



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

**INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS**

Cleiton Policarpo Martins Da Silva

**Desenvolvimento de eletrodos de difusão gasosa baseado em
nanofolhas de SnO₂ com desempenho melhorado na redução de CO₂
em HCOOH**

UBERLÂNDIA – MG
2024

CLEITON POLICARPO MARTINS DA SILVA

Desenvolvimento de eletrodos de difusão gasosa baseado em nanofolhas de SnO₂ com desempenho melhorado na redução de CO₂ em HCOOH

Trabalho de Dissertação apresentado à Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Biocombustíveis.

Orientador: Osmando Ferreira Lopes

UBERLÂNDIA – MG
2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586
2024

Silva, Cleiton Policarpo Martins da, 2000-
Desenvolvimento de eletrodos de difusão gasosa baseado
em nanofolhas de SnO₂ com desempenho melhorado na
redução de CO₂ em HCOOH [recurso eletrônico] / Cleiton
Policarpo Martins da Silva. - 2024.

Orientador: Osmando Ferreira Lopes.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.502>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Biocombustível. I. Lopes, Osmando Ferreira, 1989-,
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-
graduação em Biocombustíveis. III. Título.

CDU: 662.756

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 052, PPBGBIOCOM				
Data:	29 de julho de 2024	Hora de início:	13:00	Hora de encerramento:	16:15
Matrícula do Discente:	12222PGB002				
Nome do Discente:	Cleiton Policarpo Martins da Silva				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de eletrodos de difusão gasosa baseado em nanofolhas de SnO ₂ com desempenho melhorado na redução de CO ₂ em HCOOH				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Produtos e coprodutos				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de Metalenos (Sn, Sb, Bi) e Dispositivos Eletroquímicos para Aplicação na Redução de CO ₂ em fase gasosa				

Reuniu-se no Auditório Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, andar superior do Bloco 5I, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta pelos Doutores: Jéssica Ariane de Oliveira, da EMBRAPA Instrumentação; Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, da Universidade Federal de Uberlândia; e Osmando Ferreira Lopes, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Osmando Ferreira Lopes, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Osmando Ferreira Lopes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/07/2024, às 19:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/07/2024, às 21:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jéssica Ariane de Oliveira, Usuário Externo**, em 30/07/2024, às 09:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5563620** e o código CRC **EA1B095B**.

AGRADECIMENTOS

Ao meu falecido pai Antonio Policarpo que sempre se orgulhou dos meus sonhos na pesquisa e sempre proveio o melhor para minha vida e educação, a minha mãe Iolanda Martins pelo amor, apoio em minhas decisões e sacrificio durante todas as fases da minha vida.

A minha irmã Olinda Policarpo pelo carinho e companhia que sempre me proporcionou conforto, confiança e força.

A todos os familiares, tios(as) e primos(as) por sempre acreditarem em mim.

Ao meu exímio orientador Prof. Dr. Osmando Lopes pelo trabalho, dedicação, paciência e confiança em mim concedidas e se tornar para mim um exemplo de pesquisador.

Aos meus amigos de longa data Fernanda Gabriela, Jéssica Aparecida, Maykon Douglas e Wemilly Alexandrino, pela diversão e risadas que me proporcionaram.

Aos meus amigos Amanda Nascimento, Marcos Eduardo, Ana Paula, Érica Rost e Lucas Gabriel por terem tornado essa etapa mais leve e divertida.

Aos professores Rodrigo Munoz, Ricardo Brocenschi e Jéssica Ariane Oliveira pelas contribuições dadas ao meu trabalho.

A meus amigos e colegas Rafael Souza pelas análises de RMN e Ana Gabriela pelas análises de HPLC.

A todos meus amigos e colegas do laboratório do LAFOT-CM pela ajuda, dicas e contribuições dadas durante o dia a dia do trabalho.

Ao laboratório LAFOT-CM pelas parcerias e recursos disponibilizados.

Ao Instituto de Química, ao GMIT, ao Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis e à Universidade Federal de Uberlândia. Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, processos: APQ-00282-21 e RED-00175-22) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processos: 406026/2023-8 e 405819/2022-6) pelo financiamento do recursos. A Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia por fornecer o(s) equipamento(s) e suporte técnico para a realização dos experimentos.

Ao Prof. Sanjay Mathur e ao aluno de doutorado David Patrun da University of Cologne pela realização dos experimentos de XPS. Ao projeto P6 do programa CAPES/PrInt UFU pela possibilidade da realização de missão científica que possibilitou a realização destas análises.

RESUMO

A concentração de poluentes gasosos como CO₂ tem aumentado significativamente devido a atividades antropogênicas. É urgente desenvolver formas eficazes, como a rota eletroquímica, para mitigar danos ambientais causados pelo descarte inadequado desse poluente. No entanto, desafios persistem, como a baixa atividade, seletividade e estabilidade dos eletrocatalisadores, além da baixa solubilidade do CO₂ em água, resultando em densidades de corrente abaixo de -30 mA.cm⁻². Neste sentido, a utilização de eletrodos de difusão gasosa em uma célula eletroquímica em fluxo exclui a necessidade de solubilizar o CO₂ em um eletrólito aquoso e pode alcançar densidades de corrente superiores a -200 mA.cm⁻². Portanto, o presente trabalho investigou o efeito das diferentes rotas de síntese do SnO₂ nas suas propriedades físico-químicas (estrutura, morfologia e estado de oxidação) e na sua atividade eletroquímica na redução de CO₂ a HCOOH. Os materiais foram sintetizados por uma rota hidrotérmica em diferentes pHs e os eletrodos de difusão gasosa foram preparados por *spray-coating*. As técnicas de caracterização demonstraram que as amostras SnO₂-NS e SnO₂-NP apresentaram estrutura cristalina tetragonal na fase rutilo do SnO₂, onde a amostra sintetizada em pH alcalino apresentou maior grau de cristalinidade e morfologia de nanofolhas (SnO₂-NS), enquanto a amostra sintetizada em pH neutro apresentou a morfologia de nanoesferas (SnO₂-NP). As amostras foram submetidas em testes preliminares de fotocatalise na região do ultravioleta para avaliar sua atividade, uma vez que as reações de redução de CO₂ são mais complexas. Os materiais sintetizados mostraram um excelente desempenho na redução de CO₂ a HCOOH utilizando uma célula eletroquímica em fluxo, a amostra SnO₂-NS apresentou uma eficiência faradaica (~90%) superior a amostra SnO₂-NP. A amostra SnO₂-NS quando aplicada em condições otimizadas apresentou uma eficiência faradaica de 98% com densidade de corrente superior a -220 mA cm⁻². O desempenho catalítico melhorado da amostra SnO₂-NS provavelmente está relacionado a sua morfologia bidimensional e a presença do estanho em dois estados de oxidação, Sn²⁺ e Sn⁴⁺, que resultou na diminuição do valor da resistência a transferência de carga do eletrodo. Desta forma, pode ser observado que a morfologia do SnO₂ afeta o seu desempenho na redução eletroquímica de CO₂, sendo o SnO₂ com morfologia de nanofolhas a amostra com melhor performance para essa aplicação.

Palavras-chave: Eletrocatalise; Óxido de estanho; Ácido fórmico; Conversão de CO₂; Célula eletroquímica em fluxo.

ABSTRACT

The concentration of gaseous pollutants like CO₂ has significantly increased due to anthropogenic activities. It is urgent to develop effective methods, such as the electrochemical route, to mitigate environmental damage caused by the inadequate disposal of CO₂. However, challenges persist, such as the low activity, selectivity, and stability of electrocatalysts, as well as the low solubility of CO₂ in water, resulting in current densities below $-30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. In this regard, the use of gas diffusion electrodes in a flow electrochemical cell eliminates the need to dissolve CO₂ in an aqueous electrolyte and enables achieving current densities above $-200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Therefore, the present study investigated the effect of different synthesis routes of SnO₂ on its physicochemical properties (structure, morphology, and oxidation state) and their electrochemical activity in the reduction of CO₂ to HCOOH. The materials were synthesized by hydrothermal method at different pHs, and the gas diffusion electrodes were prepared by spray-coating. Characterization techniques demonstrated that the SnO₂-NS and SnO₂-NP samples presented a tetragonal crystalline structure in the rutile phase of SnO₂, where the sample synthesized at alkaline pH showed a higher degree of crystallinity and nanosheet morphology (SnO₂-NS), while the sample synthesized at neutral pH showed a nanosphere morphology (SnO₂-NP). The samples were subjected to preliminary photocatalysis tests in the ultraviolet region to evaluate their activity, as CO₂ reduction reactions are more complex. The synthesized materials showed excellent performance in the reduction of CO₂ to HCOOH using a flow electrochemical cell, with the SnO₂-NS sample presenting a faradaic efficiency ($\sim 90\%$) superior to the SnO₂-NP sample. The SnO₂-NS sample, when applied under optimized conditions, presented a faradaic efficiency of 98% with a current density greater than $-220 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The improved catalytic performance of the SnO₂-NS sample is likely related to its two-dimensional morphology and the presence of tin in two oxidation states, Sn²⁺ and Sn⁴⁺, which resulted in a decrease in the charge transfer resistance of the electrode. Thus, it can be observed that the morphology of SnO₂ affects its performance in the electrochemical reduction of CO₂, with the SnO₂ nanosheet morphology being the sample with the best performance for this application.

Keywords: Electrocatalysis; Tin oxide; Formic acid; CO₂ conversion; Flow electrochemical cell.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Reações eletroquímicas envolvidas na redução aquosa de CO ₂ e redução de prótons com seus correspondentes potenciais de redução E° (V vs EPH em pH 7,0). ...	22
Tabela 2 Tamanho de cristalito para as amostras SnO ₂ -NS e SnO ₂ -NP em nm	43
Tabela 3 Dados de fisorção de nitrogênio para as amostras SnO ₂ -NS e SnO ₂ -NP.....	47
Tabela 4 Constantes cinéticas da reação de fotodegradação dos corantes Rodamina B (k _{RodB}) e Azul de Metileno (k _{AzulM}) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (R ²) para as amostras de SnO ₂	52
Tabela 5 Resistências da solução (Rs), resistência a transferência de carga e capacitâncias do SnO ₂	56
Tabela 6 Materiais baseados em Sn com o melhor desempenho em termos de eficiência faradaica e densidade de corrente.	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 As atividades humanas são responsáveis pelo aquecimento global a) Aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE) b) Concentrações aumentadas de GEE na atmosfera c) Mudanças na temperatura da superfície global d) Os humanos são responsáveis.....	16
Figura 2 Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.....	19
Figura 3 Célula eletroquímica convencional (tipo H).....	21
Figura 4 Esquema da utilização de CO ₂ de fontes industriais em eletrolisadores alimentados por fontes de energia renovável para formação de combustíveis e produtos químicos que podem fechar o ciclo do carbono.	23
Figura 5 Redução eletroquímica de CO ₂ com metais de transição e sua seletividade....	24
Figura 6 Configuração de uma célula H aplicada a reação de redução de CO ₂	31
Figura 7 – Representação de uma célula em fluxo de três compartimentos com eletrodo de difusão gasosa. Os principais componentes da célula são rotulados como (1) cátodo – eletrodo de difusão gasosa, (2) ânodo, (3) membrana de troca iônica que pode ser uma membrana de troca catiônica, membrana de troca aniônica ou uma membrana bipolar, (4) anólito, e (5) católito.	33
Figura 8 - Eletrolisador de fase gasosa composta por conjunto membrana-eletrodo (MEA), ou célula de <i>zero-gap</i>	35
Figura 9 Padrão de DRX das amostras SnO ₂ -NS e SnO ₂ -NP	44
Figura 10 Espectro Infravermelho das amostras SnO ₂ -NS e SnO ₂ -NP	45
Figura 11 Imagem de Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) a) Amostra SnO ₂ -NP b) Amostra SnO ₂ -NS	46
Figura 12 Imagem de Microscopia eletrônica de Transmissão de alta-resolução (HRTEM) a) Amostra SnO ₂ -NP b) Amostra SnO ₂ -NS.....	46
Figura 13 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a) Amostra SnO ₂ -NP b) Amostra SnO ₂ -NS.....	47
Figura 14 Espectro de XPS <i>survey</i> das amostras de SnO ₂	48
Figura 15 a) Espectro de XPS de alta resolução do O1s das amostras de SnO ₂ b) Espectro de XPS de alta resolução do Sn 3d das amostras de SnO ₂	49
Figura 16 Deconvolução do espectro de Alta Resolução do Sn 3d da amostra SnO ₂ -NS.	49

Figura 17 Descoloração de corantes para as amostras SnO ₂ -NP e SnO ₂ -NS a) Azul de Metileno b) Rodamina - B.....	50
Figura 18 Cinética de descoloração de corantes para as amostras SnO ₂ -NP e SnO ₂ -NS a) Azul de Metileno b) Rodamina - b	52
Figura 19 Curva de polarização para SnO ₂ usando KOH 0.5 M com fluxo de 5 mL/min e fluxo de CO ₂ de 30 mL/min.	53
Figura 20 Eficiência faradaica em função do potencial para a amostra SnO ₂ -NP com eletrólito KOH 0.5 M e fluxo de CO ₂ de 30 mL/min, em 120 min de reação.	54
Figura 21 Eficiência faradaica em função do potencial para a amostra SnO ₂ -NS com eletrólito KOH 0.5 M e fluxo de CO ₂ de 30 mL/min, em 120 min de reação.	55
Figura 22 Espectro de impedância eletroquímica para as amostras de SnO ₂ -NP e SnO ₂ -NS com eletrólito 0,5 M KOH (gráficos de Nyquist).....	57
Figura 23 a) Curva de polarização avaliando a concentração de SnO ₂ na superfície do eletrodo em 0,5 M KOH e fluxo de CO ₂ de 30 mL min ⁻¹ . Eficiência faradaica e densidade de corrente parcial obtidos por eletrólise de 2 h para as amostras com diferentes quantidades de SnO ₂ . b) SnO ₂ -NS 25% c) SnO ₂ -NS 50% d) SnO ₂ -NS 75%.	58
Figura 24 a) Curva de polarização avaliando o efeito da concentração do eletrólito (0,5 1,0 e 2,0 M de KOH) com 75% de catalisador. Eficiência faradaica e densidade de corrente parcial obtidos por eletrólise de 2 h para as amostras com diferentes concentrações de KOH b) 0.5 M c) 1,0 M d) 2,0 M.....	59
Figura 25 a) Cronoamperometria de 18 horas de reação para a amostra SnO ₂ -NS com eletrólito 1 M KOH b) Estabilidade do eletrodo SnO ₂ -NS em 18 horas de reação avaliando a eficiência faradaica em função do tempo	61
Figura 26 Eletrodo de difusão gasosa com deposição de SnO ₂ -NS a) antes do processo electrocatalítico b) após 120 min de reação	62
Figura 27 MEV e EDS do eletrodo SnO ₂ -NS antes do processo catalítico	62
Figura 28 MEV e EDS do eletrodo SnO ₂ -NS após 120 min de reação	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM - Azul de metileno

BC- Banda de condução

BV- Banda de valência

CBMM- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

DRS - Espectroscopia de reflectância difusa

DRX - Difractometria de raios-X

FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

OPM – Método de oxidação por peróxido do inglês “Oxidant peroxide method”

RodB - Rodamina B

SC - Semicondutor

UV- Vis - Ultravioleta- Visível

ONU- Organizações das Nações Unidas

SnO₂ – Óxido de estanho

HCOOH – Ácido Fórmico

CO₂ – Dióxido de Carbono

RHE – Reference Hydrogen Electrode

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Motivação	14
1.2	Redução Eletroquímica de CO ₂	20
1.2.1	Fundamentos e Desafios	20
1.2.2	Eletrocatalisadores para Redução de CO ₂	24
1.2.3	Arquitetura de Células Eletroquímicas	29
1.3	Fotocatálise Heterogênea	17
2	OBJETIVOS.....	37
2.1	Objetivo Geral.....	37
2.2	Objetivos Específicos	37
3	METODOLOGIA.....	38
3.1	Síntese das Amostras de Óxido De Estanho	38
3.2	Preparação dos Eletrodos.....	38
3.3	Caracterização das Amostras e Eletrodos de SnO ₂	38
3.3.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR).....	39
3.3.2	Difração de Raios X (DRX).....	39
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)	39
3.3.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	39
3.4	Ensaio de Fotodegradação de Poluentes Orgânicos.....	40
3.5	Redução Eletroquímica de CO ₂	40
3.6	Quantificação dos Produtos de Redução de CO ₂	41
3.6.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	41
3.6.2	Cromatografia Gasosa.....	41
3.6.3	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1	Caracterização Estrutural, Morfológica e Elementar das Amostras de SnO ₂ .	43
4.2	Avaliação do Desempenho Fotocatalítico das Amostras de SnO ₂	50
4.3	Avaliação do Desempenho Eletrocatalítico das Amostras de SnO ₂	52
5	CONCLUSÕES	64
6	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A revolução industrial teve seu início no século XVIII e foi um grande marco para o mundo, pois foi a partir dela que se iniciou o crescimento em massa de processos produtivos, alterando a manufatura para a maquinofatura. A revolução industrial resultou na utilização em larga escala de combustíveis fósseis como carvão mineral e vegetal, petróleo e gás natural. Essas práticas eram até então coerentes uma vez que o crescimento populacional, a urbanização e a industrialização aumentaram significativamente a demanda energética nesse período (Monteiro, 2023; Frigo; Caneppele; Godinho, 2023). A utilização dessas fontes de energia permitiu o crescimento industrial, econômico e científico, no entanto, os impactos causados pela emissão de dióxido de carbono (CO₂) ainda não eram estudadas e conhecidas à época (Jackson, 2020).

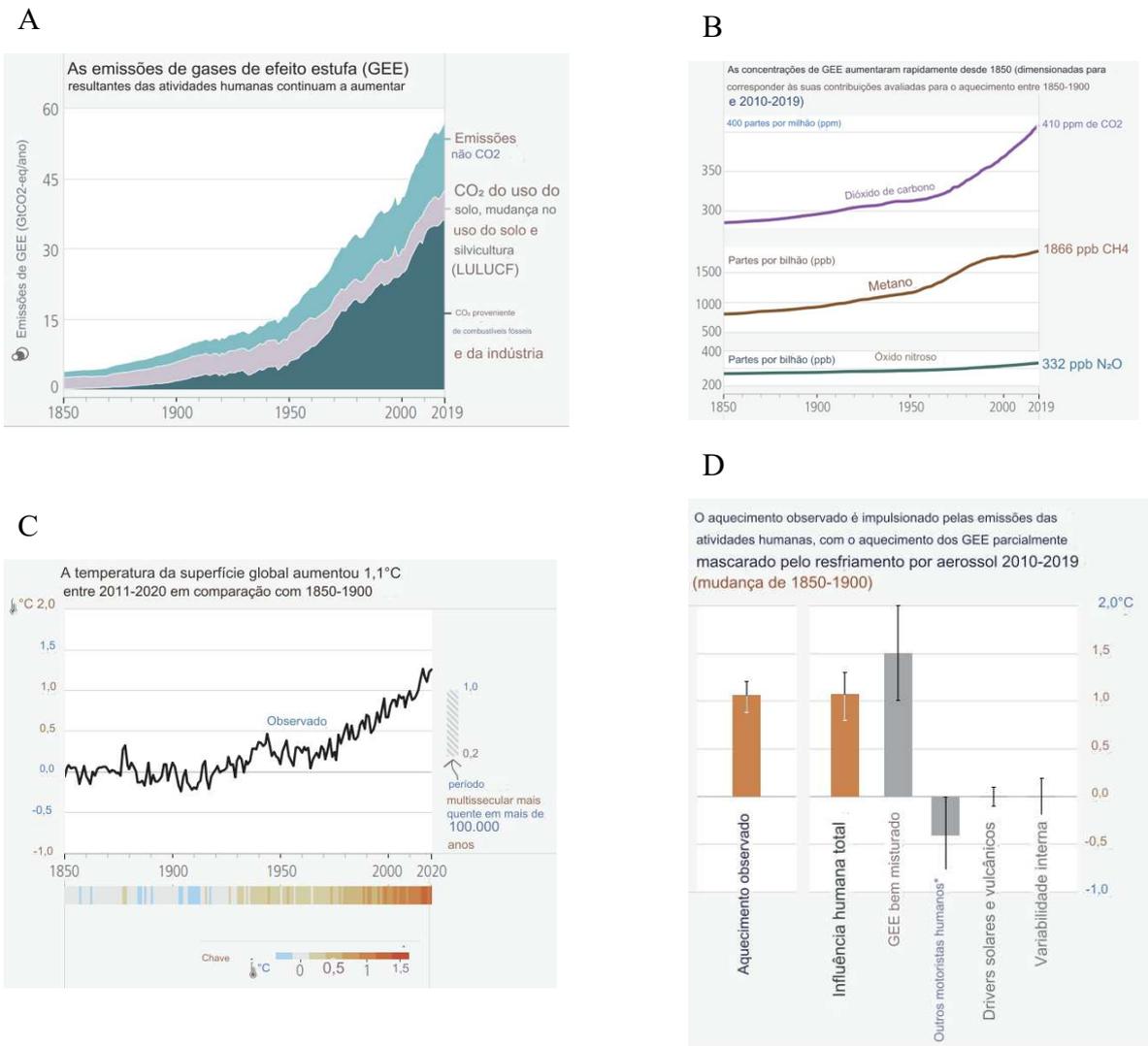
Perante o aumento populacional do planeta e a forte competição no setor industrial, nota-se uma alta demanda por energia, consequentemente resultando no crescimento das emissões de gases do efeito estufa (GEE). Nas últimas décadas, cientistas e líderes mundiais têm se preocupado com as elevadas emissões antropogênicas do CO₂ e os efeitos nocivos desse poluente sobre o clima global (Chagas et al., 2020). Essa preocupação pode ser observada pela criação de leis e acordos internacionais, estabelecidos para mitigar as emissões de CO₂ e outros gases de efeito estufa. O protocolo de Kyoto (2005) é um exemplo, que busca controlar as emissões de GEE na atmosfera, entre eles o CO₂, que é responsável por 50% do efeito estufa total (Yong, 2009). Na mesma linha, o acordo de Paris (2015) tem como objetivo reforçar a reação mundial à ameaça das alterações climáticas e fortalecer a capacidade das nações para lidar com as consequências destas transformações. O acordo compromete-se a manter o aumento da temperatura média da Terra abaixo de 2°C em comparação com os tempos pré-industriais, enquanto se esforça para limitar o aumento a 1,5°C acima dos níveis pré-industriais. (Brasil, 2018).

O CO₂ é um dos gases estufa que apresenta a maior concentração na atmosfera e, portanto, é o principal responsável pelo aquecimento global. Logo, o controle das emissões de CO₂ é um dos maiores desafios enfrentados pela sociedade, visto que sua emissão está diretamente relacionada a diversas atividades humanas e pode intensificar o

efeito estufa, elevando a temperatura média do planeta e colocando em risco a vida na Terra (Liu; Zhang; Huang, 2021; Yang et al., 2022).

De acordo com o relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) (2023), as emissões de GEE tem aumentado de forma alarmante, sendo possível visualizar o aumento das concentrações dos GEE e como isso vem modificando a temperatura da superfície da terra (**Figura 1**). A **Figura 1a** mostra as emissões de CO₂ (em Gigatonelada (Gt) por ano equivalente) advinda de origem fóssil e industrial (azul escuro), CO₂ proveniente do uso do solo e desmatamento (cinza) e outros GEE como CH₄, N₂O, HFCs e SF₆. em (azul claro). No gráfico é possível observar que em 1850 as concentrações eram próximas de 5 Gt, já em 2019 os números superam 30 Gt para todos os cenários. A **Figura 1b** destaca as concentrações anuais de CO₂ nos períodos entre 1850-1900 e 2010-2019, com foco nos três principais GEE (CO₂, CH₄ e N₂O). No gráfico é possível estimar um aumento de aproximadamente 27, 149 e 33 % nos níveis desses poluentes, respectivamente. A **Figura 1c** mostra à direita uma barra vertical que representa a temperatura estimada durante os períodos mais quentes nos últimos 100.000 anos. O último período significativamente quente ocorreu há cerca de 6.500 anos durante o período interglacial (Holoceno). A análise abrange vários séculos, indicando uma faixa de temperatura de (0,5°C a 1,5°C). Estudos de atribuição apontam que a principal causa do aquecimento observado entre 1850 - 1900 e 2010–2019 é de origem humana. Por fim, a **Figura 1d** exibe a mudança de temperatura atribuída a diversos fatores: influência humana total, decomposta em mudanças nas concentrações de gases de efeito estufa e outros fatores humanos (aerossóis, ozônio e mudança no uso da terra); influências solares e vulcânicas; e variabilidade climática interna.

Figura 1 As atividades humanas são responsáveis pelo aquecimento global a) Aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE) b) Concentrações aumentadas de GEE na atmosfera c) Mudanças na temperatura da superfície global d) Os humanos são responsáveis



Lee et al., 2023

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA, 2021), o aumento na demanda global por energia foi estimado em 4,6% em 2021 – liderado principalmente por economias em desenvolvimento, como o Brasil – chegando a níveis acima dos registrados em 2019 para combustíveis como o carvão e o gás natural. Ainda segundo a agência, o aumento nas emissões globais de CO₂ relacionadas à energia em 2021 foi projetado em 1500 Mt anual com relação a 2020. Este é o segundo maior aumento da história, influenciado principalmente pela recuperação na demanda energética em muitas das principais economias após o declínio causado pela pandemia de COVID-19 (IEA, 2021).

As fontes globais de emissão dos GEE são atribuídas aos sistemas de energia, ao setor industrial, ao transporte, à construção civil e ao chamado AFOLU (Agricultura, Floresta e Uso do solo) (Lamb et al., 2021). Em 2021, o Brasil registrou a maior alta de emissão de CO₂ em uma década. Segundo os dados do Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa do Observatório do Clima (SEEG), o país emitiu 2,42 bilhões de toneladas brutas de CO₂ equivalente. De modo geral, observa-se que todos os setores apresentaram alta nas emissões do CO₂, o que é explicado pela retomada da economia após a pandemia de COVID-19, acompanhando a tendência mundial. Além disso, soma-se também o desmatamento da Amazônia e do Cerrado.

Perante esse cenário, é urgente a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias capazes de mitigar de forma eficiente os impactos causados por esses agentes. Nos últimos anos a conversão de CO₂ em combustíveis e *commodities* químicos via rota eletroquímica estão demonstrando resultados promissores (Da Silva Wolff et al., 2022) devido aos seguintes fatores: controle da seletividade pelo potencial aplicado; possibilidade de reciclagem do eletrólito e de operação em condições amenas como temperatura ambiente e pressão atmosférica; possibilidade de utilização da água como fonte de prótons e de alimentação por meio de fontes de energia renováveis (solar e eólica); flexibilidade de operação, pois ela pode ser facilmente instalada em locais de difícil acesso e/ou com disponibilidade de energia barata (Contentin et al., 2012; Yin et al., 2013).

Apesar dos relevantes avanços alcançados nos últimos anos na área de redução eletroquímica de CO₂, variados fatores ainda precisam ser aprimorados, uma vez que existem diversos desafios a serem superados em sistemas eletroquímicos convencionais, como a baixa solubilidade de CO₂ em água, o limitado processo de transferência de massa de CO₂ que ainda resulta em baixas densidades de corrente, área superficial limitada do eletrodo e a longa distância entre os eletrodos, além da necessidade do desenvolvimento de catalisadores que possuam elevada eficiência faradaica, seletividade e estabilidade.

1.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A eletrocatalise será utilizada nesse trabalho para realizar a reação de redução de CO₂, porém por ser uma reação mais complexa, tanto para ser realizada quando para quantificar seus produtos de reação é interessante primeiramente avaliar o poder catalítico das amostras sintetizadas, uma boa forma de fazer isso é através da fotocatalise.

Desta forma, a fotocatalise heterogênea pode ser usada como uma avaliação preliminar da atividade catalítica do SnO₂, visto que esta aplicação é muito mais simples de se monitorar do que o processo de redução eletroquímica de CO₂. Adicionalmente, a versatilidade do material para diferentes aplicações catalíticas (Fox; Dulay, 1993; Dong et al., 2015; Hoffmann et al., 1995; Schneider et al., 2014).

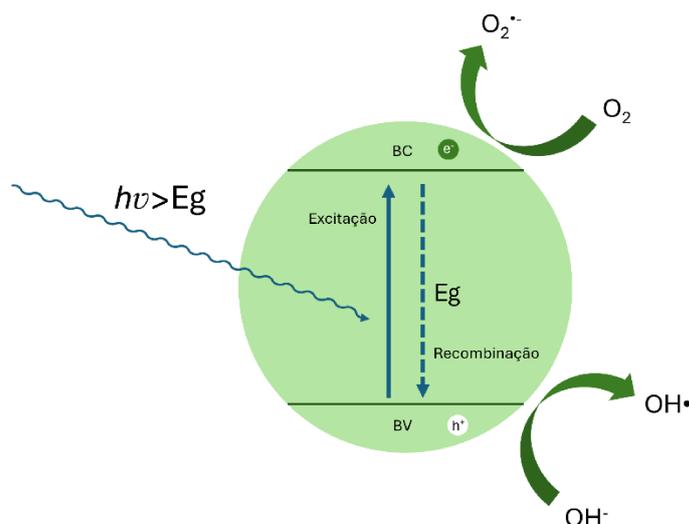
O conceito de fotocatalise heterogênea surgiu na década de setenta, quando os cientistas utilizaram células fotoeletroquímicas com materiais de baixo custo para converter a energia solar em combustíveis químicos. Num estudo inovador realizado em 1972, Fujishima e Honda documentaram o fenômeno da oxidação da água na superfície de um fotoânodo de TiO₂ irradiada dentro de uma célula fotoeletroquímica, resultando na produção de hidrogênio e oxigênio (Fujishima; Honda, 1972). Esta descoberta crucial desencadeou uma onda de esforços de investigação destinados ao entendimento dos processos fotocatalíticos, particularmente aqueles que envolvem a oxidação de água e íons inorgânicos.

Nos últimos anos, pesquisas foram conduzidas sobre a utilização de métodos ecologicamente corretos para eliminar poluentes naturais do meio ambiente. Dentre esses métodos, a fotocatalise heterogênea emergiu como uma abordagem altamente promissora para a remediação ambiental, devido à abundância de recursos de energia solar. Por meio de reações fotocatalíticas, diversos poluentes, como compostos orgânicos, gases tóxicos e íons de metais pesados, podem ser efetivamente degradados, transformados em substâncias inorgânicas inofensivas ou completamente mineralizados. Além disso, a versatilidade da fotocatalise heterogênea, que pode ser aplicada nas fases líquida e gasosa, facilita muito o avanço e a implementação da fotocatalise ambiental baseada em semicondutores.

O mecanismo básico envolvido está representado na **Figura 2**. O semicondutor pode ser excitado quando absorve radiação eletromagnética com energia igual ou superior à energia do band gap (E_{bg}). Esta excitação faz com que um elétron seja transferido da banda de valência para a banda de condução, criando um buraco positivo na banda de valência (Sharma et al., 2022). Os pares de elétrons e buracos podem se recombinar, liberando energia na forma de calor ou luz, ou podem migrar para a superfície da partícula. O elétron da banda de condução pode ser transferido para um aceitador de elétrons com um potencial de redução eletroquímica mais positivo do que o potencial da banda de condução. Por outro lado, o buraco da banda de valência pode aceitar elétrons de espécies doadoras com potencial de redução eletroquímica menos positivo do que o

potencial da banda de valência. Em geral, esses processos levam à redução de uma espécie aceitadora e a oxidação de uma espécie doadora, impulsionada pela diferença de potencial gerada pela absorção da radiação eletromagnética. Esta diferença de potencial é aproximadamente igual à energia do *band gap* do semiconductor (Roy et al., 2023).

Figura 2 Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.



Adaptado de (Nie; Zhang, 2017)

Óxidos metálicos semicondutores, como TiO_2 e ZnO , são largamente aplicados como materiais fotocatalisadores devido as suas propriedades eletrônicas e estruturais que permitem a geração de elétrons e buracos capazes de promover reações de oxirredução de interesse ambiental e da área de energia (Parthibavarman et al., 2010; Singh; Luwang; Srivastava, 2014; Altintig e outros, 2021). Numerosos artigos de pesquisa e revisões foram publicados sobre as propriedades fotocatalíticas e aplicações de TiO_2 e ZnO . Observou-se que 40.966 artigos foram dedicados à exploração do uso de TiO_2 e ZnO como fotocatalisadores, sendo o TiO_2 utilizado na maioria dessas publicações. No entanto, o SnO_2 também apresenta excelentes propriedades físico-químicas como fotocatalisador, no entanto, o seu estudo tem sido negligenciado em comparação com o TiO_2 e ZnO , apesar das inúmeras vantagens que oferece (Al-Hamdi; Rinner; Sillanpää, 2017).

O SnO_2 possui uma ampla gama de propriedades desejáveis, incluindo resistência à corrosão a longo prazo, acessibilidade, não toxicidade, alta transparência óptica na

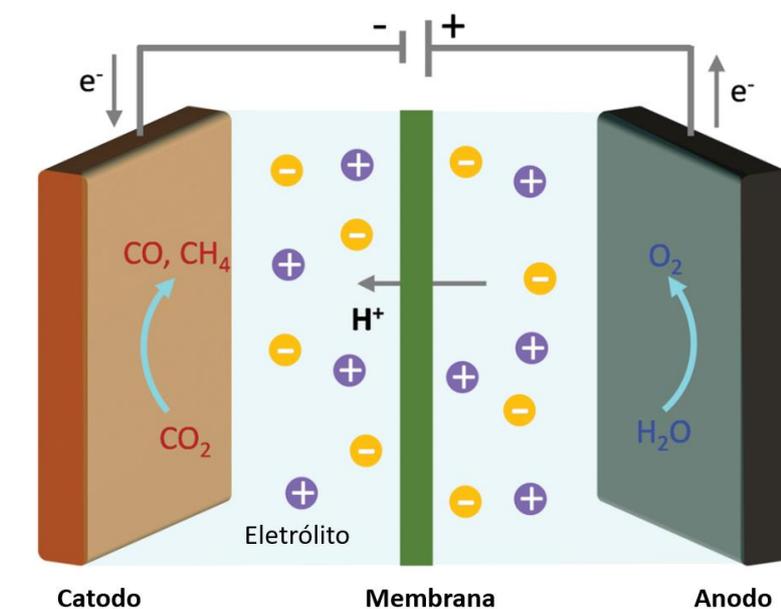
região visível (com transmitância superior a 80%) e estabilidade química e térmica. Esses atributos tornam o SnO₂ um candidato adequado para ser aplicado na fotocatalise heterogênea (Shinde et al., 2017). O SnO₂ é em semicondutor do tipo *n*, que apresenta um *band gap* que varia de 3,2 a 3,6 eV a depender das propriedades estruturais do material (Mazloom; Ghodsi; Golmojdeh, 2015). A maioria das pesquisas sobre SnO₂ concentrou-se em seu comportamento sob luz UV devido ao seu amplo *band gap*, que restringe a absorção de luz ao espectro ultravioleta.

1.3 REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂

1.3.1 Fundamentos e Desafios

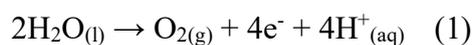
A redução eletroquímica de CO₂ é realizada em uma célula eletrolítica (**Figura 3**), que geralmente possui quatro componentes: i) cátodo e ii) ânodo com catalisadores depositados em sua superfície para promover a reação de redução de CO₂ (CO₂RR) e reação de evolução de oxigênio (REO), respectivamente; iii) o eletrólito que permita o rápido transporte de massa dos reagentes e produtos; e iv) uma membrana aniônica/protônica que permita a estabilização da carga entre o cátodo e o ânodo e evite o transporte de produtos entre os compartimentos. Durante a reação eletrolítica, os íons são transportados através da membrana de um lado para o outro e os elétrons viajam através do circuito externo. Além da seleção de catalisadores e eletrodos, o tipo de membrana em combinação com o eletrólito também tem grande influência no processo de reação, pois as espécies de íons que passem através da membrana e a direção do transporte podem ser totalmente diferentes (Liang et al., 2020).

Figura 3 Célula eletroquímica convencional (tipo H)



Adaptado de (NGUYEN; DINH, 2020)

Assim, aplicando uma determinada diferença de potencial elétrico entre os eletrodos observa-se a oxidação da água no ânodo para a formação de O_2 , prótons (H^+) e elétrons (e^-), como expresso na equação 1 (Liu; Inagaki; Gong, 2016):



Paralelamente, ocorre a redução eletroquímica do CO_2 no cátodo que pode resultar na formação de diversos produtos de acordo com o número de elétrons e prótons envolvidos na semirreação, como apresentado na **Tabela 1**.

Tabela 1 Reações eletroquímicas envolvidas na redução aquosa de CO₂ com seus correspondentes potenciais de redução E° (V vs EPH em pH 7,0).

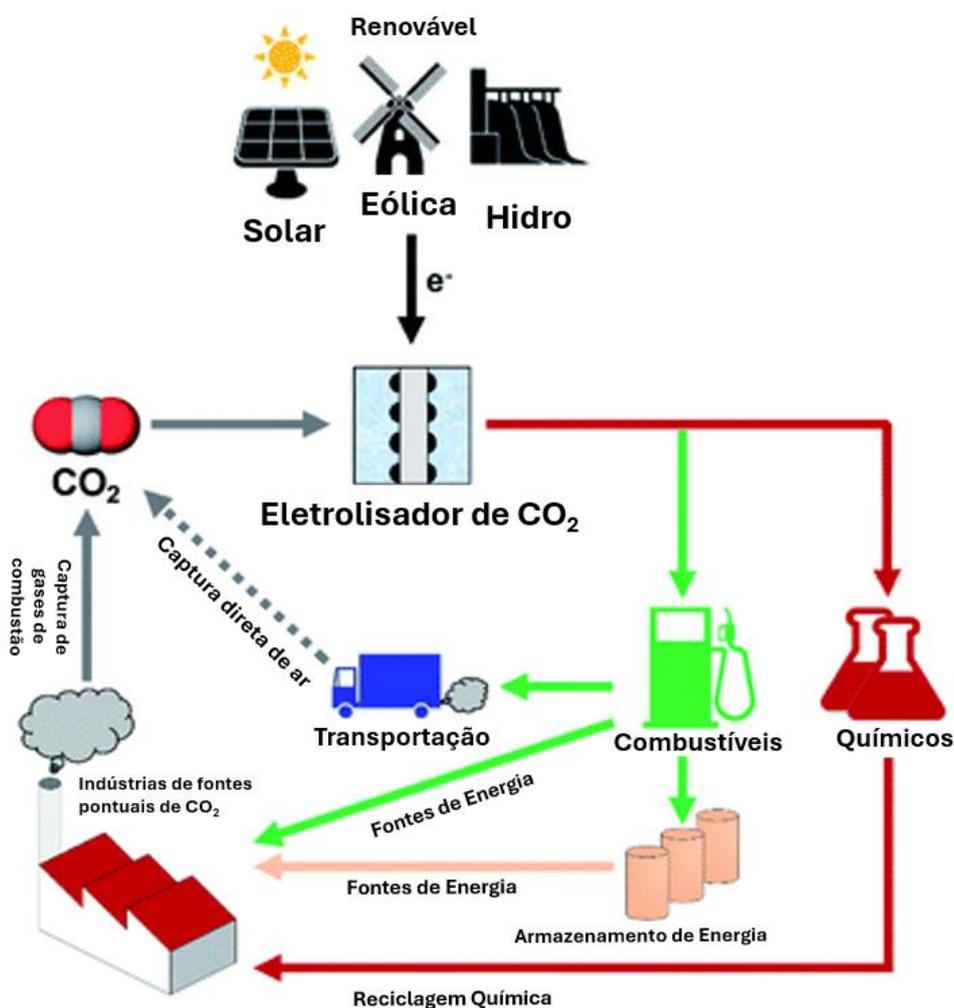
Produtos	Equação	E° (V)
Ânion radical carbonato	$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-(\text{aq})$	-1,85
Ácido fórmico	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}(\text{l})$	-0,61
Monóxido de carbono	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,53
Formaldeído	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,48
Metanol	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,38
Metano	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,24
Etileno	$2\text{CO}_{2(\text{g})} + 12\text{H}^+(\text{aq}) + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,34
Etanol	$2\text{CO}_{2(\text{g})} + 12\text{H}^+(\text{aq}) + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,33
Etano	$2\text{CO}_{2(\text{g})} + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,27
Propanol	$3\text{CO}_{2(\text{g})} + 18\text{H}^+(\text{aq}) + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{l}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,32

SHEN et al. (2020)

Dentre os produtos apresentados na **Tabela 1**, pode ser destacado aqueles que envolvem a transferência de apenas dois elétrons (CO e HCOOH), visto que o aumento do número de elétrons envolvido na reação eletroquímica aumenta o número de intermediários reacionais e torna a cinética da reação mais lenta. Verma et al. (2016), em seu estudo, destaca que o ácido fórmico (HCOOH) é um produto com boa viabilidade econômica na redução eletroquímica de CO₂. Isso se deve à sua alta seletividade e atividade, que atendem aos principais critérios de desempenho econômico, como potencial máximo da célula operacional, densidade mínima de corrente, eficiência faradaica e durabilidade do catalisador. Nesse trabalho foi utilizado o modelo de margem bruta que define os *benchmarks* para vários produtos diferentes de eletroredução de CO₂ sob diferentes condições de processo. As metas de desempenho em termos de potencial máximo da célula operacional, eficiência Faradaica, durabilidade do catalisador e densidade mínima de corrente operacional foram derivadas usando o modelo, que por fim evidenciam a viabilidade e benefícios de se trabalhar com materiais seletivos para HCOOH.

O processo de redução eletroquímica de CO₂ pode utilizar eletricidade oriunda de energias renováveis (energia solar, eólica, hidrelétrica) sem a geração de CO₂, o que pode zerar a emissão líquida de CO₂, como apresentado na **Figura 4** (Bullock et al., 2017).

Figura 4 Esquema da utilização de CO₂ de fontes industriais em eletrolisadores alimentados por fontes de energia renovável para formação de combustíveis e produtos químicos que podem fechar o ciclo do carbono.



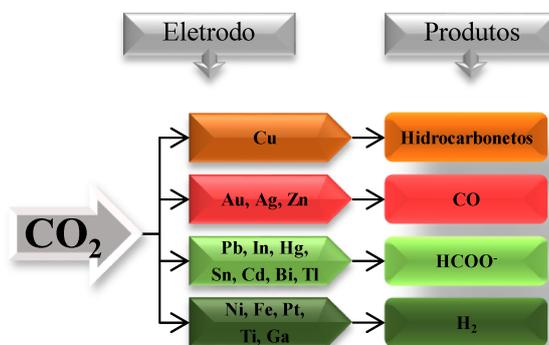
Garg et al. (2020)

Entretanto, a eletrólise do CO₂ está longe de ser uma tecnologia madura. Obstáculos significativos em relação à eficiência energética, seletividade da reação e taxa de conversão geral precisam ser superados para que a redução do CO₂ se torne uma opção viável para armazenar energia renovável. Portanto, é extremamente necessário o desenvolvimento de catalisadores que sejam mais ativos e seletivos aos produtos de interesse. Esse é um passo importante para tornar essa tecnologia viável. Diversos produtos podem ser gerados, incluindo compostos C₁, como moléculas CO, CH₄, HCOOH, CH₃OH, HCHO e C₂, como CH₂CH₂, C₂H₅OH e CH₃COOH, o que torna o controle da seletividade bastante difícil (Shen et al., 2020).

1.3.2 Eletrocatalisadores para redução de CO₂

Os estudos sobre a redução eletroquímica do dióxido de carbono (CO₂) começaram nos anos 1950 (Teeter; Van Rysselberghe, 1954). A primeira pesquisa a quantificar os produtos gasosos e líquidos, alcançando 100% de eficiência faradaica, foi conduzida por Hori e Suzuki em 1985 (Hori; Suzuki, 1985). Nesse estudo, foi avaliado o desempenho de vários eletrodos metálicos na redução eletroquímica do CO₂. Os experimentos foram realizados em uma solução de 0,5 M de KHCO₃ e uma densidade de corrente de 5 mA.cm⁻². Essa pesquisa e estudos subsequentes, usando métodos semelhantes pelo mesmo grupo de pesquisa (Hori et al., 1986; Hori et al., 1988; Hori et al., 1994; Hori et al., 1989), levaram à classificação de eletrodos metálicos em quatro grupos distintos (Hori, 2008): Pb, Hg, Tl, In, Sn, Cd e Bi que produzem principalmente formato (HCOO⁻); Au, Ag, Zn, Pd e Ga que produzem principalmente monóxido de carbono (CO); Ni, Fe, Pt e Ti que reduzem muito pouco CO₂ e, em vez disso, reduzem principalmente a água para formar H₂; enquanto o Cu se destaca por produzir diversos hidrocarbonetos, aldeídos e álcoois. O cobre é, portanto, o único metal puro que reduz o CO₂ a produtos que exigem mais de duas transferências de elétrons, no entanto, geralmente apresenta uma baixa eficiência faradaica (Hori, 2008). Esses resultados estão resumidos na **Figura 5** que ilustra a redução de CO₂ com metais de transição e sua seletividade. A seletividade de cada eletrocatalisador para os diferentes produtos da redução de CO₂ está intimamente ligado ao processo de adsorção da molécula de CO₂, de acordo com o princípio de Sabatier (Ooka; Huang; Exner, 2021).

Figura 5 Redução eletroquímica de CO₂ com metais de transição e sua seletividade.



Adaptado de: Al-Saydeh; Zaidi; El-Naas, 2018

O ácido fórmico (HCOOH) pode ser considerado um dos principais alvos para a redução eletroquímica de CO₂, devido à sua viabilidade econômica como matéria prima para outros produtos, além da possibilidade de utilização em células à combustível. O HCOOH é um produto líquido e pode ser usado diretamente como precursor para produtos químicos finos e como combustível em células a combustível de ácido fórmico direto. A sua reação de formação do HCOOH é simples e envolve apenas dois elétrons como esquematizado na **Tabela 1** (Kortlever et al., 2015; Kim et al., 2018). Dentre os catalisadores empregados na redução eletroquímica de CO₂ em HCOOH, o estanho, de símbolo Sn, se destaca pela sua baixa toxicidade, quando comparado ao Pb, Hg e Cd, além da sua maior disponibilidade e o seu menor custo. Além disso, o Sn apresenta um maior desempenho eletrocatalítico em comparação ao In e Bi (Endrődi et al., 2017; Álvarez-Gómez; Varela, 2023).

O estanho, pertencente ao grupo 14, possui número atômico 50 e massa atômica 118,71. Com densidade de 7,29 g cm⁻³, é um metal branco prateado, maleável, pouco dúctil, altamente cristalino, com baixo ponto de fusão de 231,9°C e elevado ponto de ebulição, 2.603°C (Lima, 2010). Notavelmente, o estanho mantém a sua aparência brilhante quando exposto ao ar seco e não sofre corrosão significativa. No entanto, uma fina camada de óxidos se forma. Ao contrário de muitos outros metais, o estanho é relativamente macio e pode ser facilmente cortado com uma faca (Alecrim 1982; Filgueiras, 1998).

O estanho exibe diferentes estados de oxidação (Sn²⁺ e Sn⁴⁺) e diferentes óxidos de estanho podem ser obtidos (SnO, SnO₂ e Sn₃O₄). Os óxidos de estanho apresentam uma alta estabilidade, baixa toxicidade, alta afinidade por oxigênio, versatilidade para dopagem com outros elementos e atividade catalítica para aplicações fotoquímicas e eletroquímicas. Devido a essas características distintas, os materiais à base de estanho têm uma ampla gama de aplicações em diversos campos, como catalisadores (Da Silva et al., 2016), filmes condutores transparentes (Fukumoto et al., 2018) e sensores de gás (Xiao; Yang; Liu, 2024). Na última década os materiais baseados em Sn têm sido também largamente estudados como eletrocatalisadores na redução de CO₂ para a formação de ácido fórmico (Liu et al., 2013).

Diversos trabalhos da literatura têm demonstrado que eletrocatalisadores derivados dos respectivos óxidos metálicos apresentam uma maior atividade para redução eletroquímica de CO₂ em comparação com o catalisador metálico (Lee S.; Lee J., 2016). Alguns grupos atribuem a maior atividade desses materiais ao aumento da rugosidade e

área superficial específica e presença de vacâncias de oxigênio que ocorrem devido ao processo de redução eletroquímica *in situ* durante a reação de redução de CO₂ (Chen; Li; Kanan, 2012; Feng et al., 2015; Gao et al., 2019). Outros grupos atribuem o aumento no desempenho catalítico a presença dos metais no estado oxidado (e.g. Cu²⁺ e Sn⁴⁺) que atuam como sítios ativos da reação mesmo em altos potenciais de redução.

Alguns pesquisadores afirmam que uma camada de óxido metálico na superfície do catalisador pode reduzir o sobrepotencial da reação e melhorar o desempenho da redução eletroquímica de CO₂ (Lopes; Varela, 2018, Lee et al., 2015; Dutta et al., 2015; Chen; Kanan, 2012; Li; Kanan, 2012). Além disso, estudos mostraram que a remoção da camada nativa de SnO_x da superfície de um eletrodo de Sn resulta em atividade quase exclusiva na evolução de hidrogênio (H₂). Também foi observado que o desempenho do electrocatalisador à base de SnO_x diminui após a redução de Sn⁴⁺ para Sn⁰, que pode estar relacionado a três processos: redução de CO₂ em ácido fórmico, reação de evolução de hidrogênio e subsequente redução do catalisador SnO₂ que gera espécies de estanho de menor número de oxidação (como Sn⁰ e possivelmente Sn²⁺) (Dutta et al., 2015). Em potenciais moderadamente catódicos, o SnO₂ exibiu alta seletividade para a produção de formato, enquanto em potenciais muito negativos foi observada a redução do óxido a Sn, resultando na significativa diminuição da eficiência na produção de formato (Dutta et al., 2015).

Desta forma, o papel desempenhado por óxidos metálicos, seu estado de oxidação e morfologia como catalisadores para a formação de produtos da reação de redução de CO₂ ainda não está totalmente compreendido (Lopes; Varela, 2018, Lee et al., 2015; Dutta et al., 2015). Desta forma, fica evidenciado a necessidade de desenvolvimento de electrocatalisadores de óxido de estanho com diferentes propriedades físico-químicas (morfologia, estado de oxidação, dopagem e outros). A seguir serão descritos de forma crítica os principais trabalhos relacionados a aplicação do óxido de estanho na redução eletroquímica de CO₂ em célula eletroquímica do tipo H.

Fu e colaboradores (2016) avaliaram o efeito do tamanho de partícula e morfologia do SnO₂ na sua atividade electrocatalítica. A síntese dos materiais foi realizada pelo método de coprecipitação, utilizando SnCl₄ e D-glicose monoidratada dissolvidos em uma solução de água e etanol. Para controlar o tamanho das partículas foi necessário apenas alterar a razão do volume de etanol para água destilada. Em seguida o material sintetizado recebeu tratamento hidrotérmico em uma autoclave de inox durante 24 h a 180 °C. As amostras foram utilizadas para o preparo de eletrodos de difusão gasosa para

aplicação na redução eletroquímica de CO₂ em uma célula eletroquímica do tipo H. O desempenho das amostras de SnO₂/GDE foram analisadas através de voltametria cíclica em eletrólito KHCO₃ 0,5 M saturada com N₂ e CO₂. Foi verificado que a atividade catalítica aumentou com o aumento do conteúdo de etanol na solução sintética de 30% para 70%. A densidade máxima de corrente atingiu -18 mA cm⁻² para o eletrodo SnO₂/GDE-70. E uma maior Eficiência Faradaica para HCOOH de 62% para o eletrodo SnO₂/GDE-86 sendo as estruturas da superfície, como morfologia e controle de tamanho dos catalisadores os responsáveis pelos resultados apresentados.

Bejtka e colaboradores (2019) prepararam nanoestruturas de SnO₂ pelo método de oxidação anódica utilizando uma folha de estanho metálico e tratadas em um reator hidrotérmico por 2 h a 450 °C para se obter a fase tetragonal rutilo do SnO₂. Os eletrodos de difusão gasosa foram preparados utilizando os óxidos sintetizados, *carbon black* acetileno, Nafion 117 e isopropanol. Os experimentos de redução de CO₂ foram conduzidos em uma célula de dois compartimentos feita sob medida com uma membrana de troca de prótons com separador e solução aquosa de KHCO₃ (0,1 M) como eletrólito, saturada com N₂ ou CO₂. As amostras sintetizadas por esse método apresentaram uma eficiência faradaica superior a amostra comercial de SnO₂, sendo o pico máximo de eficiência de 82% para a amostra anodizada e uma densidade de corrente parcial máxima de HCOOH de -15,3 mA cm⁻².

Yadav et al. (2018) sintetizaram eletrodos de Sn pelo método de eletrodeposição, nesse método placas de grafite foram imergidas em soluções contendo diferentes concentrações de SnCl₂ (0,1, 0,2 e 0,3 M), o Sn foi reduzido e depositados na superfície do grafite após a aplicação de um potencial de 9 V e 220 mA por 3 min. Após a confecção dos eletrodos, estes foram aplicados na redução de CO₂ em uma célula convencional de três eletrodos. Os resultados mostram que o catalisador de Sn em forma de bastões, apresentou melhores resultados, com uma eficiência faradaica de 94,5% a 1,6V vs Ag/AgCl, porém a densidade de corrente não ultrapassa -0,75 mA cm⁻². Apesar da alta eficiência faradaica na formação do HCOOH apresentado pelos eletrodos de Sn metálico, estes apresentam uma densidade de corrente na faixa -5 mA cm⁻² e um sobrepotencial de quase 0,90 V, valores muito distantes de uma aplicação prática (Hori, 2010).

É importante destacar que apesar das vantagens do SnO₂ como eletrocatalisador da redução de CO₂, este apresenta alguns problemas. Por exemplo, devido à baixa condutividade do SnO₂, torna-se um desafio a transferência de elétrons do material suporte (usualmente *carbon black*) para os catalisadores e então para a interface

catalisador/eletrólito que promove a reação de redução de CO₂ (Li et al., 2020). Como resultado, a utilização de sítios catalíticos é baixa, e o transporte de elétrons dificultado requer um sobrepotencial adicional para promover a reação de interesse (Gao, et al., 2016). No entanto, nestas condições a reação concorrente de evolução do hidrogênio (HER) é normalmente promovida por conta dos altos potenciais de redução, o que leva a uma janela estreita de potencial operacional (Zhang; Kang; Meyer, 2014). Em contraste, estruturas bidimensionais (2D) finas podem efetivamente melhorar a transferência de elétrons devido à geometria estendida, proporcionando uma alta densidade de canais de transporte de elétrons espalhando-se pelos materiais do catalisador, bem como um bom contato entre o catalisador e o substrato condutor (Bi; Wu; Xie, 2018).

Desde a descoberta do grafeno, os materiais 2D têm atraído atenção significativa devido à sua alta área de superfície específica e propriedades eletrônicas e ópticas aprimoradas (Novoselov et al., 2004). Nanoestruturas 2D ultra-finas possuem superfícies expostas de ambos os lados, expondo mais átomos superficiais, o que favorece o contato entre a superfície do catalisador e o adsorbato e facilita o ajuste da estrutura eletrônica (Li et al., 2023).

Neste sentido, Li et al. sintetizaram nanofolhas de SnO₂ em papel carbono e avaliaram a sua atividade para a conversão eletrocatalítica de CO₂. Foi verificado que a morfologia desses materiais foi fundamental para o excelente desempenho apresentado, com eficiência faradaica maior que 90% e densidade de corrente superior a -15 mA cm⁻². Os autores verificaram que os átomos da superfície das nanofolhas foram reduzidos a Sn metálico, e que esta camada de átomos reduzidos na superfície protegeu o SnO₂ de uma redução adicional (Li et al., 2020). Além disso, de acordo com os autores os átomos de Sn metálico podem atuar como sítio ativo da reação. No entanto, os autores não compararam o desempenho de amostras de SnO₂ com diferentes morfologias, para verificar o efeito da morfologia bidimensional na transferência de elétrons e na redução de CO₂.

Desta forma, este projeto tem como um dos objetivos a obtenção de SnO₂ na forma bidimensional ultrafino e sua aplicação na redução eletroquímica de CO₂ e posterior comparação com SnO₂ na forma de nanoesferas (morfologia mais comumente empregada). No entanto, é sabido que a baixa solubilidade do CO₂ é também um obstáculo para sua redução em eletrólitos aquosos devido a limitação da reação pelo transporte de massa do CO₂ na solução, desta forma na próxima seção será discutido as arquiteturas de células eletroquímicas e seu impacto no desempenho do processo.

1.3.3 Arquitetura de células eletroquímicas

A configuração e arquitetura dos eletrolisadores desempenham um papel fundamental na eficiência da eletrorredução de CO₂, particularmente na obtenção de altas densidades de corrente e seletividade industrialmente relevantes. Os principais parâmetros que influenciam o projeto da célula são o transporte de massa dos reagentes (CO₂) e do produto, a resistência da célula e a cinética do processo catalítico (Garg et al., 2020). Análises tecnoeconômicas recentes demonstram que os eletrolisadores precisam apresentar uma operação estável por longos períodos (> 20.000 horas) com densidade de correntes maiores que -200 mA cm⁻² e eficiência faradaica maior que 90%. Portanto, esforços precisam ser realizados no sentido de alcançar essas metas (Jouny; Luc; Jiao, 2018; Spurgeon; Kumar, 2018).

Um eletrolisador típico da reação de redução de CO₂ contém um ânodo, um cátodo, o eletrólito e uma membrana de troca iônica que separa os dois compartimentos contendo os eletrodos. No cátodo, o CO₂ é reduzido a produtos como CO ou HCOOH, enquanto no ânodo, a reação de evolução de oxigênio ocorre no compartimento anódico. A membrana de troca iônica atua como uma barreira entre o cátodo e o ânodo permitindo o transporte seletivo de íons, ao mesmo tempo que restringe os movimentos de todas as outras espécies. Isto evita a oxidação reversa dos produtos no ânodo. Desta forma, diversos parâmetros podem influenciar este processo, tais como, o tipo de membrana de troca iônica, o tipo de eletrólito e o modo de alimentação dos reagentes. As duas categorias gerais de reatores eletroquímicos são (i) células em batelada ou semi-batelada e (ii) configurações de células em fluxo contínuo (Zhang et al., 2024). Nesta seção, serão apresentadas as diferentes células eletroquímicas comparando vantagens e desvantagens nas melhorias de desempenho na reação de redução de CO₂.

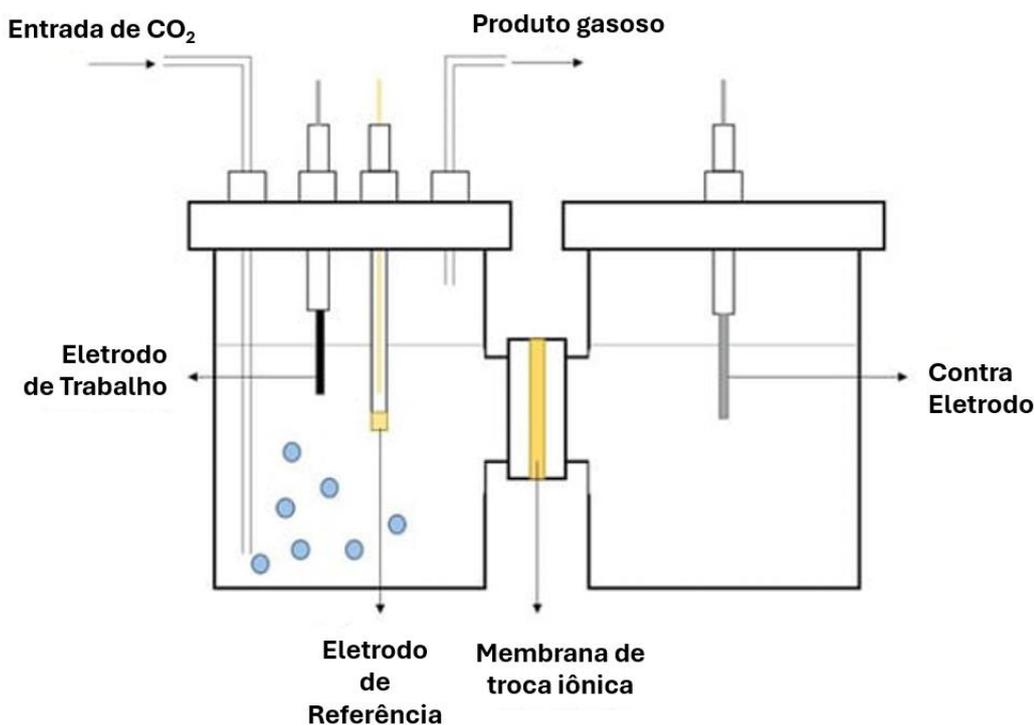
(i) célula eletroquímica em batelada

A célula H é o principal tipo de reator eletroquímico em batelada, esta é amplamente utilizadas para estudos fundamentais devido a sua simplicidade e baixo custo que permite a triagem rápida de eletrocatalisadores. Na **Figura 6** pode ser verificado uma célula do tipo H, onde o compartimento catódico e anódico é separado por uma membrana de troca iônica. Nesta configuração, o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência são imersos no eletrólito no compartimento catódico, enquanto o contra eletrodo é imerso no eletrólito no compartimento anódico (Zhao; Wang, 2016). A principal característica dessa

célula eletroquímica é que o CO₂ é borbulhado na solução e para que ocorra a reação, o CO₂ solubilizado no eletrólito deve difundir até a superfície do eletrodo.

Apesar das vantagens deste tipo de célula para realização de estudos fundamentais que permite a obtenção de parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de interesse, este tipo de célula eletroquímica opera em densidades de correntes muito distantes do exigido para o desenvolvimento de um dispositivo para aplicação comercial. Isto ocorre devido à baixa solubilidade do CO₂ em eletrólito aquoso que resulta em problemas no transporte de massa do CO₂ do seio da solução para a superfície do eletrodo onde ocorre a reação. Portanto, isto limita a conversão de CO₂ a densidades de corrente menores que -35 mA cm^{-2} . Desta forma, alguns pesquisadores têm utilizado a estratégia de utilizar uma célula eletroquímica pressurizada ou alterar o eletrólito para um líquido iônico para aumentar a solubilidade do CO₂ no eletrólito e por consequência aumentar a densidade de corrente da reação. No entanto, essas estratégias aumentam a complexidade do sistema e encarecem o processo, tornando inviável para uma aplicação prática (Burdyny; Smith, 2019).

Figura 6 Configuração de uma célula H aplicada a reação de redução de CO₂.



LIN et al. (2020)

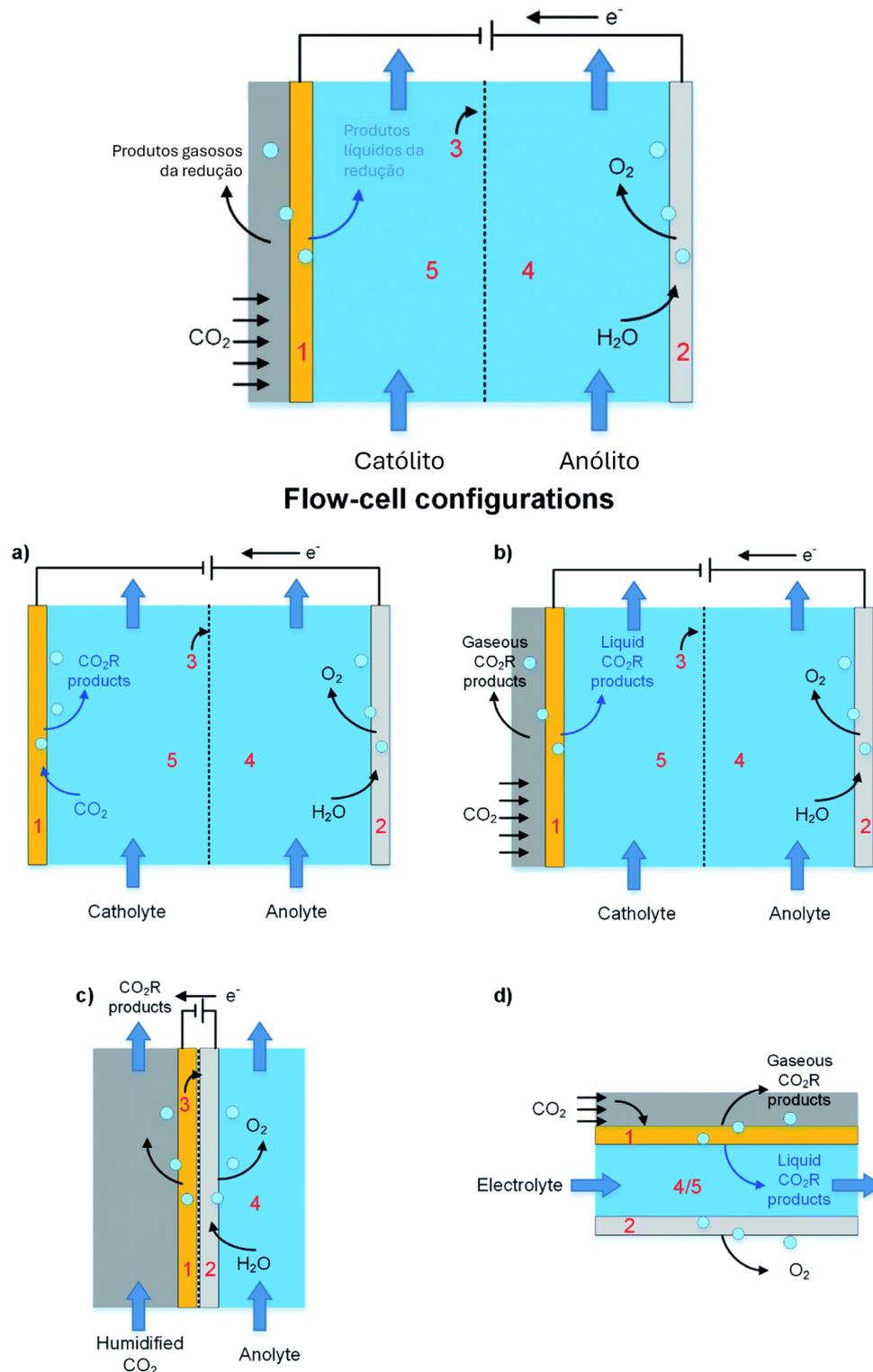
(ii) célula eletroquímica em fluxo

Uma alternativa para superar os desafios apresentados pela célula H são as células eletroquímica em fluxo. A principal delas é a célula de três compartimentos (gasoso, anódico e catódico) que usa um eletrodo de difusão gasosa (**Figura 6**). Nesta arquitetura de célula, o eletrólito é circulado nos compartimentos catódicos e anódicos, enquanto o CO₂ é alimentado no compartimento gasoso que fica posicionado atrás do eletrodo de difusão gasosa. O eletrodo de difusão gasosa precisa ser um material poroso, hidrofóbico e condutor com um catalisador depositado na sua superfície. Pois, estas características vão permitir que o CO₂ seja difundido pela sua estrutura porosa, mas ao mesmo a sua alta hidrofobicidade vai impedir a entrada de eletrólitos nos poros, de modo que o CO₂ é fornecido diretamente na interface do catalisador/eletrólito (líquido-sólido), formando uma tripla interface (Yuan et al., 2023). Burdyny e Smith (2019) demonstraram que o caminho difusional do CO₂ pode reduzir de 50 μm em uma célula eletroquímica H para poucos nanômetros em uma célula eletroquímica em fluxo, assim permitindo o aumento da densidade de corrente para valores de até -1 A.cm⁻² (Burdyny; Smith, 2019).

Assim como a célula-H, esta célula possui o eletrodo de referência no compartimento catódico que possibilita a medida precisa do potencial aplicado no eletrodo de trabalho. Além das vantagens já apresentadas, este tipo de célula permite a realização do processo de redução do CO₂ em condições mais favoráveis como em eletrólito alcalino (pH maior que 12), que suprime a formação de hidrogênio e reduz o sobrepotencial da redução de CO₂ (Nguyen; Dinh, 2020). A utilização deste tipo de eletrólito é inviável em células eletroquímicas típicas pois o CO₂ seria convertido em espécies de carbonato antes de atingir a superfície do eletrocatalisador. A utilização de KOH 12 M neste tipo de célula permitiu alcançar uma densidade de corrente maior que -300 mA.cm⁻² utilizando cobre como catalisador (Gabardo et al., 2018).

Este tipo de célula vem sendo largamente aplicada, pois apresenta uma arquitetura mais similar a eletrolisadores comerciais, mas com a presença de um eletrodo de referência que permite medidas fundamentais para obtenção de dados termodinâmicos e cinéticos da reação de interesse. No entanto, esta célula apresenta alguns problemas como a perda de hidrofobicidade do eletrodo de difusão gasosa que causa o fenômeno de alagamento do eletrólito e impede o fornecimento de CO₂ na interface catalisador/eletrólito. Este desafio precisa ser superado para que este tipo de célula alcance uma alta estabilidade (Yuan et al., 2023).

Figura 7 – Representação de uma célula em fluxo de três compartimentos com eletrodo de difusão gasosa. Os principais componentes da célula são rotulados como (1) cátodo – eletrodo de difusão gasosa, (2) ânodo, (3) membrana de troca iônica que pode ser uma membrana de troca catiônica, membrana de troca aniônica ou uma membrana bipolar, (4) anólito, e (5) católito.



Garg et al. (2020)

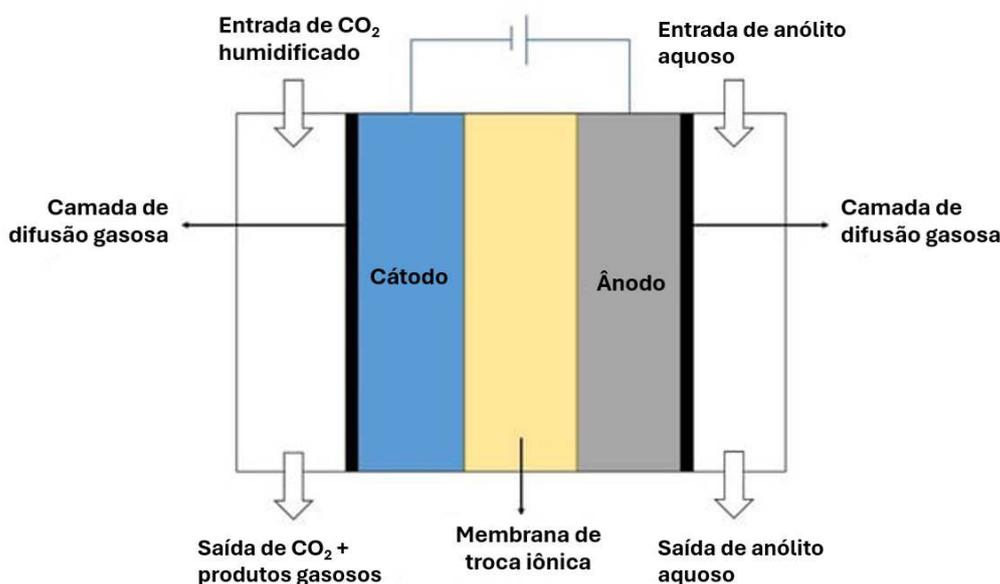
Adicionalmente, outro tipo de célula em fluxo contínuo é o conjunto eletrodo membrana (*Membrane electrode assembly - MEA*), ou célula de *zero-gap*, que vem sendo aplicado para avaliar a estabilidade dos eletrocatalisadores e dos componentes na redução de CO₂ em condições relevantes comercialmente, e geralmente não possui o eletrodo de referência. No sistema MEA (**Figura 7**) o cátodo e o ânodo são prensados em uma membrana de troca iônica, formando uma estrutura chamada conjunto membrana-eletrodo (MEA). Esta estrutura de “sanduíche” com *zero-gap* diminui muito a resistência à transferência de elétrons e melhora a eficiência da transferência de massa, além de ter grande potencial para aumentar a densidade de corrente. A membrana é geralmente um eletrólito de polímero sólido que pode transportar cargas iônicas de ou para o cátodo, permitindo uma transferência de carga contínua e estável no circuito. Isto requer que a alimentação de CO₂ do cátodo seja umidificada ou que o anólito seja aquoso, fornecendo água ao catalisador do cátodo que permite que ocorra a redução do CO₂ (Ye et al., 2023).

A membrana que separa os compartimentos anódico e catódico é um componente que apresenta uma grande importância no processo de redução de CO₂, pois são as suas características que determinam o tipo de eletrólito que pode ser usado. Esta pode ser uma membrana de troca catiônica, uma membrana de troca aniônica ou uma membrana bipolar. No caso de uma membrana de troca catiônica, os prótons são transportados do ânodo para o cátodo, enquanto em uma membrana de troca aniônica o hidróxido é transportado do cátodo para o ânodo. Uma membrana bipolar combina os dois tipos de membrana, fornecendo simultaneamente H⁺ ao cátodo e OH⁻ ao ânodo, apresentando, pois, uma grande vantagem da possibilidade de utilização de eletrólitos diferentes no compartimento anódico e catódico. Alguns resultados experimentais bem-sucedidos usando o eletrolisador de fase gasosa sem fluxo de católito mostraram melhor densidade de corrente parcial, maior estabilidade e melhor controle na concentração de produto líquido para produção de formato (Lee et al., 2018) ou maior seletividade na produção de CO (Kutz et al., 2017; Salvatore et al., 2017). Também foi demonstrado que álcoois (Marcos-Madrado; Casado-Coterillo; Irabien, 2019; Ampelli et al., 2015; Sebastián et al., 2017) e outros produtos multicarbonados (Ampelli et al., 2015; Marepally et al., 2017; Genovese et al., 2013) podem ser produzidos seletivamente em uma célula eletrolítica de fase gasosa usando eletrodos revestidos com membrana ou MEAs, mesmo que a densidade de corrente seja baixa.

No entanto, a utilização de um sistema MEA pode trazer outros problemas. Um deles é a migração do carbonato para o anólito, o que pode resultar na formação de sais

no compartimento anódico. Além disso, em eletrolisadores alcalinos, a migração de carbonato reduzirá o pH do anólito e acelerará a degradação do catalisador da evolução de oxigênio (comumente catalisadores baseado em níquel que são estáveis apenas em meio alcalino). Curiosamente, a migração de carbonatos também é um problema quando se trabalha em condições neutras. O bicarbonato é formado devido à alta alcalinidade local no cátodo e migra para o ânodo onde reage com o H^+ e é convertido novamente em CO_2 (Álvarez-Gómez; Varela, 2023).

Figura 8 - Eletrolisador de fase gasosa composta por conjunto membrana-eletródo (MEA), ou célula de *zero-gap*



Lin et al. (2020)

Torna-se evidente que a redução eletroquímica de CO_2 em $HCOOH$ permanece um processo em constante desenvolvimento. As baixas densidades de corrente observadas em células em batelada (tipo H) representam um desafio significativo para a viabilidade comercial desse processo. Além disso, obstáculos como a baixa solubilidade do CO_2 em meio aquoso contribuem para a distância entre a pesquisa atual e uma implementação prática. Para superar tais desafios, é imperativo explorar a síntese de novos materiais com características redox aprimoradas para o CO_2 e aplicar os materiais desenvolvidos em uma célula eletroquímica em fluxo que permita alcançar densidades de correntes relevantes comercialmente ($\sim 200 \text{ mA cm}^{-2}$). Esses materiais devem exibir eficiência faradaica elevada, seletividade aprimorada e estabilidade robusta ao longo do processo

de redução do CO₂. Essa abordagem é essencial para impulsionar avanços substanciais e viabilizar a transição desse processo para uma aplicação comercial bem-sucedida.

Neste contexto, tanto em pesquisas fundamentais quanto em aplicadas, a utilização de uma célula eletroquímica de três compartimentos é altamente recomendada devido à sua capacidade de proporcionar maior controle sobre os parâmetros experimentais. Quando comparada a uma célula tipo H ou MEA (*Membrane Electrode Assembly*), a célula de três compartimentos apresenta a vantagem de superar o desafio da baixa solubilidade de CO₂ em eletrólitos aquosos (alcançar altas densidades de corrente) e ao mesmo tempo permitir a medida do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho com relação a um eletrodo de referência. Além disso, esse design permite a utilização de eletrólitos distintos em cada compartimento, facilitando o estudo abrangente de reações eletroquímicas sob diversas condições. A inclusão de um terceiro compartimento, normalmente abrigando um eletrodo de referência, garante uma medição precisa do potencial eletroquímico, um aspecto crítico para investigações centradas em reações de transferência de carga. Portanto, a célula de três compartimentos é uma ferramenta essencial para a pesquisa eletroquímica avançada, permitindo uma análise mais detalhada e precisa das reações e dos mecanismos envolvidos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o efeito da morfologia do dióxido de estanho (SnO_2) no seu desempenho catalítico na degradação fotoquímica de poluentes orgânicos e na redução eletroquímica de CO_2 em produtos de maior valor agregado como o ácido fórmico (HCOOH) usando uma célula eletroquímica em fluxo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o SnO_2 por uma rota hidrotérmica utilizando diferentes pH de síntese.
- Realizar a caracterização estrutural, morfológica e elementar das amostras de SnO_2 .
- Investigar o desempenho fotocatalítico das amostras de SnO_2 na fotodegradação de corantes (Rodamina-B e Azul de Metileno) e a cinética reacional do processo.
- Preparar e caracterizar os eletrodos de difusão gasosa das amostras de SnO_2 por *spray-coating*.
- Investigar a atividade, seletividade e estabilidade dos eletrodos de SnO_2 na redução de CO_2 em HCOOH .

3 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE ESTANHO

Dois catalisadores de óxido de estanho, SnO₂-NP e SnO₂-NS, foram preparados via rota hidrotérmica. O catalisador SnO₂-NP foi obtido através de uma adaptação de um trabalho prévio (da Silva et al., 2023), onde o material foi preparado pela ionização do cloreto de estanho anidro (SnCl₂) (0,564g) em 100 mL de etanol 99,5%, seguido da adição de 22,5 mL de água MiliQ adicionados diretamente à dispersão, que foi deixada sob agitação rigorosa por uma hora e em seguida levado ao reator hidrotérmico, onde permaneceu por seis horas à temperatura de 120°C. Ao final do processo a amostra foi centrifugada, lavada com água MiliQ, seca em uma estufa a 80 °C e macerada.

O catalisador SnO₂-NS foi preparado conforme reportado por Li et al. (2020), pela adição de 0,1078 g de SnCl₂ em 36,0 mL de uma solução composta por água MiliQ e etanol 99,5% (1:1). Em seguida foram adicionados 2,2 mL de hidróxido de amônio (28%) à esta suspensão para atingir pH 12. Essa nova dispersão foi deixada sob agitação rigorosa por uma hora e depois levada ao reator hidrotérmico, onde permaneceu por seis horas à temperatura de 120°C. Ao final do processo a amostra foi centrifugada, lavada com água MiliQ, seca em uma estufa a 80 °C e macerada.

3.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Uma dispersão foi preparada adicionando 1 mL de água MiliQ, com 1 mL de isopropanol, 17 µL de Ionômero Sustainion (XA-9, 5% em etanol), *carbon black* e a amostra de SnO₂ para formar uma tinta. As proporções de *carbon black* e SnO₂ ((25/75), (50/50) e (75/25)) foram variadas neste trabalho para avaliar a produção de ácido fórmico. As suspensões foram submetidas a ultrassom de ponta durante 15 minutos com intervalos de 10/10 segundos. Após a confecção das tintas, a suspensão foi depositada sobre papel carbono (Sigracet 39 BB) por pulverização (*spray-coating*), utilizando aerógrafo vonder com mini compressor, sobre uma chapa de aquecimento a aproximadamente 120 °C.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E ELETRODOS DE SnO₂

3.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo FTIR Frontier Single Range — MIR, na região de 4000 a 220 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas com o auxílio do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu-K α com comprimento de onda de 1,5418 Å, operado com uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As medições foram realizadas na faixa de 2θ de 10 a 70° com velocidade de 1°/min.

3.3.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento da marca TESCAN modelo Vega 3 com detector de elétrons secundários e tensão de aceleração 5,0 kV acoplado a um detector de raios X por dispersão em energia EDX. As amostras foram suportadas no porta-amostras pela dispersão do pó ou do eletrodo sobre fita adesiva dupla face condutora. A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) determinou a composição elementar dos compostos de Estanho de forma semiquantitativa.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e MET de alta resolução (HRTEM) foram obtidas usando um FEI Tecnai G² F20 com tensão de operação de 200 kV

3.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) foi realizada para determinar as composições da superfície utilizando um ESCA M-Probe (Surface Science Instruments) com uma fonte de Al K α . A análise dos dados foi feita com o software CasaXPS (Casa Software Ltd.) após calibração com o sinal de carbono adventício (284,6 eV).

3.4 ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

Para avaliar o desempenho fotocatalítico das amostras de SnO₂, foi utilizado dois poluentes orgânicos, Rodamina B (RodB) e Azul de Metileno (AM). Para isto foi adicionado 25 mg de cada catalisador em um béquer com 50 mL de RodB (5 mg/L) e AM (10 mg/L). Então, as dispersões foram agitadas e expostas à radiação ultravioleta usando seis lâmpadas (Philips TUV, 15 W, emissão máxima centrada em 254 nm, e intensidade média de irradiância de 40 W.m⁻²) em um fotorreator mantido a 18°C. A fotodegradação dos corantes RodB e AM foi monitorada em intervalos regulares de tempo por espectrofotometria UV-Vis (Evolution 201/220, ThermoFisher Scientific), utilizando a absorvância máxima em 532 e 665 nm, respectivamente. Antes do experimento fotocatalítico, as suspensões foram mantidas por 12 h no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção.

Os intervalos de tempos avaliados foram (5 - 5 min por 30 min) para Rodamina - B e (2 - 2 min por 30 min) para o Azul de Metileno a absorvância do corante foi medido para verificar a eficiência no processo de degradação dos corantes.

3.5 REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂

Os experimentos de redução eletroquímica de CO₂ foram realizados utilizando uma célula eletroquímica em fluxo (marca Electrocell® modelo *Micro Flow Cell*), um potenciostato modelo PGSTAT204 (Metrohm Autolab), uma bomba peristáltica da (Gilson, Minipulse 3) um controlador de fluxo (Alborg) de gás foi utilizado para alimentar a célula com CO₂. Os experimentos foram realizados com fluxo de CO₂ de 30 mL min⁻¹ e fluxo de eletrólito na célula de 6 mL min⁻¹. Foi utilizada uma solução de KOH nas concentrações de (0,5, 1,0 e 2,0 M) como eletrólito, com 50 mL aplicados no cátodo e no ânodo. O eletrodo de referência e contra eletrodo utilizados foram Ag/AgCl e Ni respectivamente e convertidos para Reference Hydrogen Electrode (RHE) através da equação abaixo. O desempenho das amostras foi avaliado por dois experimentos eletroquímicos, curva de polarização e eletrólise (cronoamperometria).

$$E_{(RHE)} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 \text{ pH} + E^{\circ}_{Ag/AgCl}$$

A curva de polarização foi obtida pela aplicação de um potencial na faixa de -0,4 a -1,2 V vs RHE e medida da corrente durante 50 s. O experimento de eletrólise foi realizado pela aplicação de diferentes potenciais (-0,8, -1,0 e -1,2 V) durante 2 h de reação. Os gases provenientes da reação foram coletados e armazenados em uma bolsa de amostragem de gás pelo período de 20 min. Uma alíquota de 500 µL foi retirada e analisada por cromatografia gasosa no equipamento CLARUS 580, para quantificar a formação de gases. Da mesma forma, uma alíquota do eletrólito foi coletada ao final do experimento para quantificar a formação do HCOOH por RMN. A cada novo potencial, um novo eletrodo foi utilizado e um novo eletrólito foi colocado.

As análises de impedância foram realizadas em uma célula eletroquímica em fluxo, mesmo modelo e as condições experimentais foram os mesmos utilizados na redução eletroquímica de CO₂, o eletrólito utilizado foi 0,5 M KOH com 50 mL de eletrólito em fluxo a 6 mL/min e volume de CO₂ de 30 mL/min. Para a montagem do equipamento, o terra (verde) foi conectado à gaiola. As medições foram realizadas em potencial de circuito aberto, em uma faixa de frequência de 1000.000 a 0,01 Hz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV e 12 pontos por década. Todos dos potenciais descritos referem-se ao *Reference Hydrogen Electrode* (RHE).

3.6 QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE REDUÇÃO DE CO₂

3.6.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A quantificação líquida de HCOOH a partir da redução eletroquímica de CO₂ foi realizada utilizando ¹H RMN. Foi adicionado HCl (2 M) até pH 12 nas alíquotas do anólito e do católito, concentradas por evaporação a uma temperatura de 60°C por 30 min e solubilizadas em D₂O (Aldrich) + H₂O (10%+90%, respectivamente). A análise quantitativa foi realizada adicionando dimetilsulfóxido e HCOOH como padrões internos (BHARTI and ROY, 2012).

3.6.2 Cromatografia Gasosa

As análises por cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo da marca PerkinElmer modelo Clarus 580, equipado com duas colunas empacotadas (porapak N 2mm e peneira molecular) e um detector de condutividade térmica (TCD),

para monitorar a produção de H₂. Para análise, foi utilizado uma temperatura de 120 °C no injetor e 150 °C no detector, uma rampa térmica de 35-120 °C para o forno e argônio como gás de arraste com fluxo de 30 mL min⁻¹. O tempo de cada análise foi de 15 min, com o tempo de retenção dos gases detectados sendo: 0,87 min para o H₂; 1,19 min para O₂; 1,37 min para N₂. Para quantificação do número de mols de H₂ produzidos, foi realizada uma curva de calibração, empregando o mesmo reator dos ensaios fotocatalíticos contendo 10 mL da solução de água deionizada e metanol 20% v/v em atmosfera de argônio.

3.6.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A Cromatografia líquida de desempenho (HPLC) foi utilizada para quantificação dos produtos líquidos resultantes do processo de redução de CO₂ em HCOOH. Foi coletado 5 mL de amostra e neutralizada com uma solução de H₃PO₄ a 2 M, filtrada e injetada no sistema (Shimadzu modelo LC-20A com destaque, Supelcogel C610H coluna 30 cm x 7,8 mm), detector ultravioleta no comprimento de onda de 210 nm. O eluente utilizado foi uma solução aquosa de H₃PO₄ (0,1%). O fluxo da bomba 0,5 mL min⁻¹, temperatura do forno 32 °C e volume de injeção de 20 µL. Os valores obtidos nos cromatogramas foram calculados usando curva de calibração. A fim de calcular a proporção da carga elétrica que foi utilizada para formar o produto desejado o cálculo de eficiência faradaica foi realizado utilizando a equação 2.

$$\text{Eficiencia Faradaica (\%)} = \left(\frac{n \cdot F \cdot Q_{\text{produtos}}}{Q_{\text{total}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde n é o número de mols de elétrons transferidos na reação eletroquímica. F é a constante de Faraday (aproximadamente 96485 C/mol). Q_{prod} é a quantidade de carga correspondente ao produto desejado (em Coulombs). Q_{total} é a carga total passada através do eletrodo (em Coulombs).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ELEMENTAR DAS AMOSTRAS DE SnO₂

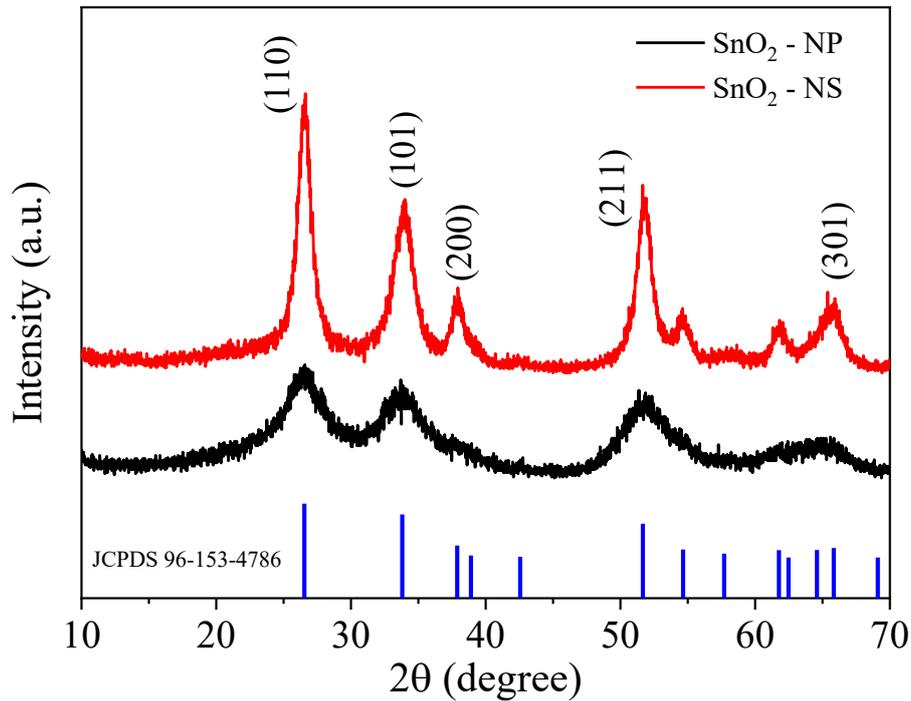
A **Figura 9** apresenta as análises de DRX das amostras de SnO₂, a principal diferença na síntese dessas amostras é o pH da síntese, já que a amostra SnO₂-NS foi sintetizada na presença de NH₄OH. É possível observar que ambas as amostras apresentam picos nítidos em 26,60, 34,01 e 37,98°, que fazem parte dos planos (110), (101) e (200), respectivamente, revelando, pois, que todas as reflexões podem ser indexadas à estrutura rutilo do SnO₂ (cassiterita, JCPDS 00-041-1445) exibindo simetria tetragonal (grupo espacial P4₂/mm) (Zhang; Liu; Jin, 2023; Jensen et al., 2012). Portanto, pode ser confirmado que o método de síntese foi eficiente na obtenção do SnO₂ cristalino e sem a presença de impurezas.

É possível observar que a amostra SnO₂-NS apresenta picos mais intensos e estreitos, o que indica que este apresenta uma estrutura mais cristalina quando comparada à amostra SnO₂-NP. Para analisar essa hipótese, foi realizado o cálculo do tamanho de cristalito **Tabela 2**, através da equação de Scherrer, onde nota-se que a amostra SnO₂-NS apresentou maior tamanho de cristalito (6,444 nm) quando comparada a amostra SnO₂-NP (1,988 nm). É sabido que o grau de cristalinidade pode interferir no desempenho catalítico do material (Liu et al., 2013), o que pode ser observado nos experimentos de fotodegradação e redução de CO₂ deste trabalho.

Tabela 2 Tamanho de cristalito para as amostras SnO₂-NS e SnO₂-NP em nm

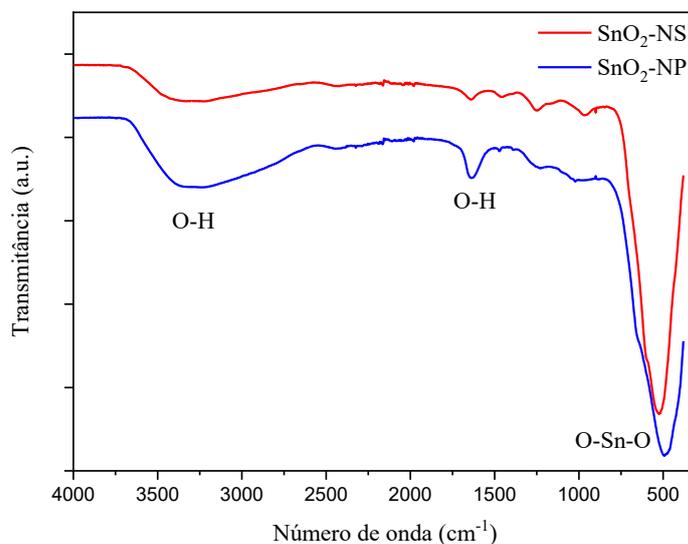
Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
SnO ₂ -NP	2,0
SnO ₂ -NS	6,4

Figura 9 Padrão de DRX das amostras SnO₂-NS e SnO₂-NP



Para investigar os grupos funcionais presentes nas amostras preparadas, foram obtidos espectros de FTIR das amostras de SnO₂ à temperatura ambiente. Na **Figura 10** é possível verificar uma banda em 3328 cm⁻¹ e uma banda 1638 cm⁻¹ típicos dos modos vibracionais dos grupos O-H para água. É visível também uma banda referente ao estiramento O-Sn-O do material, que se apresenta em 531 cm⁻¹ e 492 cm⁻¹ para SnO₂-NS e SnO₂-NP respectivamente (Chang; Yoon; Park, 2005; Van Tran et al., 2010). Esse deslocamento nos picos O-Sn-O se deve pela alteração no pH de síntese, que pode estar relacionado a mudança de grau de cristalinidade observado pelos resultados de DRX (Chand et al., 2019). Portanto, pode ser confirmado que os métodos de síntese empregados foram eficientes na obtenção do SnO₂ sem impurezas.

Figura 10 Espectro Infravermelho das amostras SnO₂-NS e SnO₂-NP



As amostras de SnO₂ obtidas tiveram sua morfologia caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As **Figuras 11** mostram as imagens dos catalisadores de SnO₂, sintetizadas em pH alcalino e neutro e tratadas hidrotérmicamente a 120 °C por 6 horas. Na **Figura 11a**, a amostra SnO₂-NP apresenta nanoesferas com tamanho médio de 5 nm e morfologia homogênea, o que indica que o método hidrotérmico foi eficiente no controle de morfologia da amostra de SnO₂. No entanto, o aumento do pH no processo de síntese resultou na formação de nanofolhas de SnO₂, o que pode ser observado para a amostra SnO₂-NS **Figura 11b**. O valor do pH interfere na morfologia do material (Sun et al., 2013) já que por um lado o pH muito baixo inibe a reação de hidrólise na solução e por outro lado, o pH muito alto, leva a aglomeração das partículas de SnO₂. Resumidamente mudanças no pH da solução precursora podem afetar o comportamento de hidrólise e condensação da solução durante a formação do gel, afetando assim a morfologia (Chand; Gaur; Kumar, 2012). O levantamento da literatura mostra que a influência do valor do pH é um fator importante na determinação da morfologia do SnO₂. O pH da solução parece ser um parâmetro crítico para a formação de fases, tamanho de partícula e morfologia estrutural (Chand et al., 2019). As imagens de MET mostram diferenças significativas na morfologia das amostras de SnO₂, o que pode esclarecer o desempenho eletrocatalítico desses materiais.

Na **Figura 12**, é possível analisar as imagens de alta resolução do material SnO₂-NP e SnO₂-NS respectivamente, onde mostra a distância interplanar do SnO₂. Dessa forma, foi possível confirmar uma distância interplanar de 0,31 nm, correspondendo aos planos de rede SnO₂ [0 0 1] para as duas amostras sintetizadas (Daltin; Addad; Chopart, 2013).

Figura 11 Imagem de Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) a) Amostra SnO₂-NP b) Amostra SnO₂-NS

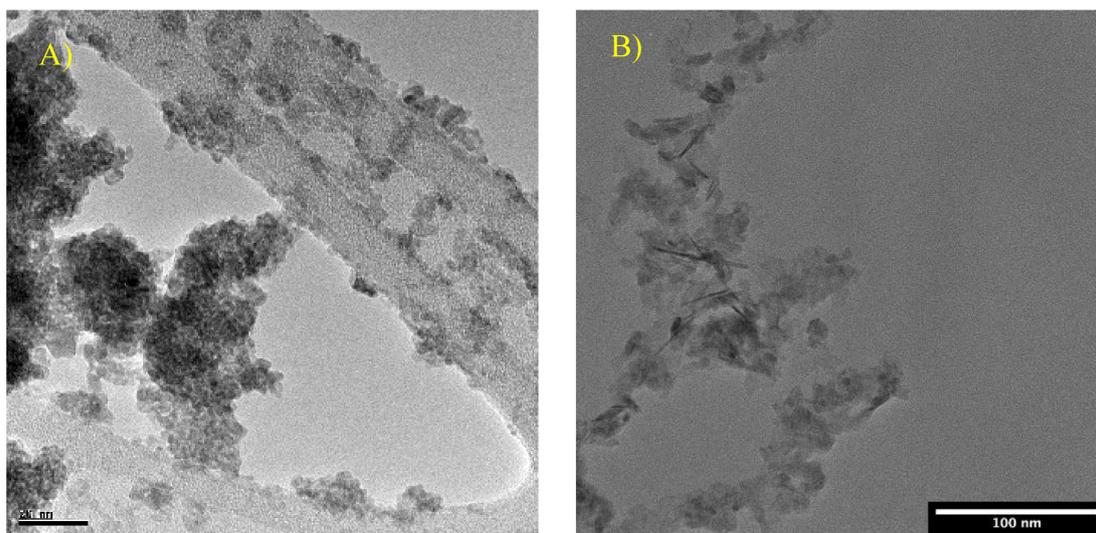
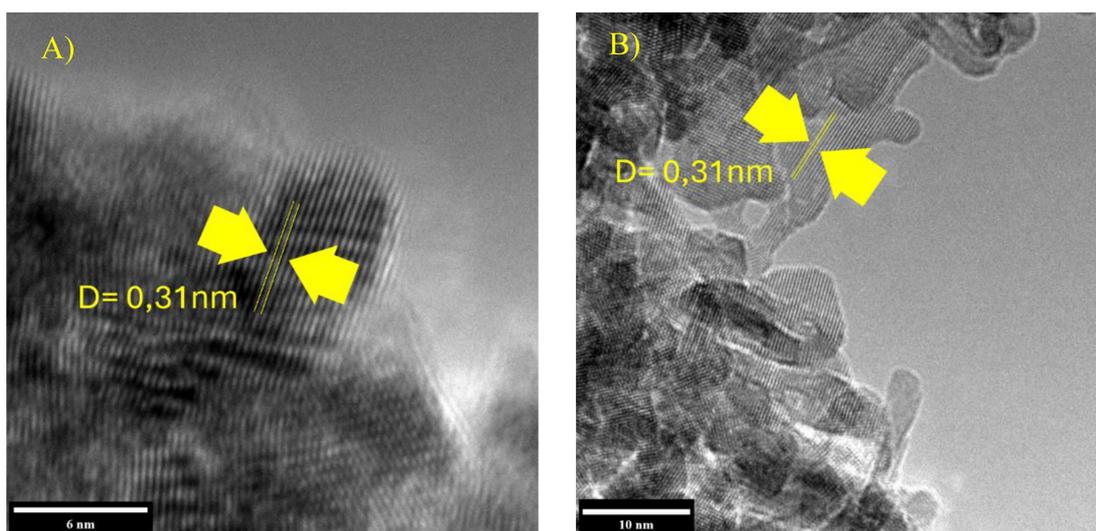


Figura 12 Imagem de Microscopia eletrônica de Transmissão de alta-resolução (HRTEM) a) Amostra SnO₂-NP b) Amostra SnO₂-NS



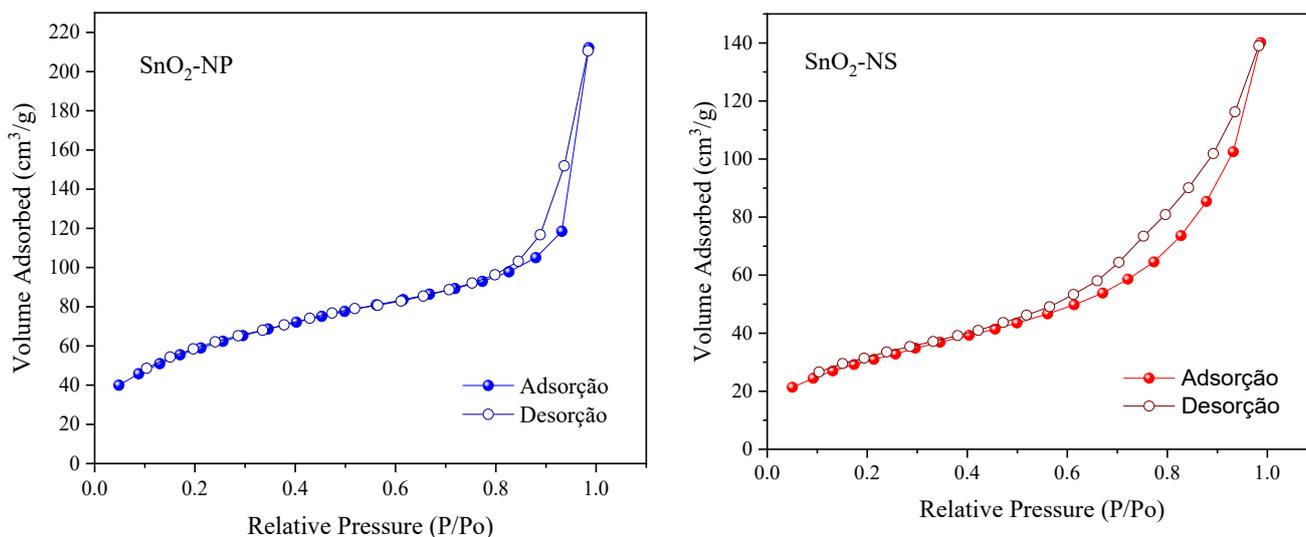
A fim de entender melhor o desempenho catalítico das amostras sintetizadas, foram realizadas análises de fisorção de nitrogênio. A **Figura 13** apresenta as isotermas

de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras SnO₂-NP e SnO₂-NS, respectivamente. Ao comparar as duas amostras foi possível identificar que ambas exibiram curvas do tipo V, demonstrando que os materiais de SnO₂ têm uma estrutura mesoporosa (Alothman, 2012). As áreas de superfície específica de SnO₂-NS e SnO₂-NP foram 110,482 e 208,442 m²/g, respectivamente. As amostras SnO₂-NS e SnO₂-NP apresentaram tamanhos de poros semelhantes, possivelmente devido ao tratamento hidrotérmico realizado em ambas. A amostra SnO₂-NS exibiu tamanho de poros de 1,92 nm, enquanto a amostra SnO₂-NP apresentou 1,72 nm, valores muito inferiores aos encontrados em sínteses similares de SnO₂ (Li; Lin; Qu, 2013; Zhang et al., 2016). Os valores podem ser visualizados na **Tabela 3**.

Tabela 3 Dados de fisorção de nitrogênio para as amostras SnO₂-NS e SnO₂-NP

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (nm)
SnO ₂ -NS	110,5	0,18	1,92
SnO ₂ -NP	208,4	0,24	1,72

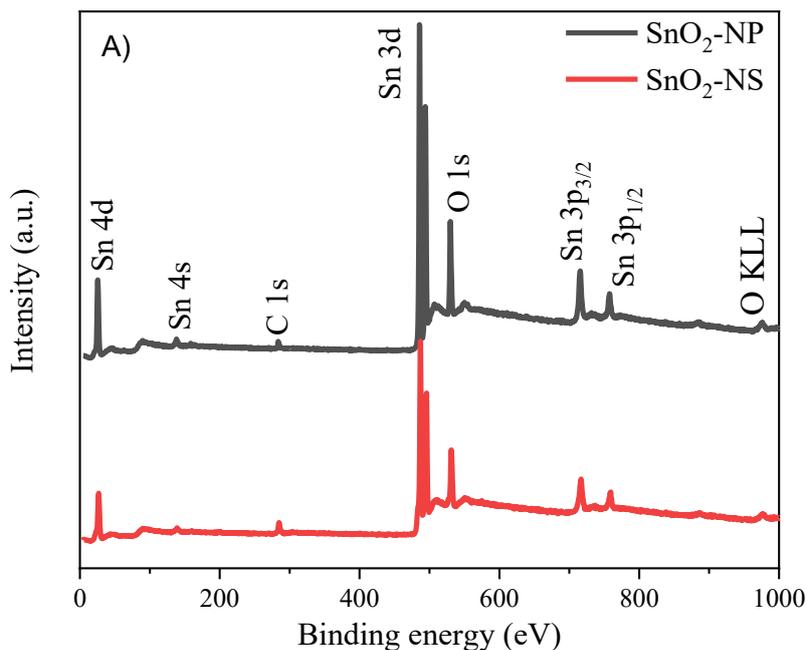
Figura 13 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a) Amostra SnO₂-NP b) Amostra SnO₂-NS



Com o objetivo de investigar a composição das amostras, os estados de oxidação e grupos superficiais, as amostras de SnO₂ foram caracterizadas por XPS. A **Figura 14** mostra a varredura *survey* do material sintetizado em uma ampla faixa de energia de

ligação de 50 eV a 1000 eV, onde pode ser verificado que ambas as amostras apresentam picos relacionados aos elementos Sn, O e C, com o perfil similar. O carbono foi utilizado para calibrar os espectros de XPS e não faz parte da composição das amostras. Portanto, fica claro que as amostras não apresentam nenhuma impureza advinda do processo síntese.

Figura 14 Espectro de XPS *survey* das amostras de SnO₂



O espectro de alta resolução do O 1s foi obtido para ambas as amostras e são apresentados na **Figura 15a**. As duas amostras apresentam um pico assimétrico de O 1s que indica o ambiente químico variante de oxigênio na rede, onde o pico centrado em 530,8 eV corresponde ao oxigênio da rede superficial ligado aos átomos de Sn, enquanto a sua assimetria é normalmente atribuída a grupos -OH ou moléculas de H₂O adsorvidas ao Sn e a vacâncias de oxigênio. Estes resultados estão de acordo com os estudos anteriores (Gubbala et al., 2009; Kar et al., 2009; Thiel, 1987).

O espectro de alta resolução do Sn 3d foi obtido para ambas as amostras e são apresentados na **Figura 15b**. Para a amostra SnO₂-NP pode ser observado que o acoplamento spin-órbita resultou na divisão do núcleo Sn 3d em um duplete simétrico com energias de ligação em ~ 495,5 eV e ~486,9 eV para Sn3d_{3/2} e Sn3d_{5/2} referente ao estado de oxidação Sn⁴⁺, respectivamente. No entanto, a amostra SnO₂-NS apresenta um duplete na região do Sn 3d assimétrico, que indica a presença de mais de um estado de

oxidação do Sn. A deconvolução de ambos os picos Sn3d_{3/2} e Sn3d_{5/2} **Figura 16** revelou a presença de dois picos adicionais com intensidade muito menor do que o pico referente ao Sn⁴⁺ e que se centraram em 494,7 e 486,3 eV, atribuídos ao Sn²⁺, o que é provavelmente devido a existência de vacância de oxigênio na superfície (Aslam et al., 2018). Portanto, pode ser verificado que a mudança de pH de síntese resultou na alteração do estado de oxidação dos átomos de Sn nas amostras de SnO₂ (Dutta et al., 2018; Salvini et al., 2022).

Figura 15 a) Espectro de XPS de alta resolução do O1s das amostras de SnO₂ b) Espectro de XPS de alta resolução do Sn 3d das amostras de SnO₂

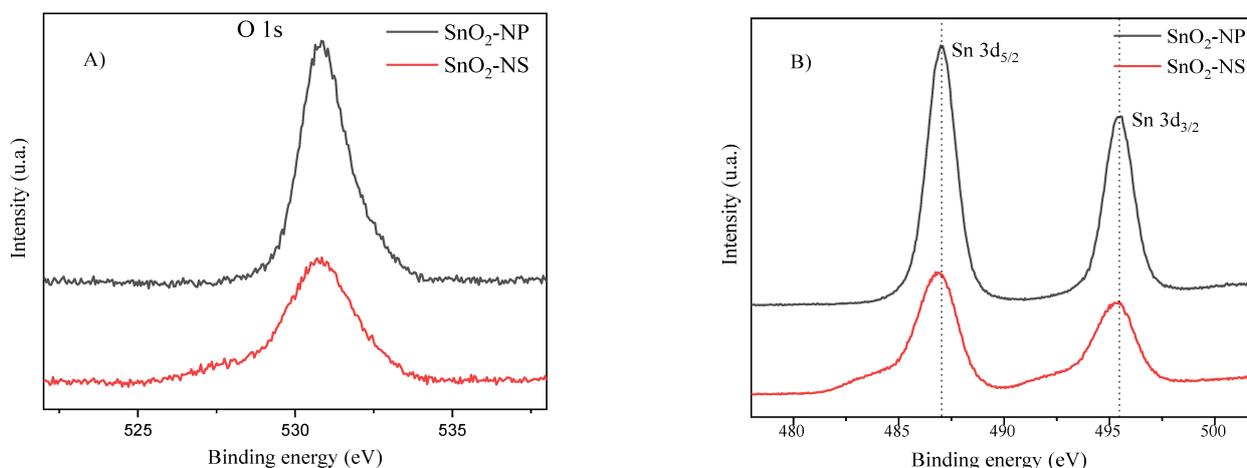
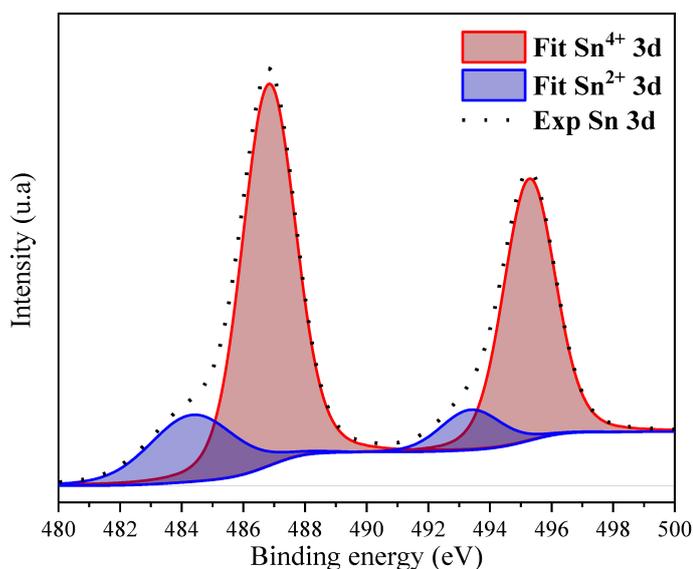


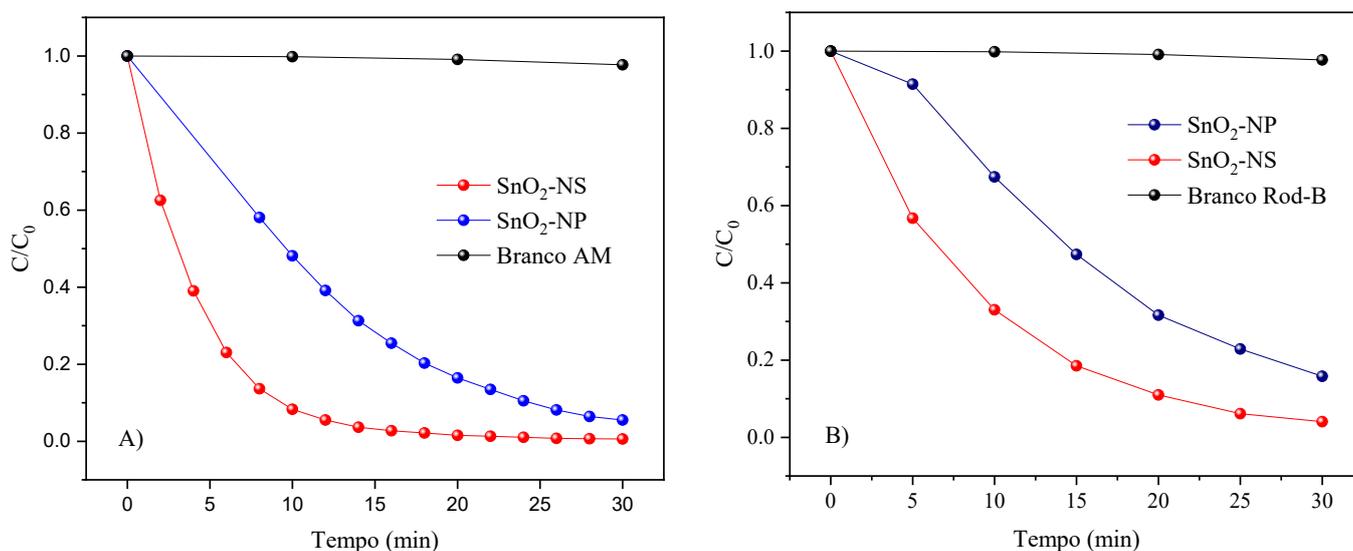
Figura 16 Deconvolução do espectro de Alta Resolução do Sn 3d da amostra SnO₂-NS.



4.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DAS AMOSTRAS DE SnO₂

O desempenho fotocatalítico das amostras de SnO₂ sintetizadas foi investigado utilizando dois poluentes orgânicos, Azul de Metileno (**Figura 17a**) e Rodamina B (**Figura 17b**). Pode ser observado que apenas a ação da radiação ultravioleta, sobre os corantes, não provocou uma degradação significativa do composto orgânico, sendo que cerca de 2,3% foi degradado em 30 min. A amostra tratada em pH básico (SnO₂-NS) apresentou um aumento da atividade fotocatalítica, quando comparada com a amostra obtida em pH neutro (SnO₂-NP) provavelmente porque a síntese em pH alcalino resultou na diminuição do tamanho das partículas e na formação de nanofolhas de SnO₂ como observado pelas imagens de MET. A amostra SnO₂-NS apresentou uma atividade maior do que a amostra SnO₂-NP, já que observou-se a descoloração completa do corante Azul de metileno sob irradiação UV (**Figura 17a**) e uma descoloração superior a 75% para o corante Rodamina- B (**Figura 17b**) em 30 min de reação. A amostra SnO₂-NS apresenta uma maior atividade provavelmente devido a mudança de pH que resultou em uma morfologia de nanofolhas e aos dois estados de oxidação do Sn presentes na mesma amostra, que resultam em uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio na sua superfície. Este resultado está de acordo com o observado por outros autores (Han et al., 2019; Yang et al., 2018).

Figura 17 Descoloração de corantes para as amostras SnO₂-NP e SnO₂-NS a) Azul de Metileno b) Rodamina - B



Considerando que a fonte de luz utilizada é constante, e o número de sítios ativos do fotocatalisador é dependente somente da sua área superficial, desde que não ocorra envenenamento destes durante o processo, é esperado que a reação siga uma cinética de primeira ou segunda-ordem, porém é comumente observado que em testes de fotodegradação de corantes orgânicos ocorre a cinética de primeira ordem (Silva et al., 2022; Souza et al., 2024), podendo aplicar o seguinte modelo (3):

$$(1^{\text{a}} \text{ ordem}) \quad v = -\frac{d[\text{Rod. B}]}{dt} = k[\text{Rod. B}] \quad (3)$$

Onde, v é a velocidade da reação, $[\text{Rod. B}]$ é a concentração do corante, t é o tempo, e k é a constante cinética da reação. Integrando as leis de velocidade obtemos as seguintes equações (4):

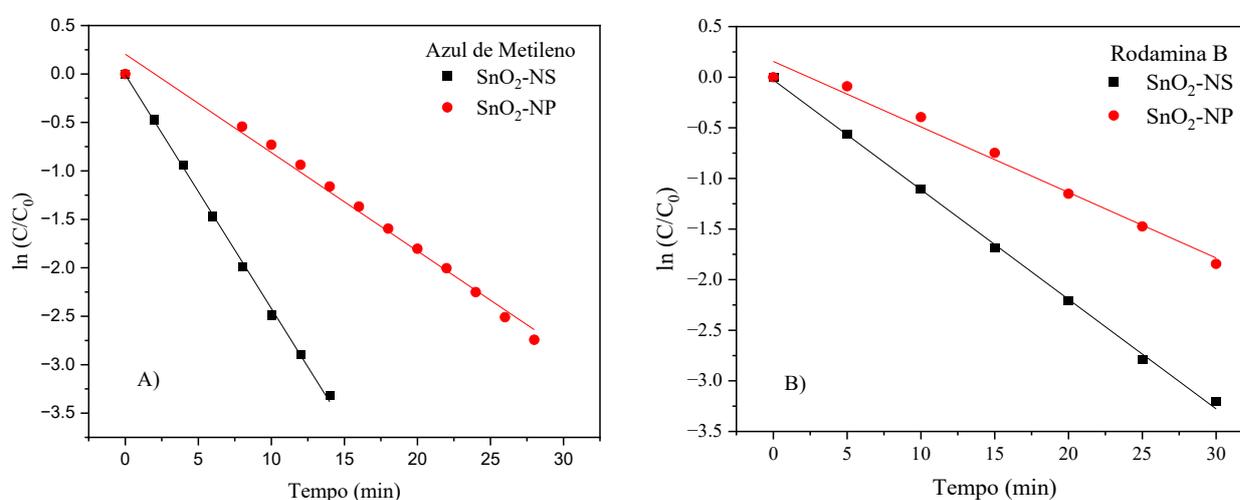
$$(\text{Eq. integrada de } 1^{\text{a}} \text{ ordem}) \quad \ln \frac{[\text{Rod. B}]}{[\text{Rod. B}]_0} = -kt \quad (4)$$

A equação linearizada de pseudo-primeira ordem foi aplicada aos dados da cinética de fotodegradação dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno. As constantes de velocidade de primeira ordem e os gráficos de cinética de degradação são apresentadas na **Tabela 4** e **Figura 18** respectivamente, onde o ajuste da curva é mostrado pelos valores de coeficiente de correlação linear (R^2), o que confirma que o mecanismo de fotodegradação dos corantes segue por um mecanismo de primeira ordem. Ao comparar os valores da constante cinética da reação obtidos, nota-se que a amostra SnO₂-NS apresentou uma cinética de degradação do corante aproximadamente duas vezes maior do que a amostra SnO₂-NP. A amostra SnO₂-NS apresenta um desempenho fotocatalítico superior a outras amostras com morfologia de nanoesferas que foram estudadas em condições similares e apresentados na literatura (Silva et al., 2022; Da Silva et al., 2023).

Tabela 4 Constantes cinéticas da reação de fotodegradação dos corantes Rodamina B (k_{RodB}) e Azul de Metileno (k_{AzulM}) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2) para as amostras de SnO_2 .

Amostra	$k_{\text{rodB}} \times 10^{-2} / \text{min}^{-1}$	R^2_{rodB}	$k_{\text{AzulM}} \times 10^{-2} / \text{min}^{-1}$	R^2_{AzulM}
$\text{SnO}_2\text{-NS}$	10,9	0,99	24,1	0,99
$\text{SnO}_2\text{-NP}$	6,4	0,98	10,1	0,99

Figura 18 Cinética de descoloração de corantes para as amostras $\text{SnO}_2\text{-NP}$ e $\text{SnO}_2\text{-NS}$ a) Azul de Metileno b) Rodamina - b



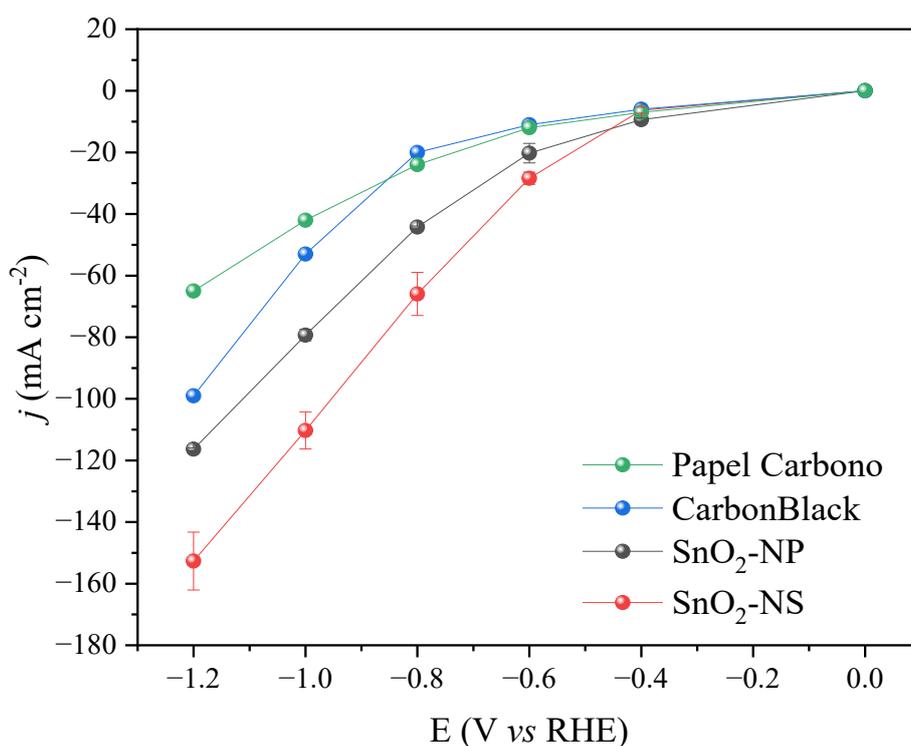
4.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ELETROCATALITICO DAS AMOSTRAS DE SnO_2

Como discutido na introdução deste trabalho, a utilização de eletrodos de difusão gasosa em uma célula eletroquímica em fluxo de três compartimentos permite a alimentação do CO_2 diretamente na interface catalisador/eletrólito, sem a necessidade de solubilizá-lo em meio aquoso, o que melhora drasticamente o desempenho na redução de CO_2 . Portanto, os eletrodos de difusão gasosa contendo as amostras SnO_2 foram aplicados na redução eletroquímica de CO_2 .

Para analisar a atividade catalítica dos eletrodos na formação de HCOOH , foi realizado curvas de polarização que mostram as densidades de corrente para cada eletrodo de SnO_2 em função do potencial aplicado. A densidade de corrente é um dado importante, pois indica a taxa de conversão de CO_2 em HCOOH . Em geral, uma maior densidade de

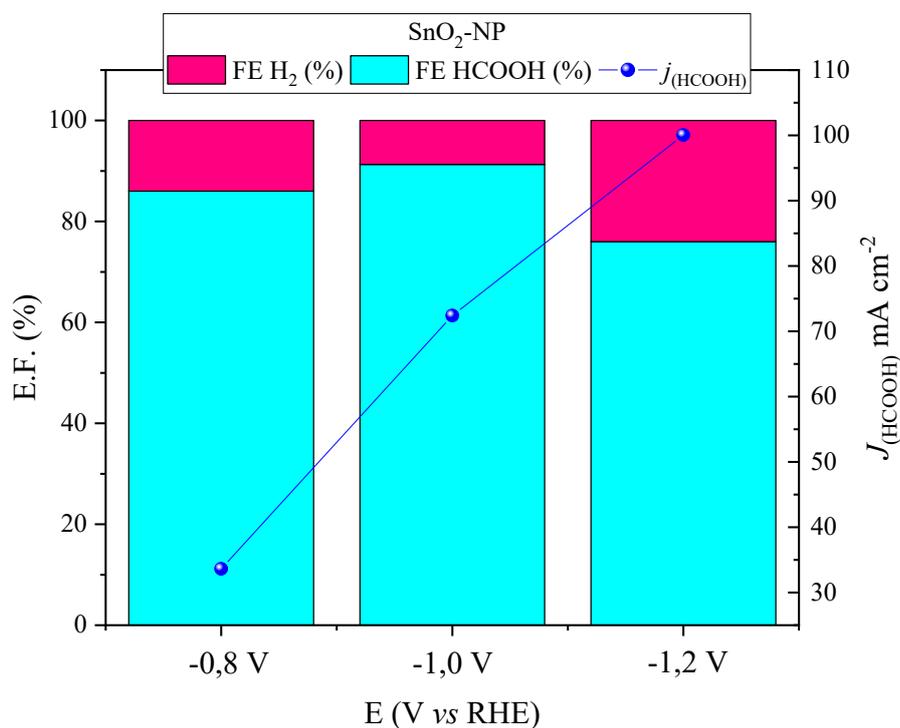
corrente no processo corresponde a uma maior taxa de formação de produtos, como o HCOOH. Os resultados observados na **Figura 19** apontam que ambas as amostras apresentaram densidades de corrente superiores a -100 mA cm^{-2} . Nota-se também que esses valores são aproximadamente 10 vezes maiores do que os encontrados para célula-H (Chowdhury et al., 2022) utilizando óxido de estanho puro (Puppini et al., 2021). Pode ser verificado que a amostra SnO₂-NS apresentou uma densidade de corrente superior a amostra SnO₂-NP, de aproximadamente -152 mA cm^{-2} contra -116 mA cm^{-2} , respectivamente. Foram realizados experimentos controle para verificar a influência do papel carbono e *carbon black* + ionômero na atividade catalítica, podendo-se observar que o papel carbono puro apresentou uma densidade de corrente máxima na faixa de -70 mA cm^{-2} e a adição do *carbon black* promoveu o aumento da densidade de corrente para aproximadamente -100 mA cm^{-2} , conseqüentemente, ambos os eletrodos sem o SnO₂ apresentaram densidades de corrente muito inferiores em comparação aos eletrodos contendo o catalisador. Importante ressaltar que a densidade de corrente apresentada pelo papel carbono puro e modificado com *carbon black* e o ionômero não confirma a redução de CO₂, visto que a reação observada pode ser apenas relacionado a evolução de H₂ sendo necessário a análise dos produtos formados para confirmação.

Figura 19 Curva de polarização para SnO₂ usando KOH 0.5 M com fluxo de 5 mL/min e fluxo de CO₂ de 30 mL/min.



Foi realizado um experimento de eletrólise (cronoamperometria) em diferentes potenciais (-0,8, -1,0 e -1,2 V vs RHE) durante 2 h para avaliação da eficiência faradaica das amostras. Os resultados mostram que o HCOOH é o único produto na fase líquida e o H₂ presente em baixas quantidades é o único produto na fase gasosa, por toda a faixa de potenciais. A **Figura 20** apresenta a eficiência faradaica para a amostra SnO₂-NP, com uma proporção de 50% de catalisador/ *carbon black* e 0,5 M KOH, sendo possível observar que em potenciais mais negativos a produção de HCOOH é inferior a 80%, já nos potenciais moderados, -0,8 e -1,0 V vs RHE é notável uma melhora na produção. A queda na eficiência faradaica em potenciais mais negativos como em -1,2 V vs RHE é resultado da evolução de hidrogênio, que começa a competir com a produção de HCOOH (Bejtka et al., 2019; Prakash; Viva; Olah, 2013; Köleli et al., 2003; Jitaru et al., 1997).

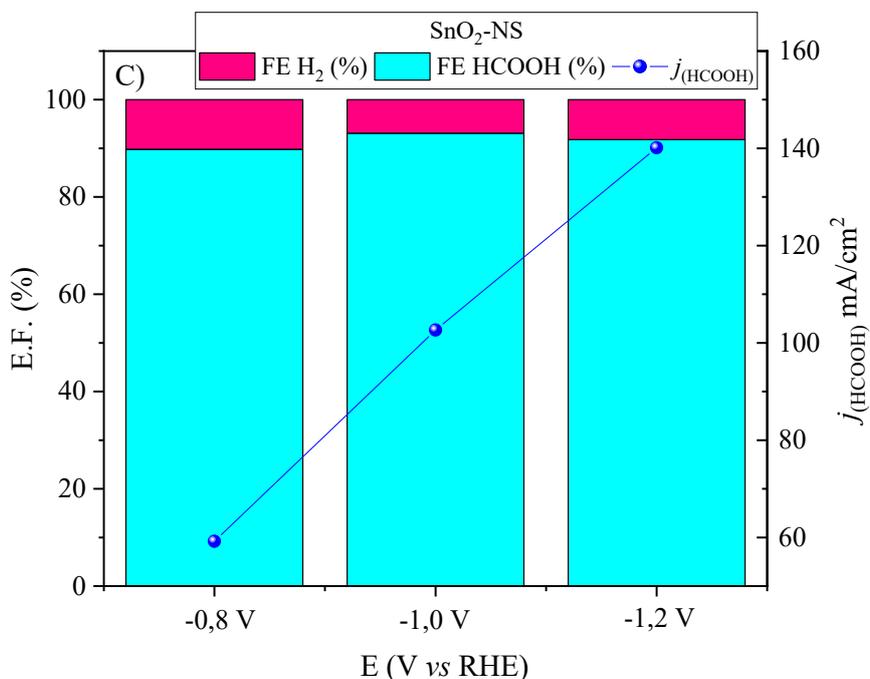
Figura 20 Eficiência faradaica em função do potencial para a amostra SnO₂-NP com eletrólito KOH 0.5 M e fluxo de CO₂ de 30 mL/min, em 120 min de reação.



A **Figura 21** mostra os dados de eficiência faradaica para a amostra SnO₂-NS, sendo possível observar que essa amostra obteve um melhor desempenho catalítico na redução de CO₂ em HCOOH, pois em todos os potenciais aplicados a eficiência faradaica foi igual ou superior a 90%. A medida que o potencial diminui ainda mais, é possível

perceber uma queda na E.F. do processo, isso pode ser causado pela evolução de hidrogênio em potenciais muito negativos. A reação de evolução de hidrogênio acaba competindo com a redução de CO_2 sob essas condições (Prakash; Viva; Olah, 2013; Köleli et al., 2003; Jitaru et al., 1997). Esse perfil apresentado para as duas amostras é observado também nos trabalhos de Fu et al., (2016) e Bejtka et al., 2019, onde em potenciais mais negativos houve uma perda da E.F. Porém os eletrodos preparados neste trabalho, mesmo com uma E.F. menor em potenciais mais negativos, apresentou aumento da densidade de corrente parcial de HCOOH conforme os potenciais se tornam mais negativos, tendência observada também por (Bejtka et al., 2019). Portanto, a amostra $\text{SnO}_2\text{-NS}$ apresentou um melhor desempenho na redução eletrocatalítica de CO_2 em comparação com a amostra $\text{SnO}_2\text{-NP}$, devido a sua maior densidade de corrente e maior seletividade na formação de HCOOH . Isto pode estar relacionado a maior cristalinidade, a morfologia de nanofolhas e a presença de dois estados de oxidação que esta amostra apresenta (Dutta et al., 2018). Este resultado também está de acordo com a observação que a morfologia de nanofolhas do SnO_2 causou uma diminuição na resistência a transferência de carga em comparação com a amostra $\text{SnO}_2\text{-NP}$.

Figura 21 Eficiência faradaica em função do potencial para a amostra $\text{SnO}_2\text{-NS}$ com eletrólito KOH 0.5 M e fluxo de CO_2 de 30 mL/min, em 120 min de reação.



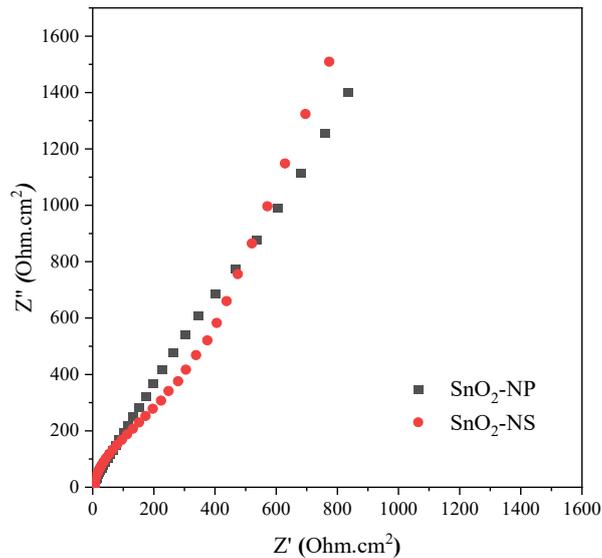
Vale ressaltar que foram realizados experimentos de eletrólise controle (se adição do catalisado SnO₂) nas mesmas condições empregadas para as amostras com o papel carbono puro e modificado com *carbon black* + ionômero onde foi verificado que este produziu apenas o H₂ como produto de reação, o que mais uma vez confirma que os materiais de SnO₂ sintetizados são os catalisadores da reação de redução de CO₂.

Para identificar e caracterizar as propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com eletrodos condutores, foram realizadas análises de impedância (EIS). As medições foram feitas em uma célula eletroquímica de fluxo com 0,5 M de KOH como eletrólito. A **Figura 22** mostra os resultados de EIS das amostras depositadas em papel de carbono e misturadas com *carbon black*, onde é possível observar que todos os eletrodos são condutores. Os valores de R_{CT} registrados para os eletrocatalisadores SnO₂-NS e SnO₂-NP foram 266,2 e 317,6 Ω, respectivamente (**Tabela 5**). A menor resistência à transferência de carga da amostra SnO₂-NS sugere que o duplo estado de oxidação presente na amostra (Sn²⁺ e Sn⁴⁺) pode influenciar efetivamente a cinética da reação e a dinâmica de carga interfacial durante a eletrorredução de CO₂ para HCOOH, quando comparado ao SnO₂-NP, já que trabalhos como o de Dutta, et al., (2018) apresentam o Sn²⁺ como o estado de oxidação mais ativo para redução eletroquímica de CO₂ em HCOOH.

Tabela 5 Resistências da solução (R_s), resistência a transferência de carga e capacitâncias do SnO₂

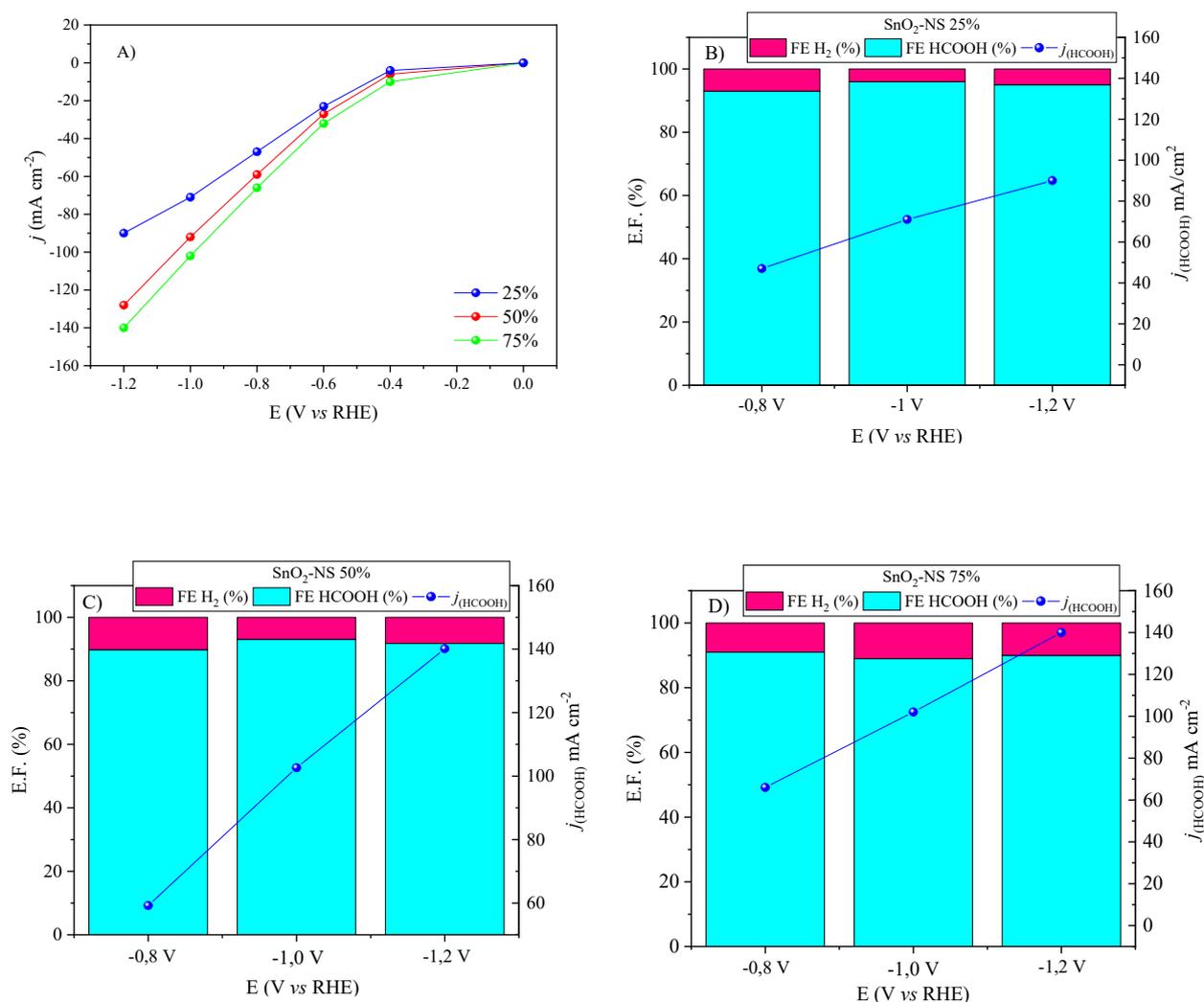
Samples	R _s	R _p	C	n
SnO ₂ -NS	3,42 Ω	266,2 Ω	0,003 F	0,96
SnO ₂ -NP	3,78 Ω	317,6 Ω	0,005 F	0,91

Figura 22 Espectro de impedância eletroquímica para as amostras de SnO₂-NP e SnO₂-NS com eletrólito 0,5 M KOH (gráficos de Nyquist)



Para otimizar o desempenho da amostra SnO₂-NS na redução eletroquímica de CO₂, fatores como a concentração do catalisador e do eletrólito foram avaliadas. Com a modificação dos novos parâmetros, a **Figura 23a** mostra as curvas de polarização para diferentes razões entre o catalisador e o *carbon black* (25, 50 e 75% wt.) depositada no papel carbono. Foi observado que com o aumento da concentração do catalisador na superfície do eletrodo as densidades de corrente foram aumentadas, sendo que a amostra SnO₂-NS contendo 75% Wt de catalisador/ *carbon black* alcançou densidades de corrente maiores que -140 mA.cm⁻². É possível analisar que os eletrodos com menor concentração de catalisador apresentaram valores de eficiência faradaica superiores a 90% (**Figura 23b**), diferente das amostras com maior quantidade de catalisador (**Figura 23c,d**). Porém a densidade de corrente parcial foi maior nos eletrodos com maiores concentrações de catalisador, indicando que mais CO₂ foi convertido em HCOOH.

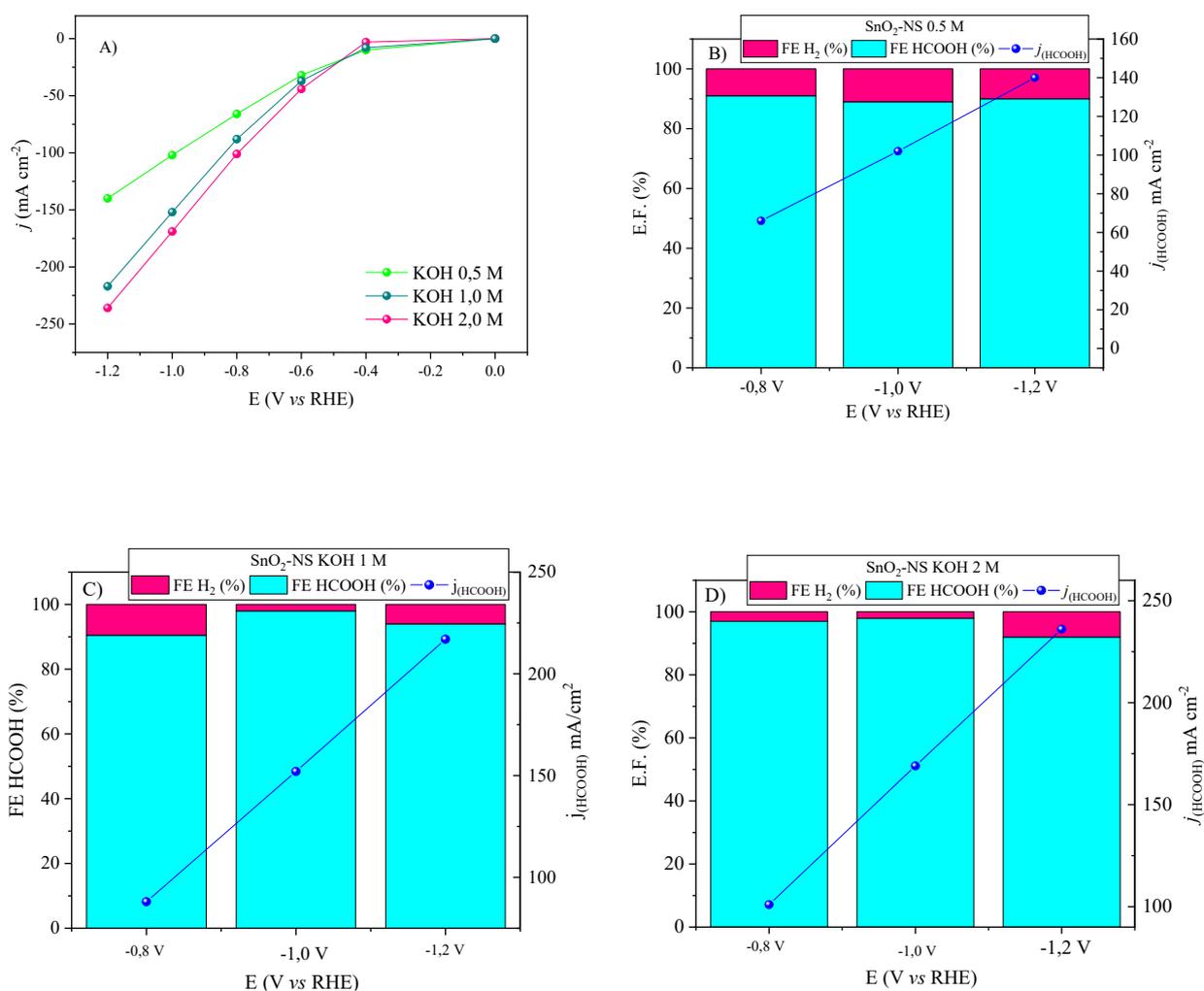
Figura 23 a) Curva de polarização avaliando a concentração de SnO₂ na superfície do eletrodo em 0,5 M KOH e fluxo de CO₂ de 30 mL min⁻¹. Eficiência faradaica e densidade de corrente parcial obtidos por eletrólise de 2 h para as amostras com diferentes quantidades de SnO₂. b) SnO₂-NS 25% c) SnO₂-NS 50% d) SnO₂-NS 75%.



Em seguida, na **Figura 24a** ilustra como a variação da concentração de eletrólito influencia a densidade de corrente do experimento. A concentração do eletrólito foi variada em 0,5, 1,0 e 2,0 M, sendo possível observar que a densidade de corrente aumentou em maiores concentrações de eletrólito. Densidades de corrente na faixa de - 236 mA cm⁻² foram obtidas para a amostra SnO₂-NS em 2,0 M KOH. Nota-se também na **Figura 24c** que os experimentos realizados com 1,0 M KOH obtiveram melhor resposta na conversão para HCOOH, ultrapassando uma eficiência de 95% para o potencial - 1,0V vs RHE, no mesmo potencial, os experimentos em 2,0 M KOH (**Figura 24d**) também mostraram uma excelente redução de CO₂, porém é possível observar que a eficiência é um pouco menor para o potencial de -1,2 V vs RHE quando

comparado aos experimentos 1,0 M KOH. Experimentos recentes com eletrólitos de potássio indicam que aumentar a concentração de eletrólito reduz o sobrepotencial, aumenta a eficiência faradaica para HCOOH e melhora as densidades de corrente (Gorthy et al., 2023).

Figura 24 a) Curva de polarização avaliando o efeito da concentração do eletrólito (0,5 1,0 e 2,0 M de KOH) com 75% de catalisador. Eficiência faradaica e densidade de corrente parcial obtidos por eletrólise de 2 h para as amostras com diferentes concentrações de KOH b) 0,5 M c) 1,0 M d) 2,0 M



Os resultados observados nesse trabalho apresentam excelente desempenho catalítico e ótima seletividade para reduzir CO₂ em HCOOH, o que tornar esses materiais competitivos quando comparados aos existentes na literatura. Os catalisadores sintetizados obtiveram densidades de correntes elevadas, sendo as condições otimizadas de -236,0 mA cm⁻² com uma eficiência faradaica de 98%. É importante ressaltar que ainda é possível otimizar alguns parâmetros para se obter resultados mais satisfatórios, tais

como na **Tabela 6** onde é possível observar os valores obtidos nesse trabalho bem como trabalhos similares a este encontrados em buscadores como o *Web of Science*.

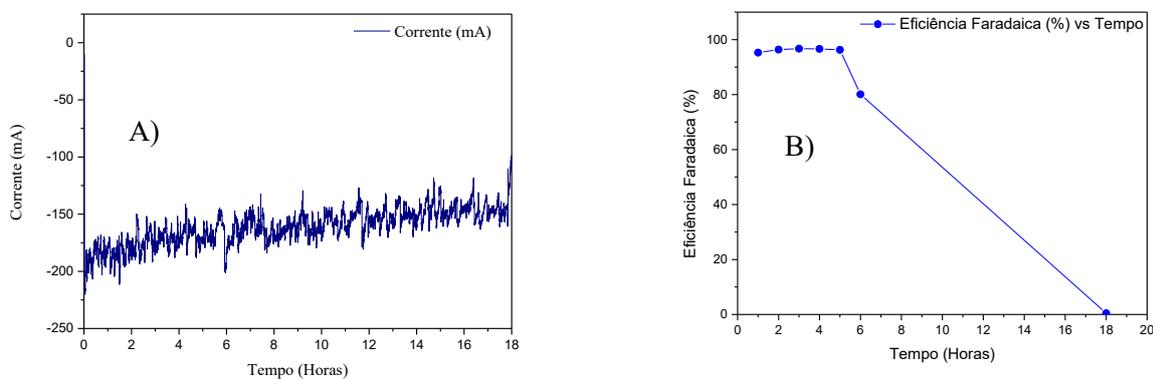
Tabela 6 Materiais baseados em Sn com o melhor desempenho em termos de eficiência faradaica e densidade de corrente.

Material	Morfologia	Eletrólito / Concentração	Potencial (V vs RHE)	E.F. (%)	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Referência
SnO ₂	Nanofolhas	KOH 2 M	-1,2	98	-236,0	Este trabalho
SnO ₂ e Sn em malha de carbono	Fibras	KOH 1 M	- 1,18	93	-174,86	Ning et al., 2021
SnO ₂ /F	Nanopartículas	KOH 1 M	-1,3	70	-250,0	Ko et al., 2022
SnO ₂ Seguro	Bastões	KOH 1 M	-1,05	85	-100,0	Khizarak et al., 2024
SnO ₂	Nanopartículas	KOH 1 M	*	82	-113,0	Lu et al., 2018
SnO ₂	Nanopartículas	KOH 1 M	*	65	-100,0	Jiang et al., 2023
SnO ₂	Nanopartículas	KOH 1 M	*	44,9	-300	Merino- Garcia et al., 2021
SnO ₂	Nanopartículas	KOH 1 M	*	49,4	-45	Díaz-Sainz et al., 2020

*Não informado

Por fim, com o objetivo de avaliar a estabilidade dos eletrodos de SnO₂-NS na redução eletroquímica de CO₂, este foi aplicado no processo de eletrólise por 18h. A **Figura 25a** apresenta a curva de cronoamperometria, onde pode ser observado que a densidade de corrente foi praticamente mantida ao longo das primeiras 6 horas de reação. A **Figura 25b** apresenta a eficiência faradaica medida ao longo das 18 horas de reação e também pode ser observado que esta é praticamente mantida durante as 6 primeiras horas de reação. Por outro lado, após 6 horas de reação apesar da densidade de corrente ser mantida a eficiência faradaica zero. Isso pode estar relacionado a perda da hidrofobicidade do papel carbono.

Figura 25 a) Cronoamperometria de 18 horas de reação para a amostra SnO₂-NS com eletrólito 1 M KOH b) Estabilidade do eletrodo SnO₂-NS em 18 horas de reação avaliando a eficiência faradaica em função do tempo



Para confirmar os mecanismos de degradação dos eletrodos, foram realizados experimentos de MEV-EDS da superfície antes e após a reação. Na **Figura 28a** é possível observar uma deposição homogênea do material depositado, que leva uma melhor redução eletroquímica de CO₂, uma vez que o papel carbono se mostra seletivo apenas para evolução de hidrogênio, o que pode ser observado após horas de reação, onde o catalisador é lixiviado pelo eletrólito. Na **Figura 28b** é observado o eletrodo de difusão gasosa após 120 min de reação, na imagem é visível a predominância de estruturas cristalizadas, referente a formação de KHCO₃, que cristalizou na superfície do eletrodo.

A **Figura 29** mostra o espectro EDS do eletrodo utilizado nos testes de estabilidade onde é visível uma dispersão homogênea das amostras, mostrando que o método de confecção via *spray-coating* foi eficiente, onde também é visível que há maiores quantidades de estanho do que de carbono. A **Figura 30** mostra o espectro EDS do eletrodo, sendo possível observar a presença significativa de K (potássio) o que confirma essa hipótese. A lixiviação do catalisador da superfície do eletrodo pode ser confirmada pelas análises de EDS antes e depois da reação, também é visível as maiores quantidades de carbono na superfície do eletrodo do que estanho.

Diversos trabalhos relatam que a deposição do sal (KHCO₃) durante a reação de redução de CO₂ é responsável por reduzir a hidrofobicidade do papel carbono e por consequência causar o processo de alagamento do eletrodo (*flooding process*), que faz com que o CO₂ não seja fornecido diretamente à interface catalisador/ eletrólito favorecendo a reação de evolução de H₂ (Álvarez-Gómez; Varela, 2023; Nwabara et al.,

2020). A estratégia da eletrólise pulsada com ciclos anódicos e catódicos vem sendo realizado para remover o sal e superar esse desafio (Chung et al., 2024). A lavagem do sistema com água em intervalos regulares também vem sendo aplicado para promover a solubilização do sal (Álvarez-Gómez; Varela, 2023; Lai et al., 2023). A eficácia dessas estratégias será avaliada em trabalhos futuros do grupo.

Figura 26 Eletrodo de difusão gasosa com deposição de SnO₂-NS a) antes do processo eletrocatalítico b) após 120 min de reação

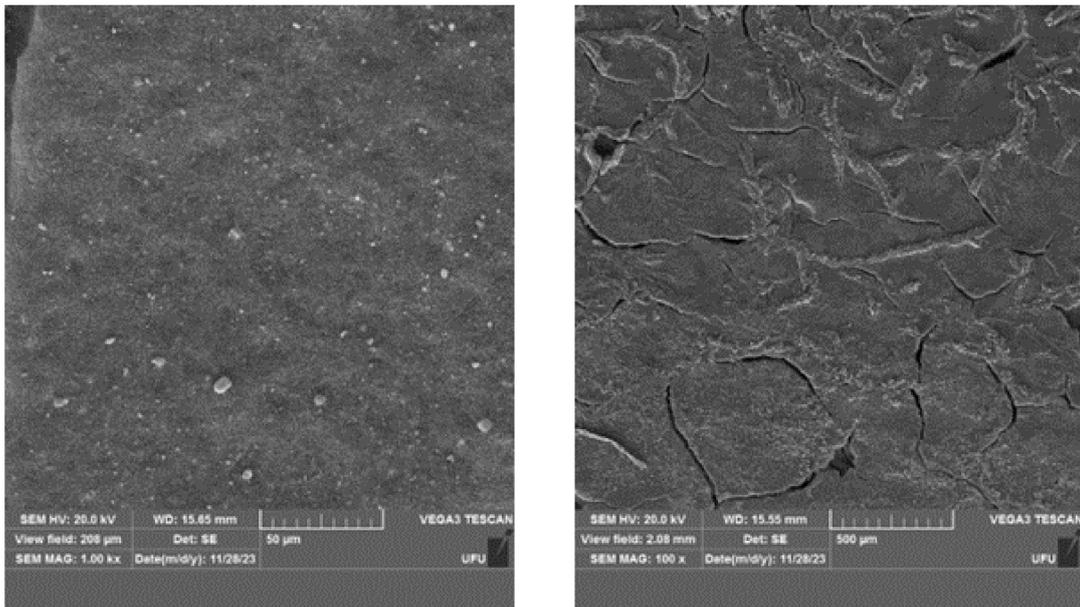


Figura 27 MEV e EDS do eletrodo SnO₂-NS antes do processo catalítico

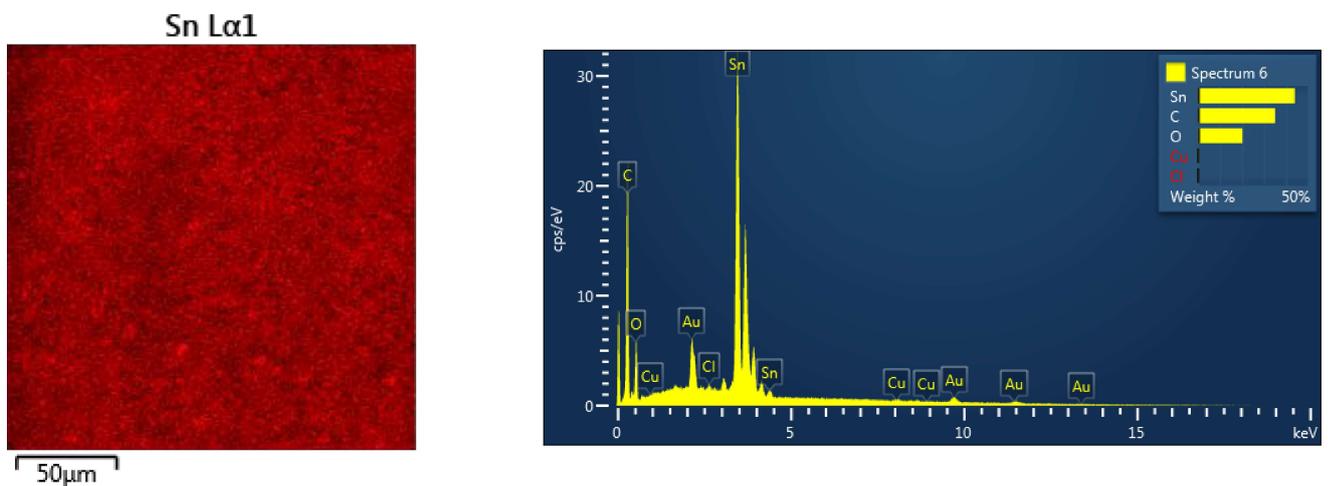
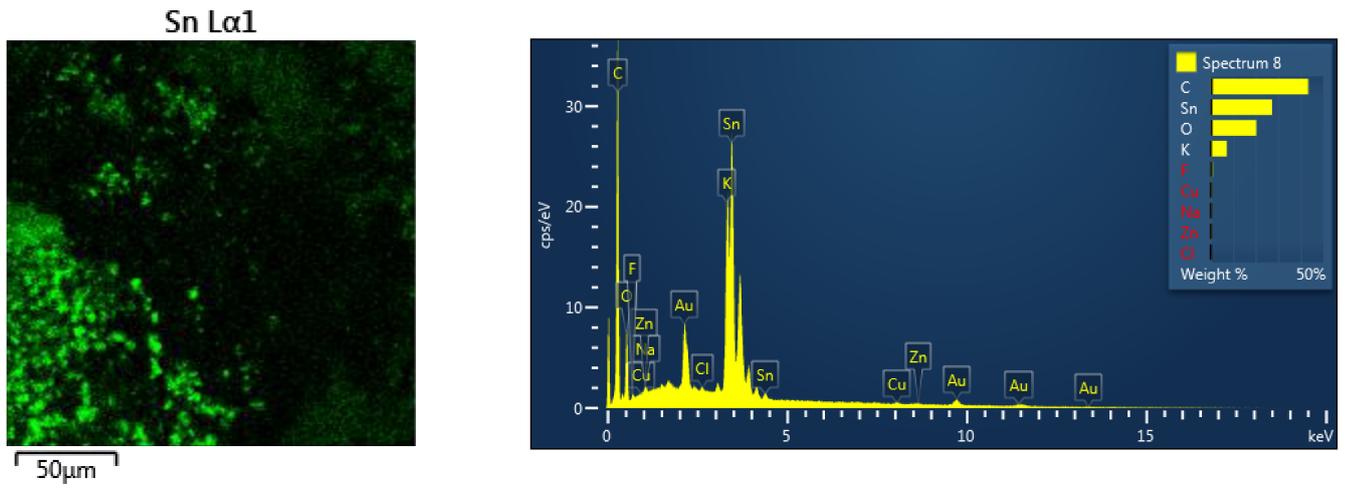


Figura 28 MEV e EDS do eletrodo SnO₂-NS após 120 min de reação



5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, é possível concluir que os métodos empregados para síntese de óxido de estanho apontaram significativa mudança em suas propriedades estruturais e superficiais das amostras resultantes. O método de síntese utilizado também causou alterações significativas na morfologia das amostras de SnO₂. Os materiais a base de SnO₂ obtidos via rota hidrotermal obtiveram potencial significativo para aplicação eletrocatalítica na redução de CO₂ em HCOOH. A amostra SnO₂-NS apresentou morfologia de nanofolha, enquanto a amostra SnO₂-NP apresentou morfologia de nanoesferas, demonstrando que o pH tem um efeito significativo na morfologia do SnO₂. As técnicas de caracterização mostram que as amostras de SnO₂ sintetizadas são cristalinas e não possuem impurezas, o XPS demonstrou que a amostra SnO₂-NS apresenta dois estados de oxidação Sn²⁺ e Sn⁴⁺ o que explica o melhor desempenho catalítico da amostra. Os experimentos eletroquímicos mostram que ambas as amostras apresentam densidades de corrente superiores a -100 mA cm⁻², podendo a amostra SnO₂-NS chegar a -236 mA cm⁻² em condições otimizadas. A eficiência faradaica também expressou valores significativos, onde em condições otimizadas pode-se observar uma eficiência de 98%. Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica demonstrou que o melhor desempenho apresentado pela amostra SnO₂-NS está relacionado ao seu menor valor de resistência a transferência de carga devido a sua morfologia bidimensional e presença dos dois estados de oxidação. Os efeitos da concentração de catalisador foi estudado e se observou uma melhor densidade de corrente e eficiência faradaica para eletrodos com maiores proporções de catalisador com relação ao *carbon black*. Os dados de estabilidade indicam que o eletrodo se manteve estável pelas 6 primeiras horas, e em seguida começa a perder gradualmente a estabilidade. Portanto, a síntese das nanopartículas de SnO₂ resultou em um material com um excelente desempenho para essas aplicações, sendo ativas para degradação de poluentes e viável para sua utilização na conversão de CO₂ em ácido fórmico.

6 REFERÊNCIAS

- ABDELKADER, Elaziouti et al. Nanopartículas em formato de grãos de espuma de SnO₂: Síntese, caracterização e fotocatalise induzida por luz UVA. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 679, p. 408-419, 2016.
- ALECRIM, José Duarte et al. Recursos minerais do estado de Minas Gerais. **Belo Horizonte: METAMIG**, 1982.
- AL-HAMDI, Abdullah M.; RINNER, Uwe; SILLANPÄÄ, Mika. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 190-205, 2017.
- ALOTHMAN, Zeid A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.
- AL-SAYDEH, Sajeda A.; ZAIDI, Syed J.; EL-NAAS, Muftah H. Conversion of Carbon Dioxide: Opportunities and Fundamental Challenges. **American Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 11, p. 138-153, 2018.
- ALTINTIG, Esra et al. Facile synthesis of zinc oxide nanoparticles loaded activated carbon as an eco-friendly adsorbent for ultra-removal of malachite green from water. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101305, 2021.
- ÁLVAREZ-GÓMEZ, Juan Miguel; VARELA, Ana Sofia. Review on Long-Term Stability of Electrochemical CO₂ Reduction. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 20, p. 15283-15308, 2023.
- AMPELLI, Claudio et al. CO₂ capture and reduction to liquid fuels in a novel electrochemical setup by using metal-doped conjugated microporous polymers. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, p. 701-713, 2015.
- ANTOLINI, Ermete. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 1-2, p. 1-24, 2009.
- ARAÚJO, Karla Santos de et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.
- ASLAM, M. et al. Evaluation of SnO₂ for sunlight photocatalytic decontamination of water. **Journal of environmental management**, v. 217, p. 805-814, 2018.
- ASSIS, Geovânia Cordeiro de. **Avaliação da atividade fotocatalítica de heterojunções de óxidos SnO₂/MoO₃ e TiO₂/SnO₂: aplicação na degradação do azul de metileno e em conversão de sorbitol**. 2021. 160 f. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

AZEVEDO, Ila Gabriele Diniz Dias de. Sínteses verde de ferritas de zinco: uma revisão de literatura. 2021. 52f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.

BARUCH, Maor F. et al. Mechanistic insights into the reduction of CO₂ on tin electrodes using in situ ATR-IR spectroscopy. **Acs Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 3148-3156, 2015.

BEJTKA, Katarzyna et al. Chainlike mesoporous SnO₂ as a well-performing catalyst for electrochemical CO₂ reduction. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 5, p. 3081-3091, 2019.

BENRABAH, B. et al. Impedance studies of Sb doped SnO₂ thin film prepared by sol gel process. **Superlattices and Microstructures**, v. 50, n. 6, p. 591-600, 2011.

BERTUZZO, Vinícius Lima; CARVALHO NETO, Alberto Vieira de; SANTOS, Dayse Iara dos. Joint synthesis of Fe₂O₃-SnO₂ nanostructured composite by the polyol method and its photocatalytic performance in rhodamine-B bleaching. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 28, 2023.

BI, Wentuan; WU, Changzheng; XIE, Yi. Atomically thin two-dimensional solids: an emerging platform for CO₂ electroreduction. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 3, p. 624-633, 2018.

BRASIL, Ministério Do Meio Ambiente. **Acordo de Paris**, 2018. Disponível em <<https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris.html>> Acesso em: 25/01/2024

BUENO, R. T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>> Acesso em 12/01/2024

BULLOCK, James et al. Efficient solar-driven electrochemical CO₂ reduction to hydrocarbons and oxygenates. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 10, p. 2222-2230, 2017.

BURDYNY, Thomas; SMITH, Wilson A. CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 5, p. 1442-1453, 2019.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 844 p.

CHAND, Prakash et al. Effect of pH values on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ nanostructures. **Optik**, v. 181, p. 768-778, 2019.

CHAND, Prakash; GAUR, Anurag; KUMAR, Ashavani. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized at different pH values. **Journal of alloys and compounds**, v. 539, p. 174-178, 2012.

CHANG, Sung-Sik; YOON, ASSIM; PARK, Hye Jeong. Características do SnO₂ recozido em atmosfera redutora. **Cerâmica internacional**, v. 31, n. 3, pág. 405-410, 2005.

CHEN, Yihong; KANAN, Matthew 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**, v. 134, n. 4, p. 1986-1989, 2012.

CHEN, Yihong; LI, Christina W.; KANAN, Matthew W. Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 49, p. 19969-19972, 2012.

CHEN, Yingying et al. Uma plataforma robusta e escalonável para a conversão eletroquímica de CO₂ em formato: identificando caminhos para maior eficiência energética. **Cartas de Energia ACS**, v. 6, pág. 1825-1833, 2020.

CHOWDHURY, Anirban et al. A tunable bioinspired process of SnO₂ NPs synthesis for electrochemical CO₂-into-formate conversion. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 66, p. 102263, 2022.

CHUNG, You Lim et al. Pulsed electrolysis for CO₂ reduction: Techno-economic perspectives. **iScience**, 2024.

COSTENTIN, Cyrille et al. A local proton source enhances CO₂ electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst. **Science**, v. 338, n. 6103, p. 90-94, 2012.

DA SILVA WOLFF, Gabriel et al. Fotocatálise Heterogênea: Uma Revisão Sobre Os Métodos Promissores De Imobilização De Dióxido De Titânio. **Revista Técnico-Científica do IFSC**, v. 1, n. 12, p. 1-19, 2022.

DA SILVA, Gelson TST et al. Long-and short-range structure of SnO₂ nanoparticles: Synthesis and photo (electro) catalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 305, p. 127989, 2023.

DA SILVA, Luís F. et al. Hierarchical growth of ZnO nanorods over SnO₂ seed layer: insights into electronic properties from photocatalytic activity. **RSC advances**, v. 6, n. 3, p. 2112-2118, 2016.

DAELE, Kevin Van et al. Enhanced Pomegranate-Structured SnO₂ Electrocatalysts for the Electrochemical CO₂ Reduction to Formate. **ChemElectroChem**, v. 10, n. 6, p. e202201024, 2023.

DALTIN, Anne-Lise; ADDAD, Ahmed; CHOPART, Jean-Paul. Elaboration and high resolution TEM characterization of SnO₂ nanowires. **Microelectronic engineering**, v. 108, p. 204-208, 2013.

DE LUNA, Phil et al. Catalyst electro-redeposition controls morphology and oxidation state for selective carbon dioxide reduction. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 2, p. 103-110, 2018.

DEL CASTILLO, A. et al. Electrocatalytic reduction of CO₂ to formate using particulate Sn electrodes: Effect of metal loading and particle size. **Applied Energy**, v. 157, p. 165-173, 2015.

DIAS, J. A. **Avaliação fotocatalítica de partículas semicondutoras baseadas em óxidos de zinco e cobalto obtidas por moagem de alta energia**. 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado) - 22 Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.

DÍAZ-SAINZ, Guillermo et al. Catalyst coated membrane electrodes for the gas phase CO₂ electroreduction to formate. **Catalysis Today**, v. 346, p. 58-64, 2020.

DINH, Cao-Thang et al. CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. **Science**, v. 360, n. 6390, p. 783-787, 2018.

DONG, Shuying et al. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. **Rsc Advances**, v. 5, n. 19, p. 14610-14630, 2015.

DU, C. et al. CO₂ transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis. **Materials Today Advances**, v. 6, p. 100071, 2020.

DUTTA, Abhijit et al. Monitoring the chemical state of catalysts for CO₂ electroreduction: an in operando study. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 12, p. 7498-7502, 2015.

DUTTA, Abhijit et al. Probing the chemical state of tin oxide NP catalysts during CO₂ electroreduction: A complementary operando approach. **Nano energy**, v. 53, p. 828-840, 2018.

ENDRŐDI, Balázs et al. Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 133-154, 2017.

FARIA, F. P. **Obtenção de cerâmicas porosas de óxido de zinco para aplicação em fotocatalise**. 2019. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2019.

FENG, Xiaofeng et al. Grain-boundary-dependent CO₂ electroreduction activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 14, p. 4606-4609, 2015.

FILGUEIRAS, Carlos AL. A nova química do estanho. **Química nova**, v. 21, p. 176-192, 1998.

FOX, Marye Anne; DULAY, Maria T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

FRIGO, Murilo Miceno; CANEPPELE, Fernando de Lima; GODINHO, Emmanuel Zullo. A TRANSIÇÃO ENERGÉTICA SOB UMA PERSPECTIVA CRÍTICA. **Revista Eletrônica Multidisciplinar de Investigação Científica**, v. 2, n. 1, 2023.

FU, Yishu et al. Novel hierarchical SnO₂ microsphere catalyst coated on gas diffusion electrode for enhancing energy efficiency of CO₂ reduction to formate fuel. **Applied energy**, v. 175, p. 536-544, 2016.

FUKUMOTO, Michitaka et al. Fabrication of textured SnO₂ transparent conductive films using self-assembled Sn nanospheres. **Japanese journal of applied physics**, v. 57, n. 6, p. 060307, 2018.

GABARDO, Christine M. et al. Combined high alkalinity and pressurization enable efficient CO₂ electroreduction to CO. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 9, p. 2531-2539, 2018.

GAO, Mei Zhen et al. Preparation of High Surface Area Anatase TiO₂ by a Low Temperature Hydrothermal Process. **Advanced Materials Research**, v. 299, p. 106-109, 2011.

GAO, Shan et al. Ultrathin Co₃O₄ layers realizing optimized CO₂ electroreduction to formate. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 2, p. 698-702, 2016.

GAO, Tengfei et al. Promoting electrochemical conversion of CO₂ to formate with rich oxygen vacancies in nanoporous tin oxides. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, n. 12, p. 2274-2278, 2019.

GARG, Sahil et al. Advances and challenges in electrochemical CO₂ reduction processes: an engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 4, p. 1511-1544, 2020.

GENOVESE, Chiara et al. Electrocatalytic conversion of CO₂ on carbon nanotube-based electrodes for producing solar fuels. **Journal of catalysis**, v. 308, p. 237-249, 2013.

GORTHY, Sahithi et al. Theoretical Insights into the Effects of KOH Concentration and the Role of OH⁻ in the Electrocatalytic Reduction of CO₂ on Au. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 19, p. 12924-12940, 2023.

GRACIA, L.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Caracterização das estruturas de alta pressão e transformações de fase no SnO₂. Um estudo da teoria do funcional da densidade. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 23, pág. 6479-6485, 2007.

GUBBALA, Suresh et al. Surface properties of SnO₂ nanowires for enhanced performance with dye-sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 12, p. 1302-1309, 2009.

- HAN, Xu et al. One-step synthesis of oxygen vacancy-rich SnO₂ quantum dots with ultrahigh visible-light photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 118, p. 110486, 2019.
- HEREIJGERS, Jonas et al. Membrane deflection in a flat membrane microcontactor: Experimental study of spacer features. **Journal of Membrane Science**, v. 504, p. 153-161, 2016.
- HOFFMANN, Michael R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- HOLLINGER, A. S. et al. Nanoporous separator and low fuel concentration to minimize crossover in direct methanol laminar flow fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3523-3528, 2010.
- HORI, Y. i. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. **Modern aspects of electrochemistry**, p. 89-189, 2008.
- HORI, Yoshio et al. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1833-1839, 1994.
- HORI, Yoshio et al. Enhanced formation of ethylene and alcohols at ambient temperature and pressure in electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 1, p. 17-19, 1988.
- HORI, Yoshio et al. Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution. **Chemistry Letters**, v. 15, n. 6, p. 897-898, 1986.
- HORI, Yoshio; KIKUCHI, Katsuhei; SUZUKI, Shin. Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. **Chemistry letters**, v. 14, n. 11, p. 1695-1698, 1985.
- HORI, Yoshio; MURATA, Akira; TAKAHASHI, Ryutaro. Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 85, n. 8, p. 2309-2326, 1989.
- IEA. **Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021**, Paris, 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>>. Acesso em: 15/01/2024
- IPCC, 2023: Sections. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 35-115, doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647

JACKSON, Roland. Eunice Foote, John Tyndall e uma questão de prioridade. **Notas e Registros**, v. 74, n. 1, pág. 105-118, 2020.

JENSEN, Kirsten MØ et al. Revealing the mechanisms behind SnO₂ nanoparticle formation and growth during hydrothermal synthesis: an in situ total scattering study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 15, p. 6785-6792, 2012.

Ji, Xiaowen; CHALLIS, Jonathan K.; BRINKMANN, Markus. Uma revisão crítica da técnica de gradientes difusivos em filmes finos para medição de poluentes orgânicos: limitações potenciais, aplicação a fases sólidas e combinação com bioensaios. **Quimoesfera**, v. 287, pág. 132352, 2022.

JIA, Tie Kun et al. Controlled Growth of SnO₂ Micro/Nanocrystals with Different Morphologies via a Solution Method. **Advanced Materials Research**, v. 66, p. 155-158, 2009.

JIANG, Yunling et al. Stabilizing oxidation state of SnO₂ for highly selective CO₂ electroreduction to formate at large current densities. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 5, p. 3101-3108, 2023.

JITARU, M. et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 875-889, 1997.,

JOUNY, Matthew; LUC, Wesley; JIAO, Feng. General techno-economic analysis of CO₂ electrolysis systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 6, p. 2165-2177, 2018.

KAR, Ayan et al. Rapid thermal annealing effects on tin oxide nanowires prepared by vapor–liquid–solid technique. **Nanotechnology**, v. 20, n. 6, p. 065704, 2009.

KAS, Recep et al. Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 3, p. 354-358, 2015.

KHALIL, M.; GUNLAZUARDI, J.; IVANDINI, T. A.; UMAR, A. Photocatalytic conversion of CO₂ using earth-abundant catalysts: A review on mechanism and catalytic performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, n. November 2018, p. 109246, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109246>

KHIARAK, Behnam Nourmohammadi et al. In-situ oxidation of Sn catalysts for long-term electrochemical CO₂ reduction to formate. **Catalysis Today**, v. 426, p. 114393, 2024.

KIM, Hyenki et al. Facile fabrication of porous Sn-based catalysts for electrochemical CO₂ reduction to HCOOH and syngas. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 248-253, 2018.

KO, Young-Jin et al. Exploring dopant effects in stannic oxide nanoparticles for CO₂ electro-reduction to formate. **Nature communications**, v. 13, n. 1, p. 2205, 2022.

- KÖLELI, F. et al. Electrochemical reduction of CO₂ at Pb-and Sn-electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous K₂CO₃ and KHCO₃ media. **Journal of applied electrochemistry**, v. 33, p. 447-450, 2003.
- KORTLEVER, Ruud et al. Electrochemical CO₂ reduction to formic acid on a Pd-based formic acid oxidation catalyst. **Catalysis Today**, v. 244, p. 58-62, 2015.
- KOTB, Yosra et al. Modeling of a Microfluidic Electrochemical Cell for the Electro-Reduction of CO₂ to CH₃OH. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 13, p. E391, 2017.
- KUHL, Kendra P. et al. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 7050-7059, 2012.
- KUMAR, Bijandra et al. Nanofios porosos de SnO₂ reduzidos com alta densidade de contornos de grãos como catalisadores para conversão eletroquímica eficiente de CO₂ em HCOOH. **Angewandte Chemie Edição Internacional**, v. 13, pág. 3645-3649, 2017.
- KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, pág. 78-82, 2002.
- KUSUTAKI, Tomoharu et al. Fotocatalisadores core-shell tetraédricos UMOFNs/Ag₃PO₄ para atividade fotocatalítica aprimorada sob luz visível. **ACS ômega**, v. 14, pág. 15975-15984, 2019.
- KUTZ, Robert B. et al. Sustainion imidazolium-functionalized polymers for carbon dioxide electrolysis. **Energy Technology**, v. 5, n. 6, p. 929-936, 2017.
- LACEY, M.E.Q.; SCHIRMER, W.N.; Uso da fotocatalise para desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência – Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, Guarapuava, v.4, n.2, p. 309-325, 2008. Disponível em: <<https://revistas.unicentro.br/index.php/ambiencia/article/view/171>> Acesso em: 12/01/2024
- LAI, Wenchuan et al. Stability issues in electrochemical CO₂ reduction: recent advances in fundamental understanding and design strategies. **Advanced Materials**, v. 35, n. 51, p. 2306288, 2023.
- LAMB, William F. et al. A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. **Environmental research letters**, v. 16, n. 7, p. 073005, 2021.
- LEE, Seunghwa et al. Alkaline CO₂ electrolysis toward selective and continuous HCOO⁻production over SnO₂ nanocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 9, p. 4884-4890, 2015.

LEE, Seunghwa; LEE, Jaeyoung. Electrode Build-Up of Reducible Metal Composites toward Achievable Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide. **ChemSusChem**, v. 9, n. 4, p. 333-344, 2016.

LEE, Si Young et al. Mixed copper states in anodized Cu electrocatalyst for stable and selective ethylene production from CO₂ reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 28, p. 8681-8689, 2018.

LEE, Wonhee et al. Catholyte-free electrocatalytic CO₂ reduction to formate. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 23, p. 6883-6887, 2018.

LI, Christina W.; KANAN, Matthew W. CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 17, p. 7231-7234, 2012.

LI, Jing et al. Two-dimensional SnO₂ nanosheets for efficient carbon dioxide electroreduction to formate. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 8, n. 12, p. 4975-4982, 2020.

LI, Lei; LIN, Huiming; QU, Fengyu. Synthesis of mesoporous SnO₂ nanomaterials with selective gas-sensing properties. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 67, p. 545-555, 2013.

LI, Na et al. Recent advances in polydopamine and its derivatives assisted electrocatalysis and photocatalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 19, p. 7004-7018, 2023.

LI, Pengfei et al. Nanoscale Engineering of P-Block Metal-Based Catalysts Toward Industrial-Scale Electrochemical Reduction of CO₂. **Advanced Energy Materials**, v. 13, n. 34, p. 2301597, 2023.

LI, Xiaogang et al. Investigation of structural evolution of SnO₂ nanosheets towards electrocatalytic CO₂ reduction. **Chemistry—An Asian Journal**, v. 15, n. 10, p. 1558-1561, 2020.

LIANG, Shuyu et al. Projeto de célula eletrolítica para redução eletroquímica de CO₂. **Jornal de utilização de CO₂**, v. 35, p. 90-105, 2020.

LIMA, Débora Resende de Souza. Análise de especiação de estanho em plasma de trabalhadores expostos. 2010. xiv, 80 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2010.

LIN, Roger et al. Electrochemical reactors for CO₂ conversion. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 473, 2020.

LIU, L.; ZHANG, Y.; HUANG, H. Junction Engineering for Photocatalytic and Photoelectrocatalytic CO₂ Reduction. **Solar RRL**, v. 5, n. 2, p. 1–19, 2021.
<https://doi.org/10.1002/solr.202000430>

- LIU, Shimin et al. Crystallinity and morphology-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles for higher gas sensitivity. **Powder technology**, v. 245, p. 168-173, 2013.
- LIU, Xiao; INAGAKI, Shinji; GONG, Jinlong. Heterogeneous molecular systems for photocatalytic CO₂ reduction with water oxidation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 48, p. 14924-14950, 2016.
- LOBACCARO, Peter et al. Effects of temperature and gas–liquid mass transfer on the operation of small electrochemical cells for the quantitative evaluation of CO₂ reduction electrocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 38, p. 26777-26785, 2016.
- LOPES, Osmando F.; VARELA, Hamilton. Effect of annealing treatment on electrocatalytic properties of copper electrodes toward enhanced CO₂ reduction. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 31, p. 9046-9055, 2018.
- LU, Qi; ROSEN, Jonathan; JIAO, Feng. Nanostructured metallic electrocatalysts for carbon dioxide reduction. **ChemCatChem**, v. 7, n. 1, p. 38-47, 2015.
- LU, X.; CHEN, C.; ZHANG, S.; HOU, Z.; YANG, J. Concentration levels and ecological risks of persistent organic pollutants in the surface sediments of Tianjin coastal area, China. *ScientificWorld Journal*, v. 2013, p. 417435, 2013.
<https://doi.org/10.1155/2013/417435>
- LU, Xu et al. High-performance electrochemical CO₂ reduction cells based on non-noble metal catalysts. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 10, p. 2527-2532, 2018.
- LUM, Yanwei et al. Optimizing C–C coupling on oxide-derived copper catalysts for electrochemical CO₂ reduction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 26, p. 14191-14203, 2017.
- MA, Sichao et al. One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer. **Journal of Power Sources**, v. 301, p. 219-228, 2016.
- MA, Sichao et al. Silver supported on titania as an active catalyst for electrochemical carbon dioxide reduction. **ChemSusChem**, v. 7, n. 3, p. 866-874, 2014.
- MANIKANDAN, D.; MURUGAN, Ramaswamy. Gênese e ajuste do ferromagnetismo em nanoestruturas semicondutoras SnO₂: Revisão abrangente sobre tamanho, morfologia, propriedades magnéticas e investigações DFT. **Progresso na Ciência dos Materiais**, v. 100970, 2022.
- MARCOS-MADRAZO, Aitor; CASADO-COTERILLO, Clara; IRABIEN, Ángel. Sustainable Membrane-Coated Electrodes for CO₂ Electroreduction to Methanol in Alkaline Media. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 20, p. 5273-5282, 2019.
- MAREPALLY, Bhanu Chandra et al. Enhanced formation of > C1 Products in Electroreduction of CO₂ by Adding a CO₂ Adsorption Component to a Gas-Diffusion Layer-Type Catalytic Electrode. **ChemSusChem**, v. 10, n. 22, p. 4442-4446, 2017.

- MARINHO, Rosa Maria de Medeiros. Filtro Cerâmico - uso como suporte do SrSnO₃: para aplicação em catálise. 2011. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- MAZLOOM, J.; GHODSI, F. E.; GOLMOJDEH, H. Synthesis and characterization of vanadium doped SnO₂ diluted magnetic semiconductor nanoparticles with enhanced photocatalytic activities. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 393-399, 2015.
- MELO, Silene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.
- MERINO-GARCIA, Ivan et al. Continuous electroconversion of CO₂ into formate using 2 nm tin oxide nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 297, p. 120447, 2021.
- MOHSIN, Muhammad et al. Assessing the impact of transition from nonrenewable to renewable energy consumption on economic growth-environmental nexus from developing Asian economies. **Journal of environmental management**, v. 284, p. 111999, 2021.
- MONROE, Morgan M. et al. Membraneless laminar flow cell for electrocatalytic CO₂ reduction with liquid product separation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 15, p. 154006, 2017.
- MONTEIRO, Thayana Coelho. Estudo e proposição de metodologia para utilização de *Spirulina platensis* como biofixadora de CO₂ na etapa de germinação do malte cervejeiro. 2023.
- MULDER, Christian; CONTI, Erminia; MANCINELLI, Giorgio. Carbon budget and national gross domestic product in the framework of the Paris Climate Agreement. **Ecological indicators**, v. 130, p. 108066, 2021.
- NGUYEN, Tu N.; DINH, Cao-Thang. Gas diffusion electrode design for electrochemical carbon dioxide reduction. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 21, p. 7488-7504, 2020.
- NING, Shunlian et al. Electrochemical reduction of SnO₂ to Sn from the Bottom: In-Situ formation of SnO₂/Sn heterostructure for highly efficient electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. **Journal of Catalysis**, v. 399, p. 67-74, 2021.
- NITOPI, Stephanie et al. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 119, n. 12, p. 7610–7672, 2019. Disponível em < <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00705> > acesso em 12/01/2024
- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.69-72, fev. 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421998000100011>.

- NOVOSELOV, Kostya S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- NWABARA, Uzoma O. et al. Durable cathodes and electrolyzers for the efficient aqueous electrochemical reduction of CO₂. **ChemSusChem**, v. 13, n. 5, p. 855-875, 2020.
- OOKA, Hideshi; HUANG, Jun; EXNER, Kai S. The sabatier principle in electrocatalysis: Basics, limitations, and extensions. **Frontiers in Energy Research**, v. 9, p. 654460, 2021.
- PALANIAPPAN, Meena et al. Cuidando das Águas Soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos. 2013.
- PANG, Yuanjie et al. Joint tuning of nanostructured Cu-oxide morphology and local electrolyte programs high-rate CO₂ reduction to C₂H₄. **Green Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 4023-4030, 2017.
- PAPOULIS, Dimitrios. Halloysite based nanocomposites and photocatalysis: A Review. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 164-174, 2019.
- PARTHIBAVARMAN, M. et al. Effect of copper on structural, optical and electrochemical properties of SnO₂ nanoparticles. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, v. 12, n. 9, p. 1894, 2010.
- PAULRAJ, Rajesh et al. One step synthesis of tin oxide nanomaterials and their sintering effect in dye degradation. **Optik**, v. 135, p. 434-445, 2017.
- PEÇANHA, L.O.O. **Obtenção de ZnO na forma de peças para aplicação em fotocatalise**. 2018. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alenas, Poços de Caldas, 2018.
- PIGNATELLO, J. J. et al. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 1-84, jan. 2006. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380500326564>.
- POTENZA, R. F. et al. Análise das emissões brasileiras de gases de efeito estufa e suas implicações para as metas climáticas do Brasil 1970-2020. 2021.
- PRAKASH, GK Surya; VIVA, Federico A.; OLAH, George A. Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion® coated electrode for a fuel-cell-like device. **Journal of Power Sources**, v. 223, p. 68-73, 2013.
- PUPPIN, Lara G. et al. Effect of the oxidation state and morphology of SnO_x-based electrocatalysts on the CO₂ reduction reaction. **Journal of Materials Research**, v. 36, p. 4240-4248, 2021.

QUEIROZ, Alfredo; KUROSAWA, Rodrigo; BARRETO, Rodrigo. Difração de Raios-X. **Universidade Federal de São Paulo (USP). Laboratório Avançado de Física Computacional**, 2013.

RAI, Radheshyam; SENGUTTUVAN, TD; LAKSHMIKUMAR, ST Estudo das propriedades de ligação eletrônica e óptica do SnO₂ dopado. **Ciência computacional dos materiais** , v. 37, n. 1-2, pág. 15-19, 2006.

REN, Dan et al. Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene and ethanol on copper (I) oxide catalysts. **Acs Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 2814-2821, 2015.

ROCHA, Angela Sanches et al. PII. 127 Desenvolvimento de catalisadores SnO₂-TiO₂ para aplicação em processo fotodegradativo. **22º CBCAT**, 2023.

ROCHA, Delma da Gama. Síntese e caracterização dos fotocatalisadores SnO₂, NiO e SnO₂/NiO₅%, aplicados na degradação do potencial poluente orgânico azul de metileno. 2023. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

ROCHA, Delma da Gama. Síntese e caracterização dos fotocatalisadores SnO₂, NiO e SnO₂/NiO₅%, aplicados na degradação do potencial poluente orgânico azul de metileno. 2023. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

ROSEN, Brian A. et al. Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials. **Science**, v. 334, n. 6056, p. 643-644, 2011.

SADEGHZADEH-ATTAR, A.; BAFANDEH, M. R. The effect of annealing temperature on the structure and optical properties of well-aligned 1D SnO₂ nanowires synthesized using template-assisted deposition. **CrystEngComm**, v. 20, n. 4, p. 460-469, 2018.

SAEKI, Tomonori et al. Electrochemical reduction of CO₂ with high current density in a CO₂+ methanol medium at various metal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 404, n. 2, p. 299-302, 1996.

SAHARA, Go et al. Photoelectrochemical reduction of CO₂ coupled to water oxidation using a photocathode with a Ru (II)-Re (I) complex photocatalyst and a CoO x/TaON photoanode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 42, p. 14152-14158, 2016.

SALVATORE, Danielle A. et al. Electrolysis of Gaseous CO₂ to CO in a Flow Cell with a Bipolar Membrane. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 1, p. 149-154, 2017.

SALVINI, Clara et al. Active surface structure of SnO₂ catalysts for CO₂ reduction revealed by ab initio simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 34, p. 14441-14447, 2022.

SCHNEIDER, Jenny et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014.

SEBASTIÁN, David et al. CO₂ reduction to alcohols in a polymer electrolyte membrane co-electrolysis cell operating at low potentials. **Electrochimica Acta**, v. 241, p. 28-40, 2017.

SEBASTIÁN-PASCUAL, Paula et al. Structure-sensitivity and electrolyte effects in CO₂ electroreduction: from model studies to applications. **ChemCatChem**, v. 11, n. 16, p. 3626-3645, 2019.

SEMENSATO, L. M. S. et al. Porous ZnO Semiconductors Obtained Through A Sacrifice Phase. **Proceedings of the 7th International Congress on Ceramics & 62° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Foz do Iguaçu, 2018. p. 400 - 407.

SERIN, T. et al. Propriedades elétricas, estruturais e ópticas de filmes finos de SnO₂ preparados por spray pirólise. **Revista de Sólidos Não Cristalinos**, v. 352, n. 3, pág. 209-215, 2006.

SHEN, Huidong et al. Photocatalytic reduction of CO₂ by metal-free-based materials: recent advances and future perspective. **Solar Rrl**, v. 4, n. 8, p. 1900546, 2020.

SHINDE, Dnyaneshwar R. et al. Photocatalytic degradation of dyes in water by analytical reagent grades ZnO, TiO₂ and SnO₂: A comparative study. **Drinking Water Engineering and Science**, v. 10, n. 2, p. 109-117, 2017.

SILVA, Fernando BF et al. Tuning the photocatalytic activity of tin oxide through mechanical surface activation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 07, p. 725-733, 2022.

SINGH, L. P.; LUWANG, M. Niraj; SRIVASTAVA, S. K. Luminescence and photocatalytic studies of Sm³⁺ ion doped SnO₂ nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 1, p. 115-121, 2014.

SOUZA, Marlete A. et al. Effect of the Synthesis Parameters on the Physicochemical Properties and Photocatalytic Performance of Nb₂O₅ to Water Treatment and H₂ Production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 35, n. 5, p. e-20230169, 2024.

SPURGEON, Joshua M.; KUMAR, Bijandra. A comparative technoeconomic analysis of pathways for commercial electrochemical CO₂ reduction to liquid products. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 6, p. 1536-1551, 2018.

STORION, A. G. **Nanopartículas de TiO₂:WO₃ e ZnO obtidas pela utilização de moinho vibratório: caracterização e propriedade fotocatalíticas**. 2018. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018

SUN, Zhiming et al. Electrical property and characterization of nano-SnO₂/wollastonite composite materials. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 3, p. 1013-1019, 2013.

- TAILOR, Naveen Kumar et al. Unraveling the impact of Cu-doping in lead free halide perovskites for markedly enhancing photocatalytic CO₂ reduction performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 340, p. 123247, 2024.
- TANG, Zilong et al. Hydrothermal synthesis of high surface area mesoporous lithium aluminate. **Materials Letters**, v. 61, n. 2, p. 570-573, 2007.
- TEETER, Truman E.; VAN RYSSELBERGHE, Pierre. Reduction of carbon dioxide on mercury cathodes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 22, n. 4, p. 759-760, 1954.
- THIEL, Patricia A.; MADEY, Theodore E. The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. **Surface Science Reports**, v. 7, n. 6-8, p. 211-385, 1987.
- VAN TRAN, T. et al. Investigations of the effects of the growth of SnO₂ nanoparticles on the structural properties of glass–ceramic planar waveguides using Raman and FTIR spectroscopies. **Journal of Molecular Structure**, v. 976, n. 1-3, p. 314-319, 2010.
- VERMA, Sumit et al. A gross-margin model for defining techno-economic benchmarks in the electroreduction of CO₂. **ChemSusChem**, v. 9, n. 15, p. 1972-1979, 2016.
- WANG, Huizhi; LEUNG, Dennis YC; XUAN, Jin. Modeling of a microfluidic electrochemical cell for CO₂ utilization and fuel production. **Applied energy**, v. 102, p. 1057-1062, 2013.
- WANG, Min et al. CO₂ electrochemical catalytic reduction with a highly active cobalt phthalocyanine. **Nature communications**, v. 10, n. 1, p. 3602, 2019.
- WANG, Wei et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 3703, 2011. a. Disponível em <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c1cs15008a>> Acesso em 12/01/2024
- WANG, Xuewan et al. Densely packed ultrafine SnO₂ nanoparticles grown on carbon cloth for selective CO₂ reduction to formate. **Journal of Energy Chemistry**. V. 71. p. 159-166. 2022.
- WANG, Yuhang et al. Catalyst synthesis under CO₂ electroreduction favours faceting and promotes renewable fuels electrosynthesis. **Nature catalysis**, v. 3, n. 2, p. 98-106, 2020.
- WHIPPLE, Devin T.; FINKE, Eryn C.; KENIS, Paul JA. Microfluidic reactor for the electrochemical reduction of carbon dioxide: the effect of pH. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, n. 9, p. B109, 2010.
- WU, Kunna et al. Modeling and experimental validation of electrochemical reduction of CO₂ to CO in a microfluidic cell. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 1, p. F23, 2014.
- XIAO, Wei; YANG, Wei; LIU, Shantang. High-sensitivity formaldehyde gas sensor based on Ce-doped urchin-like SnO₂ nanowires derived from calcination of Sn-MOFs. **Frontiers of Materials Science**, v. 18, n. 1, p. 240676, 2024.

XU, Chuming et al. Cu-Doped Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as a highly active cathode for solid oxide electrolytic cells. **Chemical Communications**, v. 55, n. 55, p. 8009-8012, 2019.

XU, Wei et al. Electrodeposited NiCu bimetal on carbon paper as stable non-noble anode for efficient electrooxidation of ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, p. 1101-1109, 2018.

YADAV, V. S. K. et al. Synthesis of Sn catalysts by solar electro-deposition method for electrochemical CO₂ reduction reaction to HCOOH. **Catalysis Today**, v. 303, p. 276-281, 2018.

YANG, Dexin et al. Selective electroreduction of carbon dioxide to methanol on copper selenide nanocatalysts. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 677, 2019.

YANG, Linfen et al. Oxygen vacancies confined in SnO₂ nanoparticles for glorious photocatalytic activities from the UV, visible to near-infrared region. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 18, p. 15253-15262, 2018.

YANG, Xiaohan et al. 2D catalysts for CO₂ photoreduction: discussing structure efficiency strategies and prospects for scaled production based on current progress. **Chemistry—A European Journal**, v. 28, n. 66, p. e202201881, 2022.

YE, Qingqing et al. Advances and challenges in membrane electrode assembly electrolyzers for CO₂ reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, 2023.

YIN, Huayi et al. Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 5, p. 1538-1545, 2013.

YONG, Zhao. Control of CO₂ emissions of China under Kyoto protocol. In: **2009 International Conference on Energy and Environment Technology**. IEEE, 2009. p. 32-35.

YUAN, Lei et al. Advances and challenges of electrolyzers for large-scale CO₂ electroreduction. **Materials Reports: Energy**, v. 3, n. 1, p. 100177, 2023.

ZHANG, Chunli et al. Synthesis and gas sensing properties of porous hierarchical SnO₂ by grapefruit exocarp biotemplate. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 222, p. 1134-1143, 2016.

ZHANG, Lixiao et al. Electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells. **Journal of energy chemistry**, v. 26, n. 4, p. 593-601, 2017.

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

ZHANG, Sheng; KANG, Peng; MEYER, Thomas J. Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 5, p. 1734-1737, 2014.

ZHANG, Wenjun; LIU, Jian; JIN, Zhong. Preparação controlada de redes de nanotubos ocos de SnO₂ reticulados para redução eletrocatalítica de CO₂. **Nanomateriais Aplicados ACS**

ZHANG, Xiaomin et al. Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 839-853, 2017.

ZHANG, Xu et al. New trends in the development of CO₂ electrochemical reduction electrolyzer. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 112369, 2024.

ZHAO, Chenchen; WANG, Jianlong. Electrochemical reduction of CO₂ to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 161-170, 2016.

ZHOU, Xiaoxia et al. Tuning selectivity of electrochemical reduction reaction of CO₂ by atomically dispersed Pt into SnO₂ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 133035, 2022.