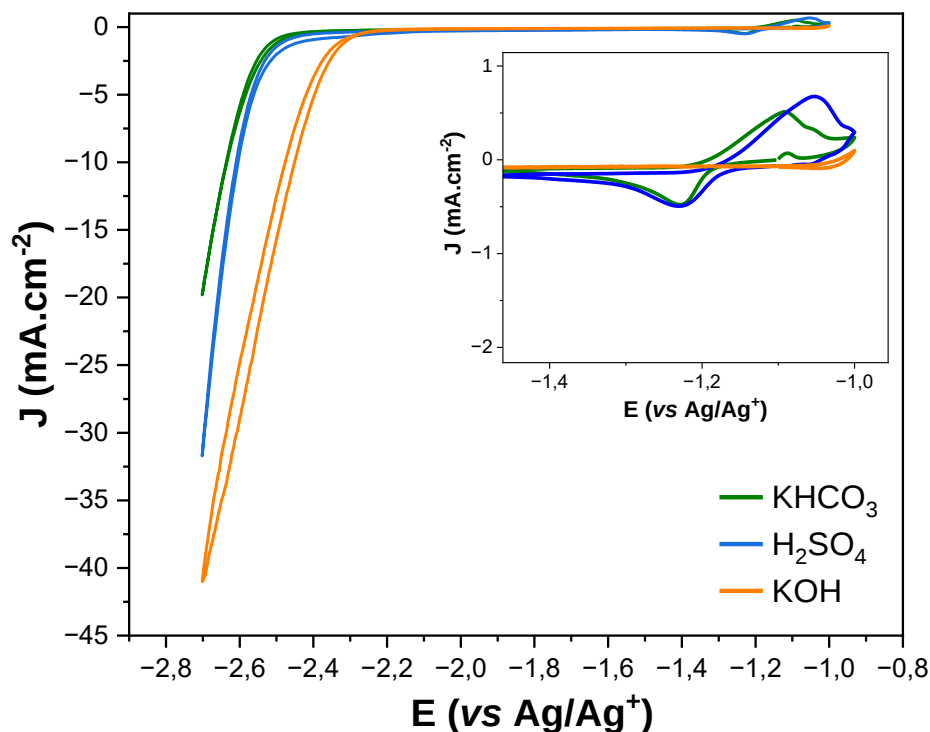
Fonte: Elaboração própria.

Figura B. 1: a) Circuito equivalente utilizado para modelar o eletrodo de placa de chumbo em acetonitrila saturada com CO_2 (0,1 M TBAPF_6) com anólito KHCO_3 antes e após o processo de limpeza cíclica e H_2SO_4 após o processo de limpeza. b) Circuito equivalente para a placa de chumbo com os anólitos H_2SO_4 e KOH antes e após o processo de limpeza por voltametria cíclica.



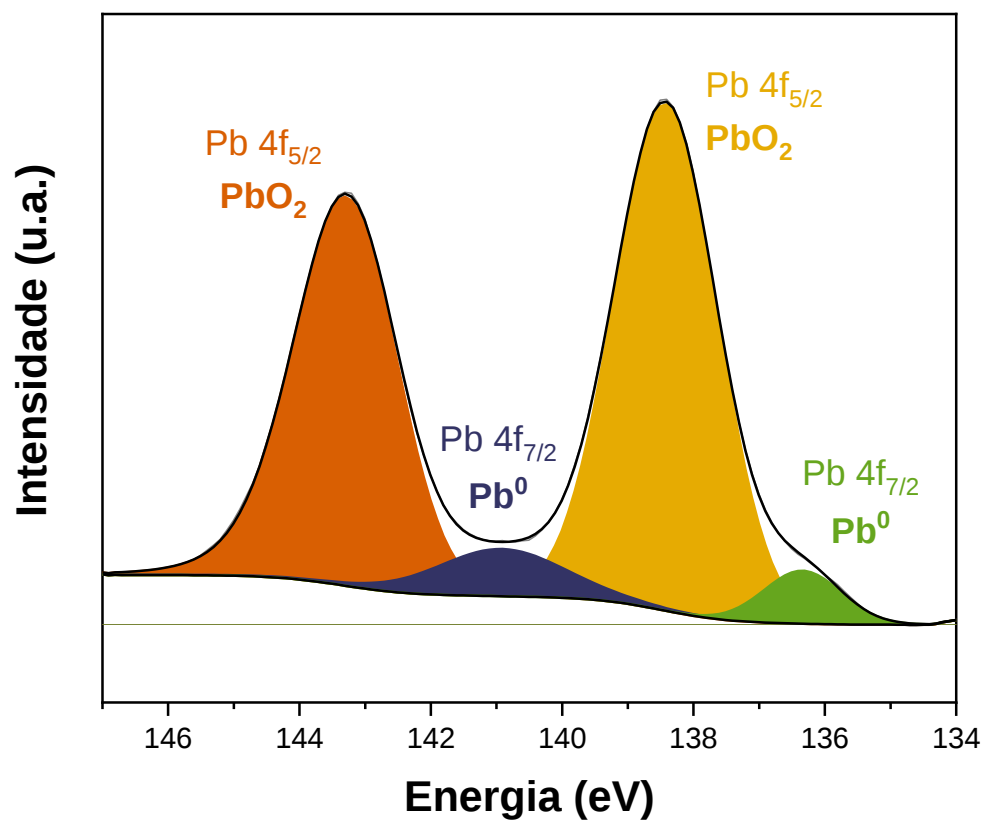
Fonte: Autoria própria.

Figura B. 2: Voltamogramas cíclico para eletrodo de chumbo em acetonitrila seco 0,1 M TBAPF_6 saturado com CO_2 usando H_2SO_4 , KHCO_3 e KOH como anólito a 20 mV s^{-1} .



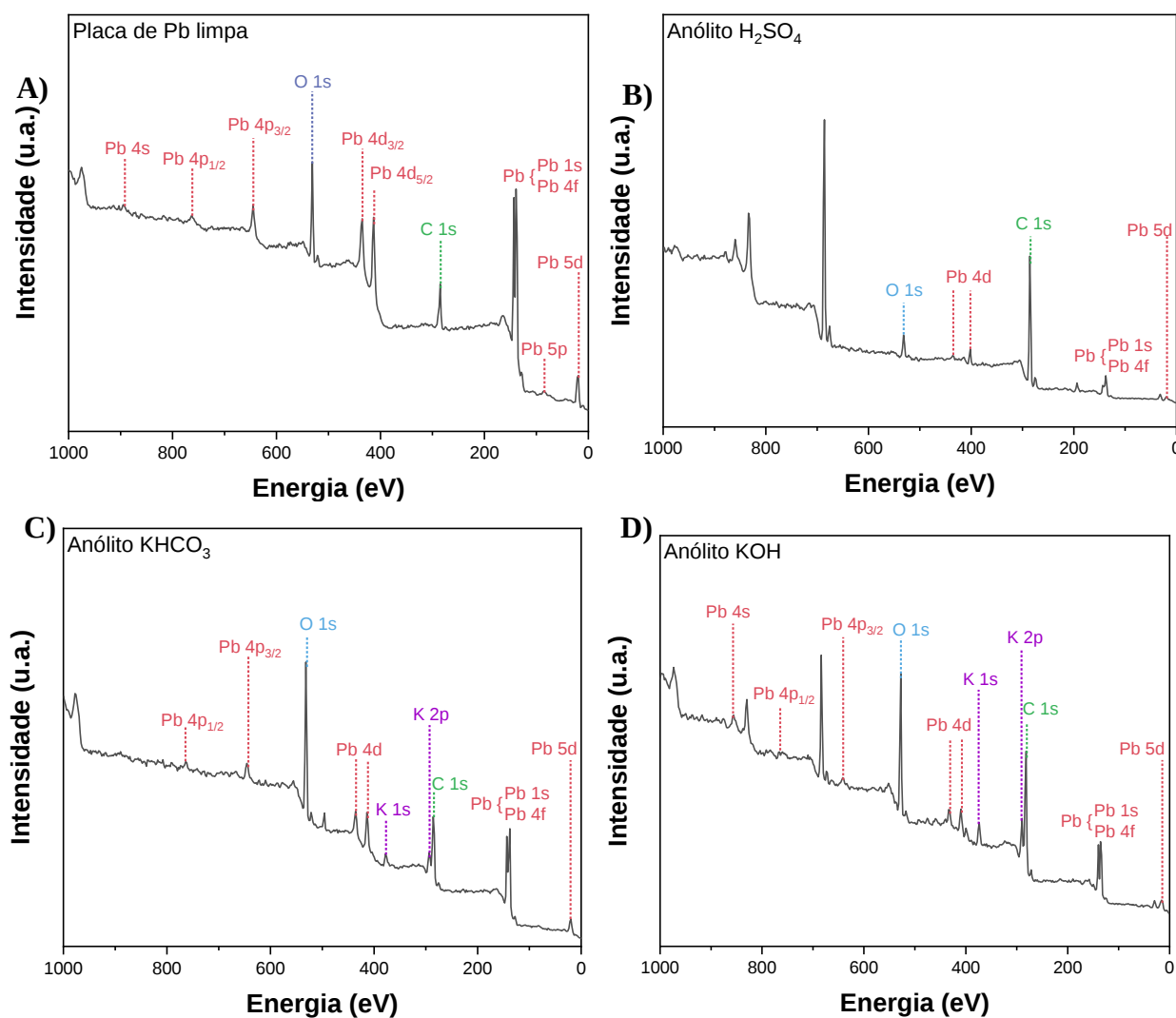
Fonte: Autoria própria.

Figura B. 3: Espectro de XPS do Pb 4f registrado para a placa de Pb pós limpeza.



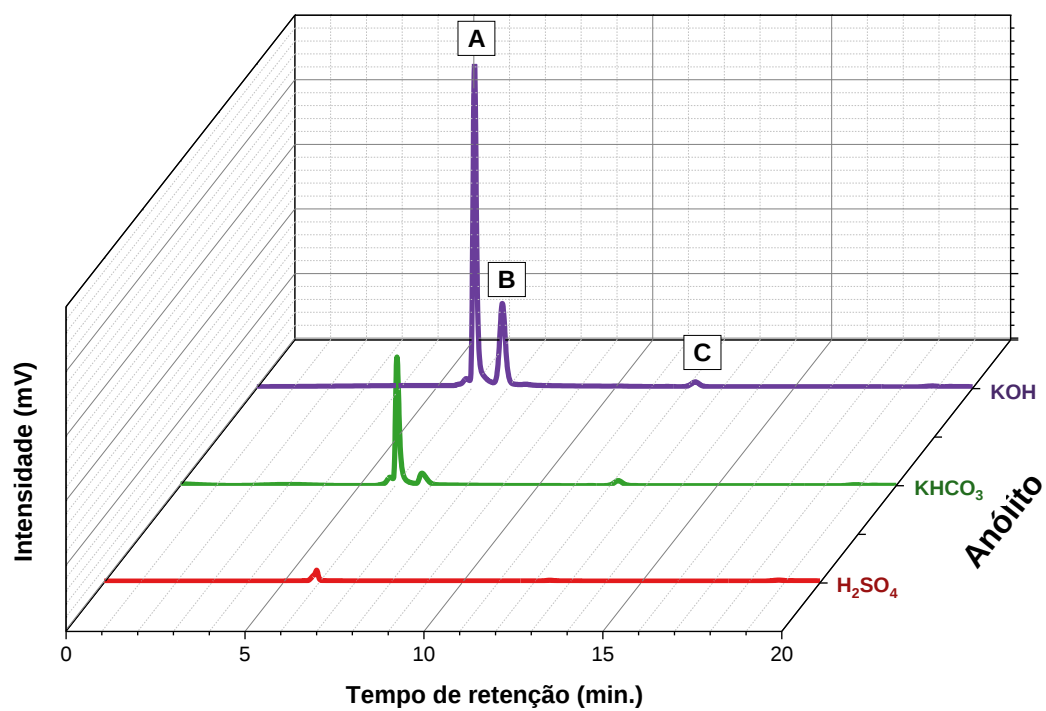
Fonte: Autoria própria.

Figura B. 4: Espectro de XPS exploratório (survey) para a **a)** placa de Pb após a limpeza e após as reações usando diferentes ânólitos: b) H_2SO_4 , c) KHCO_3 , d) KOH .



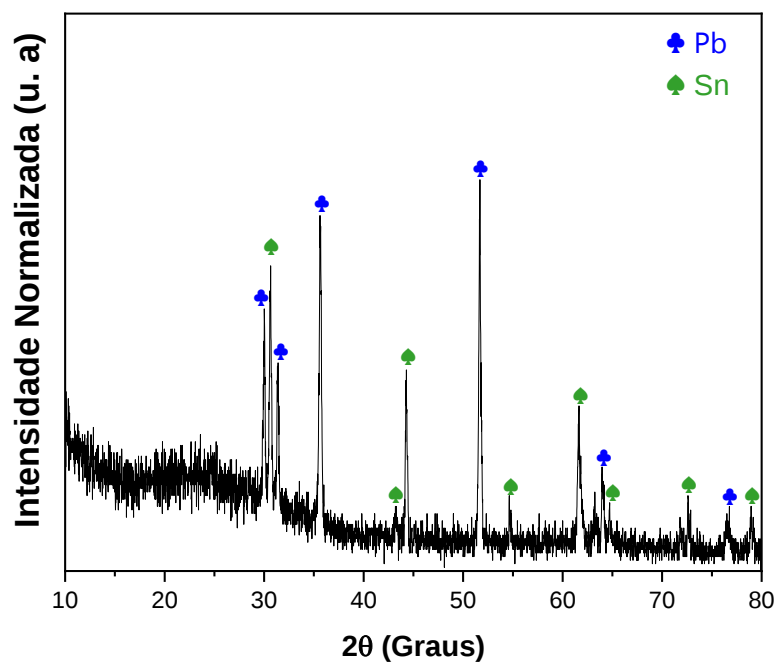
Fonte: Autoria própria.

Figura B. 5: Cromatograma da amostra de eletrólise usando cada anólito (H_2SO_4 , KHCO_3 e KOH). A: Ácido Oxálico; B: Ácido Tartárico; C: Ácido Fórmico.



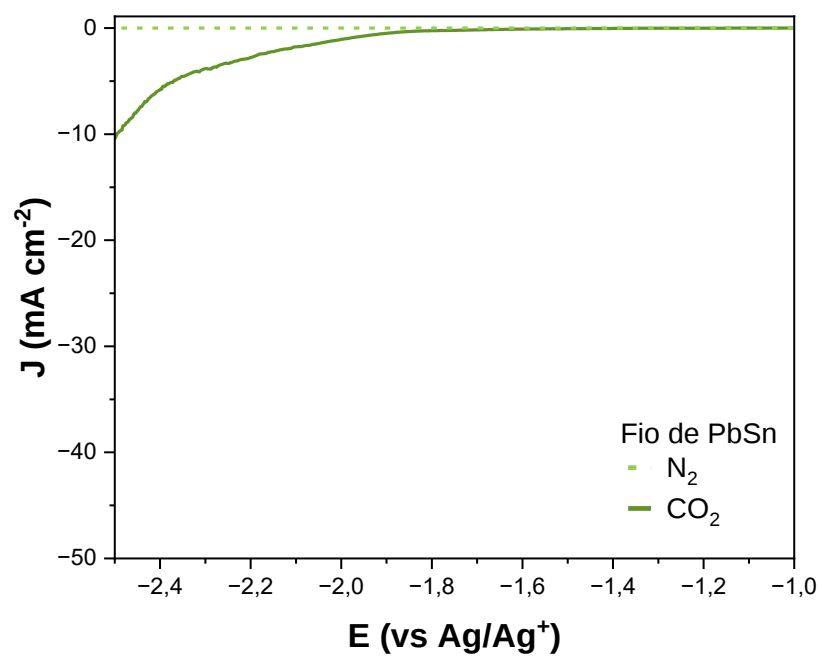
Fonte: Autoria própria.

Figura B. 6: Padrões de difração de raios X do fio comercial da liga Pb-Sn.



Fonte: Autoria própria.

Figura B. 7: Curvas de polarização da CO₂RR para o fio da liga Pb-Sn na presença e ausência de CO₂.



Fonte: Autoria própria.