



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES FORMADOS POR
MATERIAL CARBONOSO E SnO₂ PARA APLICAÇÃO NA
REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO CO₂**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/INPE/CNPq)

Marília Lislaine Alves Silva (FATEC Jacareí– Faculdades de
Tecnologia de Jacareí, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: marilia.silva6@fatec.sp.gov.br

Dr. Mauricio Ribeiro Baldan (CTE/LAS/INPE,
Orientador) E-mail: mauricio.baldan@inpe.br

Me. Beatriz Carvalho da Silva Fonseca (CMS/INPE, Co-orientadora)
E-mail: beatriz_alpinopolis@hotmail.com



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES FORMADOS POR
MATERIAL CARBONOSO E SnO₂ PARA APLICAÇÃO NA
REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO CO₂**

Marília Lislaine Alves Silva

Relatório de Iniciação Científica do
programa PIBIC, orientada pelo Dr.
Maurício Ribeiro Baldan e coorientada
pela Me. Beatriz Carvalho da Silva
Fonseca

INPE
São José dos Campos
2020

AGRADECIMENTOS

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

Ao Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq, pelo auxílio financeiro prestado ao desenvolvimento desse estudo.

Ao Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais – INPE, e seu Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS , pela oportunidade de estudo e uso de suas instalações de suporte.

Aos meus orientadores Dr. Maurício Ribeiro Baldan e Me. Beatriz Carvalho da Silva Fonseca, por todo o apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho, por todo conhecimento compartilhado e pelo tempo juntos.

Ao professor Dr. Jorge Tadão Matsushima pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

Ao Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Materias Aplicados à Aeronáutica e Aeroespacial - P&DMA³, pelo seu acolhimento, apoio e amizade.

RESUMO

O uso de combustíveis fósseis vem sendo uma problemática atual devido a grande emissão de dióxido de carbono na atmosfera, que levam a perigosas mudanças climáticas. Diante desse cenário, a redução eletroquímica do CO_2 é considerada um método promissor para o balanceamento desse gás na atmosfera, tendo sua conversão em um combustível limpo. Nesse sentido, estudos vem sendo desenvolvidos para a produção de catalisadores seletivos, economicamente viáveis e eficientes na redução do CO_2 . O presente trabalho tem como intuito o estudo e desenvolvimento de catalisadores que futuramente possam ser utilizados na redução eletroquímica de CO_2 . Objetivou-se por meio desse trabalho sintetizar compósitos formados por SnO_2 e um substrato carbonoso, o xerogel de carbono, por um método de baixo custo, com uma secagem direta ao ar e sem a utilização de altas pressões e temperatura. A síntese do material carbonoso (xerogel) e compósitos também compreendeu a reutilização de resíduo da indústria de celulose, o licor negro em estado bruto. Diante disso, cinco amostras são estudadas neste trabalho: o material carbonoso (XC), nanofitas de SnO_2 e compósitos formados por xerogel de carbono e diferentes quantidades de SnO_2 : XC- SnO_2 (5 mL) e XC- SnO_2 (30 mL). A partir de resultados obtidos por meio de análises morfológicas (microscopia eletrônica de varredura) e estrutural (difração de raios-x e espectroscopia Raman) dos compostos obtidos, verificou-se que o método de síntese utilizado possibilitou a incorporação do óxido de estanho na estrutura do xerogel de carbono. Os ensaios eletroquímicos mostraram que os materiais obtidos possuem um perfil capacitivo e resistivo, e assim, trabalhos futuros explorarão formas de aperfeiçoar as propriedades dos compósitos com direcionamento para a redução do CO_2 .

Palavras-chave: dióxido de carbono, redução eletroquímica, catalisador, óxido de estanho.

ABSTRACT

The use of fossil fuels has been a current problem due to the high emission of carbon dioxide into the atmosphere, which leads to dangerous climate changes. Given this scenario, the electrochemical reduction of CO₂ is considered a promising method for balancing this gas in the atmosphere, having its conversion into clean fuel. In this sense, studies have been developed for the production of selective catalysts, economically viable, and efficient in reducing CO₂. The present work aims to study and develop catalysts that in the future can be used in electrochemical CO₂ reduction. The objective of this work was to synthesize composites formed by SnO₂ and a carbon substrate, carbon xerogel, by a low-cost method, with direct air drying and without the use of high pressures and temperature. The synthesis of the carbonaceous material (xerogel) and composites also included the reuse of waste from the cellulose industry, the black liquor in its raw state. Therefore, five samples are studied in this work: the carbonaceous material (XC), SnO₂ nanofibers, and composites formed by carbon xerogel and different amounts of SnO₂: XC-SnO₂ (5 mL) and XC-SnO₂ (30 mL). From the results obtained through morphological (scanning electron microscopy) and structural (x-ray diffraction and Raman spectroscopy) analyzes of the compounds obtained, it was found that the synthesis method used made it possible to incorporate tin oxide into the structure of the carbon xerogel. Electrochemical tests showed that the materials obtained have a capacitive and resistive profile, and thus, future work will explore ways to improve the properties of composites with a focus on CO₂ reduction.

Key words: carbon dioxide, electrochemical reduction, catalyst, tin oxide.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 - Formação óxido de estanho.	25
Figura 2 - Processo de Polpação Kraft.	27
Figura 3 - Fluxograma de obtenção das amostras XC/XC SnO ₂	30
Figura 4 - Mistura dos componentes da síntese química sobre o agitador magnético.	31
Figura 5 - Forno tubular horizontal.	32
Figura 6 - Sistema de lavagem Soxhlet.	33
Figura 7 - Agitador de peneiras e conjunto de peneiras.	34
Figura 8 - Célula Eletroquímica.	36
Figura 9 - Sistema de volumetria cíclica.	37
Figura 10 - Microscopia das amostras XC (xerogel puro) (1) , XC-SnO ₂ -5 mL (2) e XC-SnO ₂ -30 mL (3).	38
Figura 11 - Microscopia do óxido de estanho puro.	40
Figura 12 - Micrografia das amostras XC – SnO ₂ - 5mL (1) e XC – SnO ₂ -30mL (2)...	41
Figura 13 - Difractometria de Raios X SnO ₂	42
Figura 14 - Difractometria de Raio X das amostras XC, XC SnO ₂ -5 mL e XC SnO ₂ -30 mL.	43
Figura 15 - Espectros Raman das amostras XC , XC-SnO ₂ – 5 mL e XC-SnO ₂ - 30 mL.	44
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos das amostras XC, XC-SnO ₂ -5mL e XC-SnO ₂ -30mL, obtidos em 1,0 mol.L ⁻¹ de KOH, a 5 mV s ⁻¹ e 50 mV s ⁻¹	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS
PPM	PARTES POR MILHÃO
RAMAN	ESPECTROSCOPIA RAMAN
FEG	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
DRX	DIFRATOMETRIA DE RAIO-X

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	ÂNGULO THETA
μm	ULTRAMICRON
$^{\circ}\text{C}$	GRAUS CELSIUS
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	GRAUS CELSIUS POR MINUTO
sccm	STANDARD CUBIC CENTIMETERS PER MINUTE

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO	19
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1 Dióxido de Carbono	22
2.2 Redução Eletroquímica de CO ₂	23
3. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Síntese de nanofitas de SnO ₂	29
4.1.1 Processo de purificação.....	29
4.2 Síntese do xerogel de carbono e compósitos (XC-SnO ₂)	30
4.2.1 Carbonização.....	32
4.2.2 Lavagem	32
4.2.3 Classificação do particulado	33
4.3 Caracterização morfológica e estrutural	34
4.4 Caracterização eletroquímica	35
4.4.1 Sistema de trabalho	35
4.4.2 Ensaios Eletroquímicos	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG)	38
5.2 Difratomia de Raios – X.....	41
5.3 Espectroscopia Raman.....	43
5.4 Voltametria Cíclica	44
6. CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as questões ambientais têm despertado grande preocupação na sociedade mundial. A crescente emissão de poluição atmosférica é gerada principalmente pela matriz energética dependente da queima de combustíveis fósseis, um dos grandes vilões na liberação de compostos nocivos à saúde e ao meio ambiente. Entre esses gases está a liberação de CO₂, CO e NO_x para atmosfera, os quais são potenciais contribuintes do aquecimento global e causadores de sérios problemas climáticos (1). Diante disso, são desenvolvidos estudos à procura de alternativas para atenuar esse cenário. Uma das rotas viáveis é o uso de processos químicos que utilizam subprodutos da indústria, gerando a diminuição de resíduos e visando a economia dos recursos naturais. Além disso, para que sejam interessantes em escala comercial, os novos processos precisam ser seletivos e de alto rendimento (2,3).

O dióxido de carbono (CO₂) é o gás que mais tem recebido atenção entre esses compostos, sendo atualmente o mais gerado no setor da indústria química, onde toda combustão de substâncias orgânicas produz CO₂. Esse gás até recentemente era considerado inofensivo, pois apresenta um papel importantíssimo no ciclo do carbono. Suas principais características são de um gás incolor e inodoro, além disso, serve como fonte de carbono para a fotossíntese das plantas. Atualmente, o nível atmosférico de CO₂ tem subido drasticamente na história da Terra, chegando a 407,4 ppm no ano de 2018 e provavelmente poderá atingir um índice de quase 600 ppm até 2100 (4,5). Com isso, o sequestro, o armazenamento e a conversão do CO₂ se tornam potenciais soluções para sua diminuição. Entre esses métodos, a redução eletroquímica pode ser utilizada na geração de energias renováveis pela conversão do CO₂ em um combustível limpo.

A via eletroquímica tem se mostrado a mais promissora alternativa para o processo de mitigação do CO₂ devido aos seguintes fatores: ausência de altas temperaturas e altas pressões; água pode ser utilizada como fonte de

prótons, permitindo assim uma maior seletividade de produtos do que a obtida com outras técnicas de redução; flexibilidade de operação, pois ela pode ser facilmente instalada em locais de difícil acesso e/ou com disponibilidade de energia barata (6,7).

Entretanto, o método se encontra em fase embrionária, apresentando alguns desafios, tais como: a baixa solubilidade do CO₂ em meio aquoso, competição com a evolução de hidrogênio proveniente da reação de redução da água, rápida desativação do catalisador, difícil reprodutibilidade do processo e o desenvolvimento de catalisadores ativos, seletivos, duráveis e economicamente viáveis. Apesar de todas estas limitações, tem-se verificado promissores avanços acerca das limitações citadas (8,9). A obtenção de produtos mais comuns como hidrocarbonetos, ácido fórmico e álcoois, a partir da redução eletroquímica do CO₂, envolve reações de várias etapas, extremamente complexas e ainda pouco claras, que inclui a adsorção de diferentes intermediários em sítios ativos de diferentes naturezas químicas (10,11).

Além disso, a geração dos produtos é extremamente suscetível a vários fatores, como a estrutura e o material do eletrodo. O material do eletrodo explica as diferentes seletividades de cada metal. Os catalisadores a base de Hg, Cd, In, entre outros, reduzem o CO₂ a ácido fórmico. Já os óxidos metálicos apresentam maior seletividade para os álcoois. Até o presente momento, os estudos mostram que a redução do CO₂ via processo eletroquímico é a mais promissora. No entanto, há a necessidade de aprimoramento dos eletrodos, visando a otimização do seu desempenho no intuito de obter produtos específicos (12).

Deste modo, uma das mais promissoras tecnologias de síntese que vêm sendo estudada para aplicação no processo de redução, é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Os catalisadores estudados, geralmente, são sólidos básicos ou ácidos, sendo caracterizados a partir do caráter ácido-base dos sítios ativos presentes na superfície destes materiais (13).

Assim, fatores tais como área específica, força e quantidade de sítios ativos, e estabilidade catalítica podem determinar o sucesso na utilização destes catalisadores para atividade de redução. Nesse contexto, um método de síntese empregado para a obtenção de um sólido com as propriedades descritas é o método sol-gel, onde nanopartículas do catalisador são depositadas sobre o material de suporte para aumentar a área de superfície e reduzir os efeitos de sinterização. O carbono na forma de “carbon black”, é um dos suportes comuns de partículas nanométricas em células combustíveis devido à sua grande área superficial, alta condutividade elétrica e estruturas porosas. Contudo, por ser um material inerte, não favorece as atividades eletroquímicas, serve apenas como um suporte mecânico (14,15).

A partir disso, esse estudo propõe o desenvolvimento de um catalisador composto por óxido de estanho (SnO_2) e material carbonoso (xerogel de carbono), que futuramente possa ser empregado na redução eletroquímica de CO_2 . O SnO_2 tem se apresentado como um eficiente material na redução eletroquímica de CO_2 . O material carbonoso será empregado como suporte catalítico no sentido de fornecer uma maior área superficial ao catalisador. Além disso, sua síntese englobará a reutilização de licor negro (subproduto poluente da indústria de celulose).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono é um composto inorgânico pertencente à categoria dos óxidos, representado pela fórmula química CO_2 . A temperatura ambiente, ele se encontra em fase gasosa, também conhecido como gás carbônico, é incolor, inodoro, apolar, linear e solúvel em água (16).

O CO_2 é um gás essencial para os seres vivos, por ser um dos elementos fundamentais na realização da fotossíntese realizada pelas plantas. Além disso, outros processos são essenciais para o ciclo do carbono, como o processo de respiração celular, onde o CO_2 produzido é convertido a partir das reações de oxigênio com a glicose; e a degradação da matéria orgânica, realizada pelos decompositores. O gás apresenta diversas aplicações no setor industrial, como na indústria alimentícia, tratamentos estéticos, lavagem de polpa de celulose e aplicado em grande escala nas atividades petrolíferas. Já na indústria química, tem sua aplicação como matéria-prima ou insumo em vários processos químicos catalíticos homogêneos/heterogêneos (16).

De modo geral, os processos de reaproveitamento do CO_2 estão em estágio de pesquisa, desenvolvimento e inovação, e poucos têm alcançado a produção em larga escala. O crescente desenvolvimento mundial ocorrido a partir do século XX, levou a uma grande produção de CO_2 em diversos setores, sendo sua principal fonte de emissão a matriz energética fóssil. Devido a este elevado desenvolvimento, a emissão de CO_2 se tornou um dos principais poluentes da atmosfera, podendo causar preocupantes problemas ambientais, apontado também como o grande causador do fenômeno chamado Efeito Estufa. A partir disso estão sendo estudadas tecnologias de redução da emissão desse gás, começando pela alteração da matriz energética por fontes de energias renováveis até técnicas para reduzir ou converter o CO_2 emitido. A catálise heterogênea, as reduções fotoquímicas e

eletroquímicas são exemplos de métodos utilizados para a transformação de CO₂ em outros compostos químicos (16–18).

Os projetos atuais vêm realizando o sequestro e armazenamento de carbono, apresentando grande quantidade de CO₂ puro e baixo custo. Desta forma, o CO₂ se mostra uma matéria-prima de custo baixo, podendo ser utilizado para a produção de combustíveis e produtos químicos de grande demanda no mercado. Se apresenta como um substituto direto para combustíveis à base de petróleo, biocombustíveis e combustíveis sintéticos derivados de carbono fóssil. Acredita-se que a implementação dessas novas rotas tecnológicas baseadas no CO₂ possa contribuir significativamente para a redução deste na atmosfera. O grande objetivo é introduzir um ciclo de carbono zero, em que todo o CO₂ gerado seja reutilizado em vários setores industriais (17,18).

2.2 Redução Eletroquímica de CO₂

Uma das técnicas para conversão do CO₂ é a eletrocatalise. A eletrocatalise do CO₂ ocorre na interface eletrodo-eletrólito e, basicamente, esse processo catalítico segue três etapas principais:

- Adsorção química de CO₂ na superfície do catalisador (catodo);
- Transferência de elétrons e/ou migração de prótons para a quebra de ligações C-O e/ou formação de ligações C-H, ou ligações C-C;
- Rearranjo de produtos das reações seguido por dessorção da superfície do eletrodo e difusão em eletrólito (19,20).

Na década de 70, a Academia Francesa de Ciências realizou os primeiros estudos da conversão eletroquímica do CO₂ em ácido fórmico. A reação foi realizada sobre um eletrodo de composição metálica de zinco. No entanto, em 1980 foi o período em que ocorreu um aumento no número de publicações científicas sobre o tema, o qual se mantém atualmente crescente, devido ao agravamento dos aspectos ambientais e energéticos. A junção de fontes de energia sem conteúdo de carbono à redução eletroquímica do CO₂ gera

combustíveis de carbono zero. Característica que tem chamado atenção da comunidade científica para a investigação e transposição de barreiras desta via de redução do CO₂ (21).

De forma geral, os principais desafios encontrados no processo podem variar conforme a forma que se encontra o catalisador: molecular ou heterogêneo. Sucessivamente, os materiais catalíticos, pressão do CO₂, temperatura, potencial e o sistema eletroquímico são fatores que podem vir a interferir no processo de redução eletroquímica do CO₂ e a obtenção de produtos específicos. Atualmente, os relatos de conversão do CO₂ são em produtos tais como: monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), íon formato (HCOO⁻), metanol (CH₃OH), etanol (CH₃CH₂OH), isopropanol (CH₃CH(OH)CH₃), metano (CH₄), etileno (C₂H₄), ácido oxálico (HOCCOOH), ácido glioxílico (HCOCOOH), acetona (CH₃COCH₃) e formaldeído (CH₂O) (21–23).

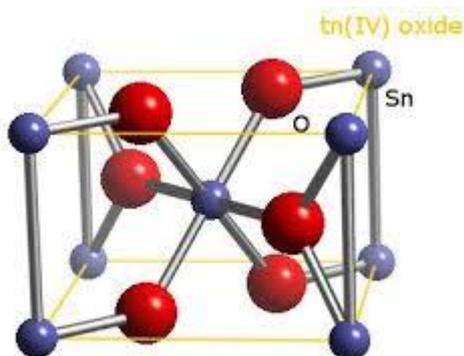
Diante desses estudos, a partir da aplicação do método eletroquímico, foi constatado a influência de diversos metais, como estanho, ferro, cobre, níquel, prata, ouro, zinco, chumbo e platina na redução eletrocatalítica de CO₂. Os resultados promissores foram alcançados a partir de eletrodos formados de cobre, estanho, prata, ouro, zinco e chumbo (24,25).

2.3 Óxido de Estanho (SnO₂)

O óxido de estanho (SnO₂) é um composto inorgânico, também conhecido como cassiterita, quanto cristal, se apresenta na estrutura de rutilo. O SnO₂ é um material formado pela combinação de dois elementos químicos: estanho (Sn) e oxigênio (O) (Figura 1). É um óxido anfótero, ou seja, capaz de reagir com comportamento ácido ou básico, semicondutor do tipo n, que apresenta propriedades, como boa condutividade elétrica, alta transmitância óptica e alta estabilidade térmica e mecânica, baixo custo e boa capacidade para agregar dopantes. Estas propriedades aumentam a sensibilidade e permitem

o emprego no processo catalítico. O plano termodinamicamente mais estável e predominante no SnO_2 é o (110) (26–28).

Figura 1 - Formação óxido de estanho.



Fonte: Cullity, 2011.

Nos últimos anos tem se aumentado as pesquisas em relação a síntese nanoestrutural desse material, o qual pode ter suas propriedades melhoradas quando em escala nanométrica. As nanoestruturas desse óxido apresentam elevada área superficial o que pode levá-lo a ter um bom desempenho como catalisador. Como a catálise ocorre na superfície ativa do sólido, uma grande área superficial é essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa. Alguns compostos a base de estanho (IV) são empregados, como precursores catalíticos industriais em determinadas reações (26–30).

2.4 Xerogéis de Carbono

Os xerogéis são formados por policondensação sol-gel, processo químico da produção de materiais, que envolve a reação entre hidroxilados de benzeno (fenol, resorcinol, entre outros) e aldeídos (formaldeído, furfura, e outros) em um solvente, seguida de secagem e carbonização. Esses materiais apresentam boa homogeneidade, fácil controle de espessura, e baixo custo ao se comparar com outros métodos. A técnica apresenta poucas desvantagens em relação as

demais, como redução do material no processo de secagem, e um tempo prolongado para a conclusão do processo. Na produção de xerogel de carbono, normalmente são utilizados como precursores resorcinol e o formaldeído, acrescentados em água como solvente e hidróxido de sódio como catalisador. A secagem do material ocorre em temperatura e pressão ambiente. Ao fim, o material apresenta volume reduzido, num fator de 5 a 10 se comparado com o gel inicial (31–33).

O material apresenta características de elevada área superficial (400-1200 m²/g), alta porosidade, um tamanho médio de poro controlável, uma massa volumétrica elevada (0,6-0,8 g/cm³), elevada condutividade, e tem sua forma de preparo da forma desejável (monólitos, película fina ou pó). A textura porosa e estrutura química dos xerogéis de carbono, podem ser adaptadas à necessidade do processo para qual vão ser utilizados. Essas propriedades são definidas pelas variáveis da síntese de obtenção do material: o pH do processo sol-gel, a técnica de secagem do gel e o processo de carbonização (33).

2.5 Licor Negro

O licor negro é um resíduo líquido derivado da madeira e proveniente dos processos de Polpação Kraft digestores na preparação da celulose. No Brasil, atualmente, atinge-se uma escala de 80% da produção mundial da indústria de papel, e para cada tonelada de polpa produzida, aproximadamente, uma tonelada de licor negro é gerada. Na produção da celulose pela indústria há necessidade da conversão da madeira em um material fibroso, por meio do processo de polpação. O método mais difundido é o processo Kraft exemplificado na Figura 2, no qual são utilizados dois reagentes químicos para atuar na transformação da madeira: hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Nessa etapa, a madeira reage com o licor branco (reagentes químicos), produzindo o licor negro. O licor negro consiste de uma solução complexa formada por cerca de 60% de matéria orgânica, como ácidos carboxílicos, polissacarídeos extrativos e fragmentos de lignina e cerca de 40% de matéria

inorgânica em base seca, como reagentes não convertidos da polpação e produtos químicos residuais (34–36).

Figura 2 - Processo de Polpação Kraft.



Fonte: Produção da autora.

O licor negro é um resíduo preocupante diante dos diversos impactos ambientais que pode causar no controle biológico nas estações de tratamento de efluentes, o potencial impacto em caso de derrames na vida aquática, nas emissões no processo de combustão como TRS (Teor de Enxofre Reduzido) e poluentes atmosféricos. Atualmente, as grandes empresas do setor de celulose são monitoradas e fiscalizadas por órgão ambientais (35,37).

Diante disso, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido da reutilização da lignina presente nesse resíduo (licor negro) para a produção de novos materiais. Entretanto, alguns dos processos de reutilização requerem um pré-

tratamento do resíduo para remoção da lignina, necessitando de uma etapa de precipitação. Esses métodos elevam o custo final do processo tornando-o inviável economicamente. Logo, a utilização deste resíduo líquido de forma integral pode ser considerada na produção de materiais carbonosos, uma vez que é composto principalmente por lignina, o qual pode ser facilmente polimerizado com aldeídos de alta reatividade para a formação de uma resina precursora de materiais carbonosos porosos (36–39).

3. OBJETIVOS DO TRABALHO

De forma geral, este projeto tem foco no estudo e desenvolvimento de compósitos eficazes para atividades catalíticas na redução eletroquímica de CO₂. Dado isso, será empregado um método de síntese simples e com a reutilização de resíduo industrial para a obtenção dos compósitos com diferentes proporções entre seus constituintes. Os compósitos produzidos serão caracterizados, e, suas propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas serão avaliadas.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a síntese de compósitos com diferentes proporções entre seus constituintes, por um método que seja viável economicamente e com o emprego de resíduo (licor negro) da indústria de celulose;
- Caracterização morfológica e estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG), Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman;
- Ensaios eletroquímicos por meio de voltametria cíclica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese de nanofitas de SnO₂

As nanofitas de SnO₂ foram sintetizadas no LCCTnano – Laboratório de Crescimento de Cristais e Transporte Eletrônico em Nanoestruturas, Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. O método utilizado foi crescimento vapor sólido associado a redução carbotérmica. O precursor utilizado foi uma mistura contendo pó de SnO₂ (Sigma Aldrich, pureza > 99,9%) e carbono mesoporoso (Sigma Aldrich, pureza > 99,9%), em uma proporção de 95:5 em massa. Para garantir a homogeneização desta mistura, a mesma passou por um processo de moagem em um moinho de bolas durante 60-80 h. O material precursor obtido foi inserido em um cadinho de alumina e introduzido no centro de um tubo de alumina (5,00 cm de diâmetro), posicionado no interior de um forno tubular horizontal (Lindberg/Blue M). O tubo de alumina foi selado e em seguida purgado com um fluxo de N₂ (2.0 Air Liquide). Posteriormente, o fluxo de N₂ foi ajustado para 50 sccm, permanecendo assim até o fim da síntese. O forno foi aquecido até a temperatura de 950°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Esta temperatura foi mantida por 60 minutos e, por fim, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente na atmosfera de N₂.

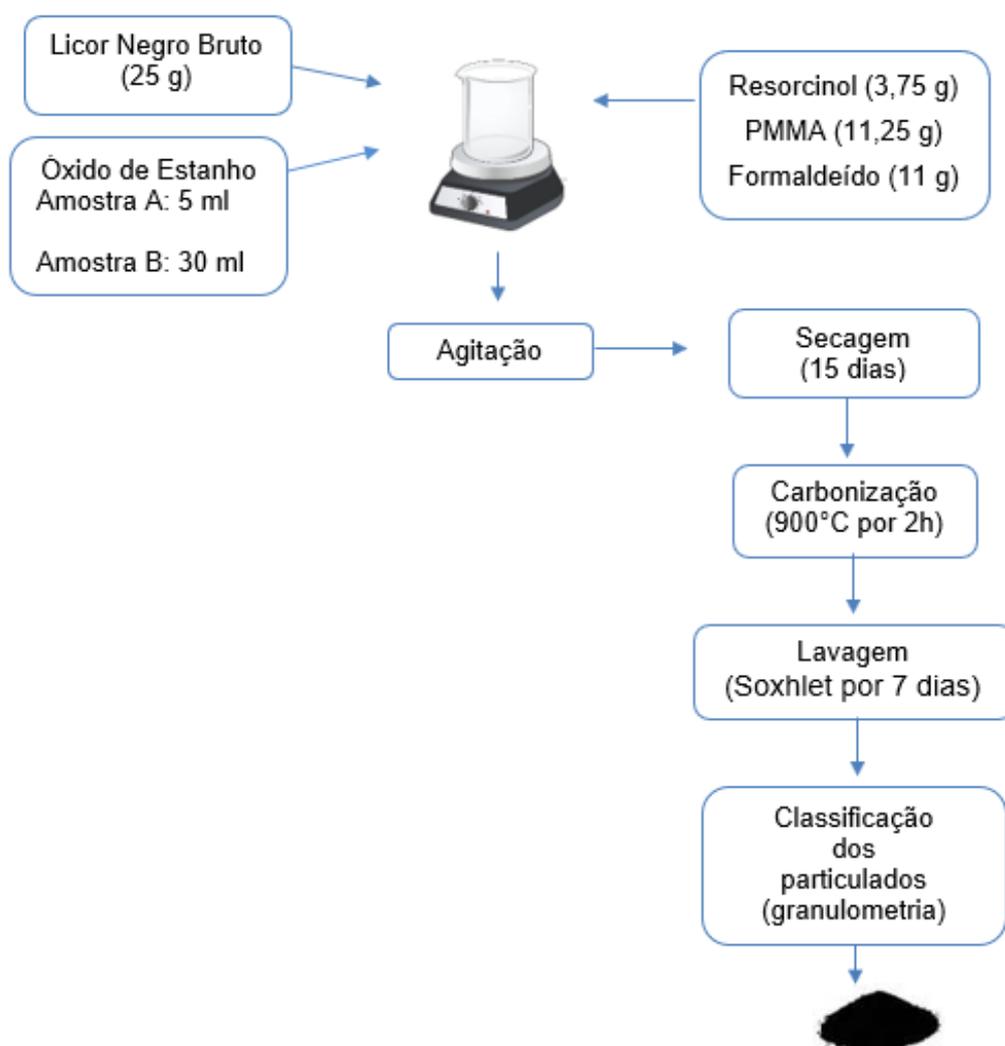
4.1.1 Processo de purificação

O óxido de estanho obtido foi disperso em álcool isopropílico e passou pela etapa de purificação. Primeiramente, ocorreu o processo de sonificação em uma ponteira de ultrassom, com uma potência de 30 W, por 15 minutos. Em seguida, a solução foi submetida à centrifugação, por 6 minutos. Estes passos finais garantem uma menor aglomeração das nanofitas e, também, uma menor presença de impurezas formadas no tubo de alumina durante a síntese.

4.2 Síntese do xerogel de carbono e compósitos (XC-SnO₂)

A síntese do xerogel de carbono e compósitos XC-SnO₂ se dá através da mistura de licor negro bruto, resorcinol, formaldeído e PMMA. A mistura passa pelo processo de agitação, secagem em condições ambientais, carbonização, lavagem e granulometria. Para comparativos foi confeccionado também o xerogel de carbono puro (XC). Um fluxograma das etapas de obtenção das amostras é ilustrado na Figura 3. As amostras obtidas foram nomeadas como: XC, XC-SnO₂-5mL e XC-SnO₂-30mL. As nanofitas de SnO₂ obtidas anteriormente são citadas ao longo do texto como SnO₂.

Figura 3 - Fluxograma de obtenção das amostras XC/XC SnO₂.

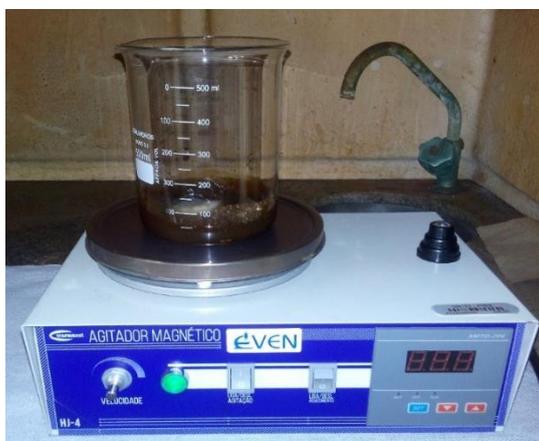


Fonte: Produção da autora.

Conforme mostrado no fluxograma, na síntese do material foram utilizados diferentes componentes em distintas proporções. Utilizando um béquer de vidro de 500 ml, adicionou-se, primeiramente, 25 g de licor negro bruto. Em seguida, foram acrescentados, de forma sequencial, 3,75 g de resorcinol, 11,5 de polimetilmetacrilato (PMMA), 5 ml de óxido de estanho (SnO_2) para a Amostra A e 30 ml para a Amostra B, e por último, 11 g de formaldeído. Cada elemento possui uma função específica no processo. O licor negro corresponde a principal matéria-prima, é o precursor de carbono. O resorcinol atua como o agente precursor secundário mais reativo. O formaldeído é utilizado como agente reticulante na polimerização do material e o PMMA como agente gerador de porosidade. O PMMA (polimetilmetacrilato), passou previamente por um processo de peneiramento para se obter uma faixa de granulometria $< 850 \mu\text{m}$ das partículas.

Os componentes foram misturados utilizando um agitador magnético (Warmnest XMTD-204) e uma barra de agitação magnética (Figura 4). O fim dessa fase se dá quando a mistura atinge o tempo de gel, necessário para se tornar em um gel sólido. Após isso, o material é deixado por um período de quinze dias sob temperatura e pressão ambientes, para a cura e liberação do eventual formaldeído em excesso.

Figura 4 - Mistura dos componentes da síntese química sobre o agitador magnético.

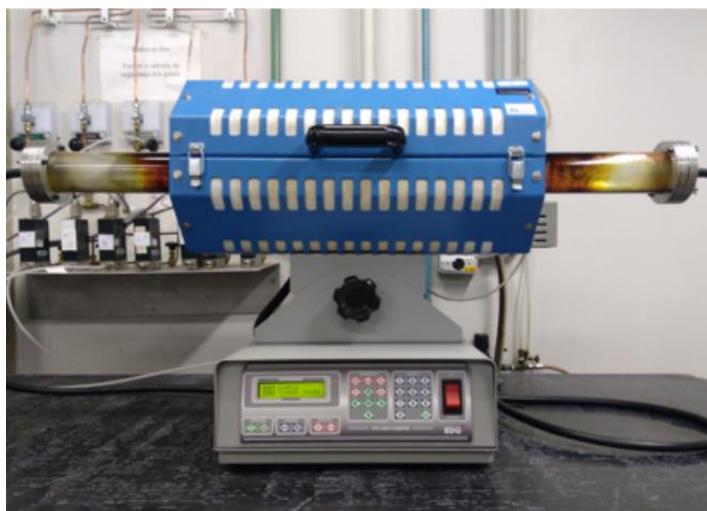


Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.1 Carbonização

Após a síntese química, foi realizado o processo de carbonização do material obtido. O composto foi levado ao forno tubular horizontal (EDG 10P-S), Figura 5. Todo o processo de carbonização foi realizado sobre atmosfera inerte mantendo um fluxo constante de nitrogênio. A finalidade desse procedimento é deixar a pressão dentro do forno maior do que a pressão atmosférica, evitando assim a inserção de ar. A velocidade de aquecimento foi ajustada em 5°C/min por motivos de segurança do equipamento, certificando assim o perfeito funcionamento do mesmo. A temperatura foi aumentada até 900 °C e mantida por duas horas. Por fim, ocorreu o resfriamento, sendo o fluxo de nitrogênio mantido até 200 °C, evitando assim que o carbono fosse oxidado pela introdução de oxigênio no forno, o que poderia interferir no rendimento do material.

Figura 5 - Forno tubular horizontal.



Fonte: Arquivo Pessoal.

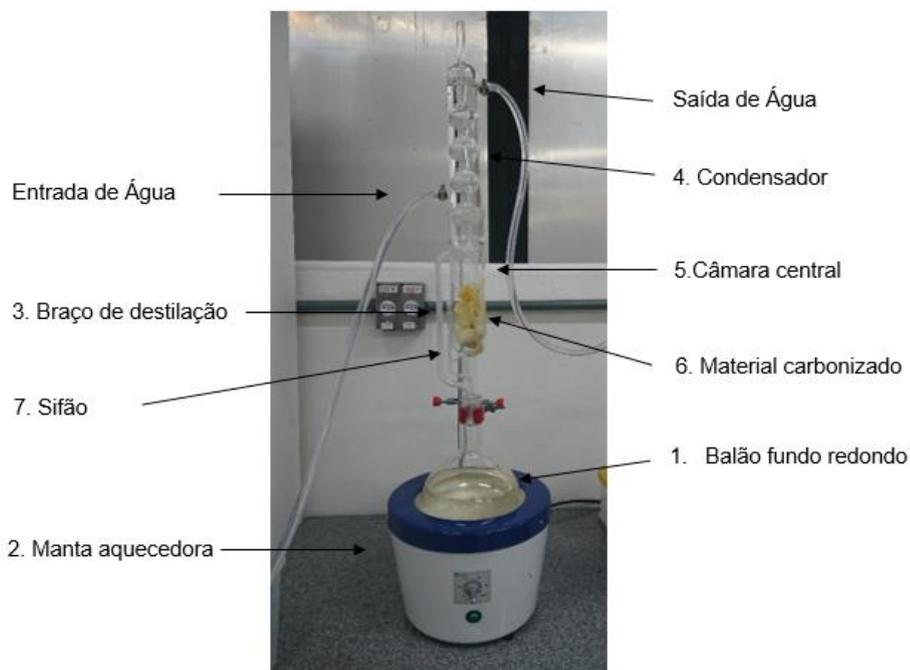
4.2.2 Lavagem

Os materiais foram submetidos ao processo de lavagem por meio de evaporação em um sistema Soxhlet, como ilustrado na Figura 6. No sistema Soxhlet, as amostras são submetidas a uma lavagem com água deionizada em um processo cíclico de, aproximadamente, 7 dias ou até atingir a neutralização do pH. Neste

processo, a água destilada é colocada em um balão de fundo redondo (1) de 2L e aquecida com uma manta aquecedora (2). A água destilada é aquecida e evaporizada, sendo transportada até o braço de destilação (3) onde, após um processo de condensação (4), desce para a câmara central (5) onde o material carbonizado está alocado (6). No momento em que a câmara central estiver próxima de ser totalmente preenchida, o sifão (7) permite o escoamento do solvente para o balão, dando início a um novo ciclo do processo.

Esse processo é efetuado para retirar grande parte dos sais provenientes do processo de deslignificação, que continuam presentes nas amostras, após o processo de carbonização.

Figura 6 - Sistema de lavagem Soxhlet.



Fonte: Produção da autora.

4.2.3 Classificação do particulado

A classificação dos particulados das amostras obtidas foi realizada por meio do processo de peneiração, utilizando três peneiras, com malhas de 63-53 μm , 53-25 μm e < 25. As peneiras foram colocadas em um agitador de

peneiras (Lucadema) com controle de velocidade de vibração, como ilustrado na Figura 7. Este processo foi executado com ciclos de 5 minutos e com a velocidade máxima durante toda a realização do processo. Como resultado do processo de peneiração, o material final apresenta partículas de tamanhos controlados. Para todas as amostras obtidas, a faixa analisada e caracterizada foi a que contém particulados de 53-25 μm .

Figura 7 - Agitador de peneiras e conjunto de peneiras.



Fonte: Lucadema, 2018.

4.3 Caracterização morfológica e estrutural

A caracterização morfológica dos materiais sintetizados foi conduzida no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-5310. As amostras foram apenas dispersadas em fita de carbono autocolante, a operação foi em modo SE e sob uma tensão de 5 KV.

Todas as amostras obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios-X. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios x Empyrean (PANalytical), com um tubo de cobre com operação a 40 kV e 40 mA, para valores de 2θ entre 10 e 90° , com $\Delta\theta = 0,017^\circ$ e velocidade de varredura de $0,42^\circ\text{s}^{-1}$. As medidas foram

realizadas no LABMAT do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

A caracterização estrutural das amostras se deu por meio de espectros Raman obtidos pelo HORIBA LabRam HR Evolution, utilizando um feixe laser (514 nm), com intensidade de 25%, na faixa de deslocamento Raman de 500 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

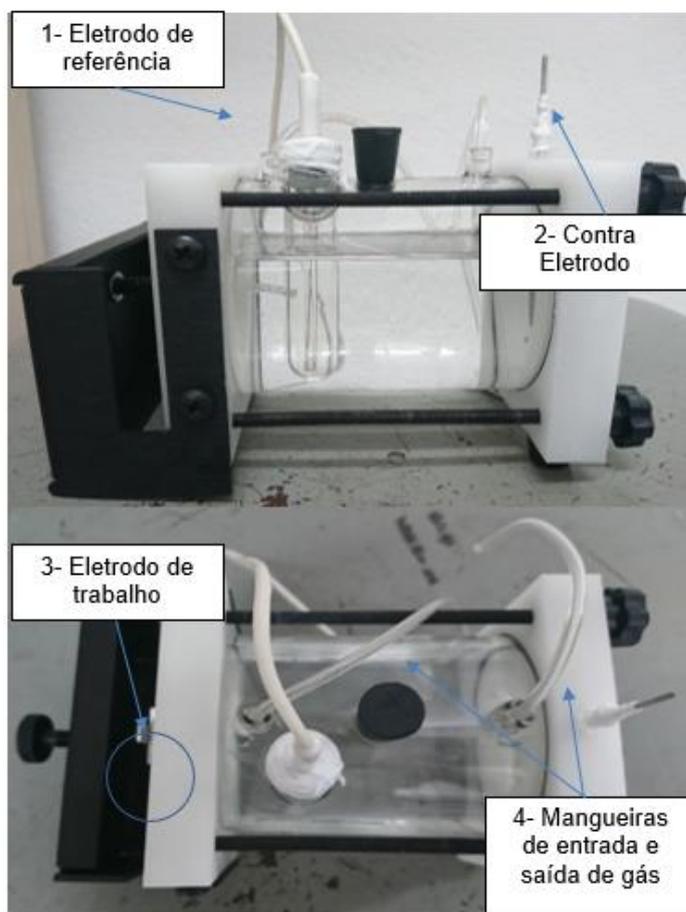
4.4 Caracterização eletroquímica

Para os ensaios eletroquímicos foi utilizada a técnica de voltametria cíclica, a qual permite avaliar de forma qualitativa o comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados. Esta técnica é realizada com um potenciostato, por meio do qual se ajusta os parâmetros a serem controlados e aplicação de distintos potenciais, em diferentes varreduras e em formato cíclico. A corrente produzida no sistema é registrada e analisada como resposta dos materiais.

4.4.1 Sistema de trabalho

Para os experimentos de voltametria cíclica foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de vidro, de um compartimento, apresentada na Figura 8. A célula possui entradas para o encaixe do eletrodo de referência (1), contra-eletrodo (2), eletrodo de trabalho (3) e as mangueiras de fluxo de gás (4), como mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Célula Eletroquímica

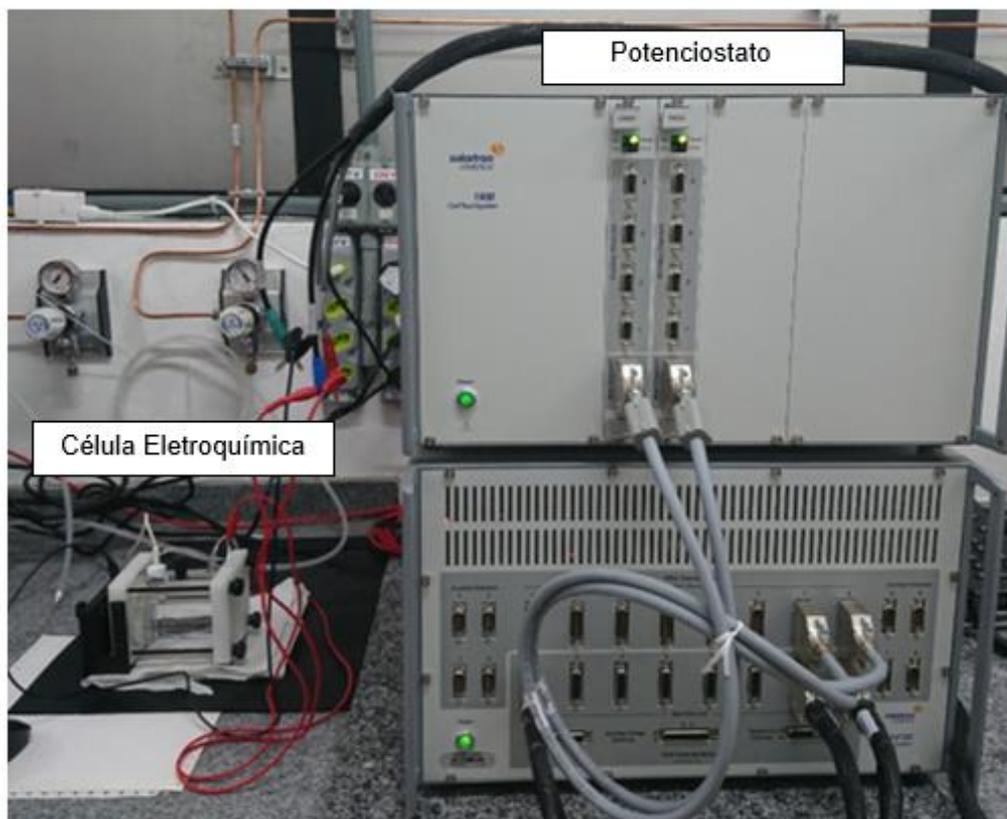


Fonte: Produção da autora.

As amostras (com uma massa= 0,0090g) foram depositadas em uma fita de cobre autocolante e aderidas ao suporte do eletrodo de trabalho. Foram utilizados um contra eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl. Os ensaios foram realizados em uma solução aquosa contendo $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, com um volume de 300ml. Para os experimentos realizados com CO_2 , o compartimento do eletrodo de trabalho foi exposto a um fluxo de dióxido de carbono de alta pureza, com um controle de pressão igual a 1bar.

Após a montagem da célula eletroquímica, esta foi plugada ao potenciostato da marca Solartron, modelo 1400, interfaciado a um computador, como visto na Figura 9.

Figura 9 - Sistema de volumetria cíclica.



Fonte: Produção da autora.

4.4.2 Ensaio Eletroquímico

Os voltamogramas foram registrados na faixa de potencial de -1,2 V á 0,2 V, a uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ e 50 mV s⁻¹ para todas as amostras, na presença e ausência de dióxido de carbono. As curvas apresentadas neste trabalho são as médias de três ciclos para cada catalisador analisado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

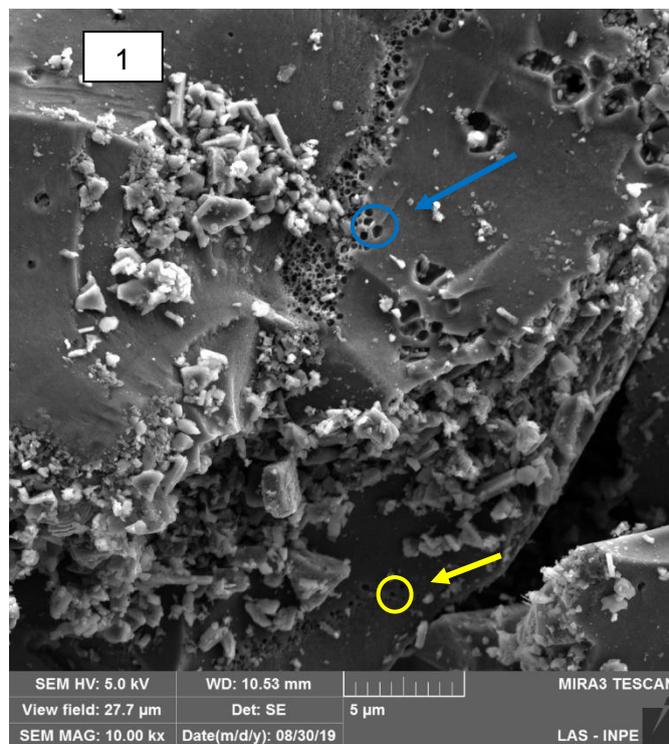
No primeiro tópico deste capítulo são apresentados os resultados referentes as caracterizações morfológica e estrutural realizadas nos compostos obtidos. Estas análises tem como objetivo estudar as propriedades dos materiais obtidos pelas rotas de síntese citadas.

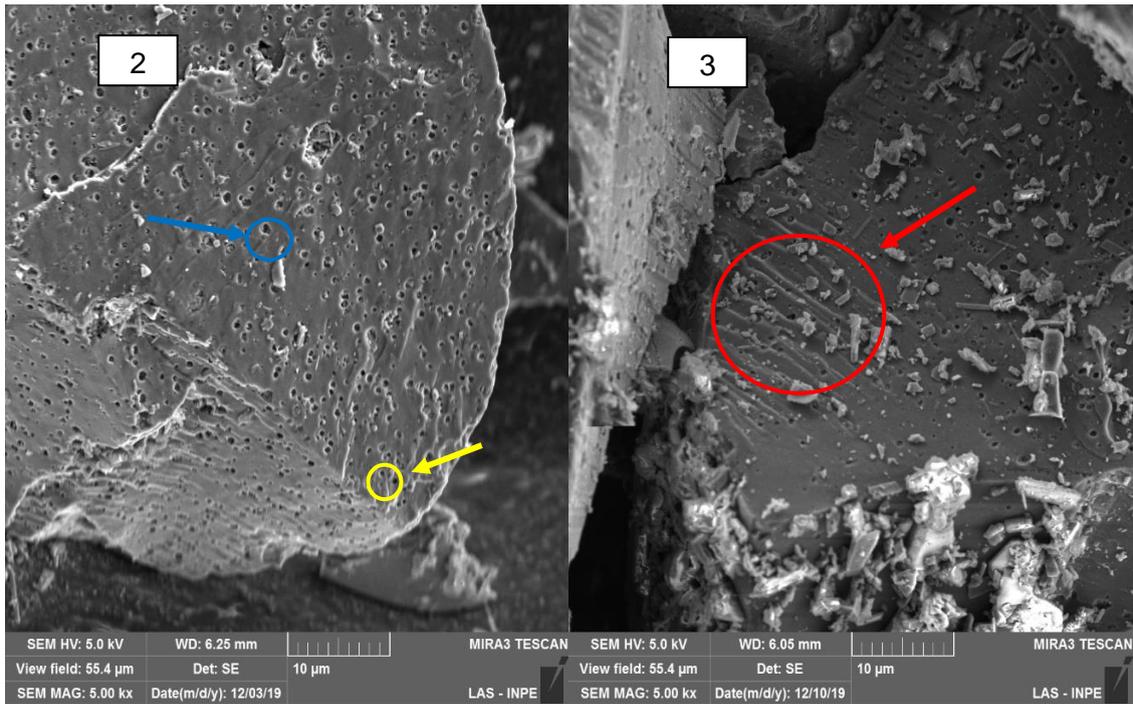
Já no segundo tópico são apresentados os resultados da caracterização eletroquímica dos materiais, onde foram realizados os testes de voltametria cíclica para avaliar o comportamento eletroquímico dos compósitos.

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG)

Com as análises de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a estrutura dos poros dos compósitos. Em relação a natureza porosa do xerogel de carbono, a Figura 10 ilustra as micrografias das amostras XC (xerogel puro) XC (1) , XC-SnO₂-5mL (2) e XC-SnO₂-30mL (3), que permitem visualizar a disposição da grande quantidade de poros em uma ampla escala de tamanho e distribuição dos mesmos. Na estrutura do compósito estão presentes tanto poros de tamanho reduzido (indicados pela seta amarela) como poros maiores (seta cor azul). A presença de rugosidade apontada pela seta vermelha (micrografia B) demonstra a existência de microporos sobre o material.

Figura 10 - Microscopia das amostras XC (xerogel puro) (1) , XC-SnO₂-5 mL (2) e XC-SnO₂-30 mL (3).

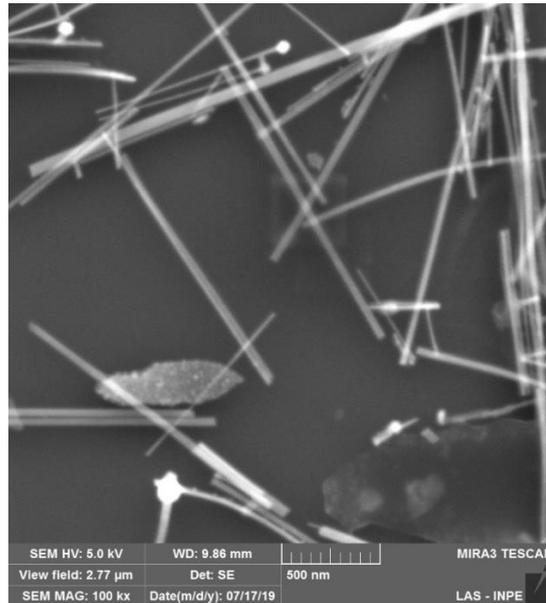




Fonte: Produção da autora.

Para efeitos de comparação, na Figura 11 é mostrada as nanofitas de óxido de estanho puro utilizadas na síntese dos compósitos. Através da micrografia observa-se que essas nano estruturas possuem a forma de fitas (nanofitas) transparentes e com superfície lisa e de tamanhos que variam desde alguns nanômetros até micro. Dentre as nano estruturas algumas possuem um ponto “esférico”, a partir do qual crescem as fitas.

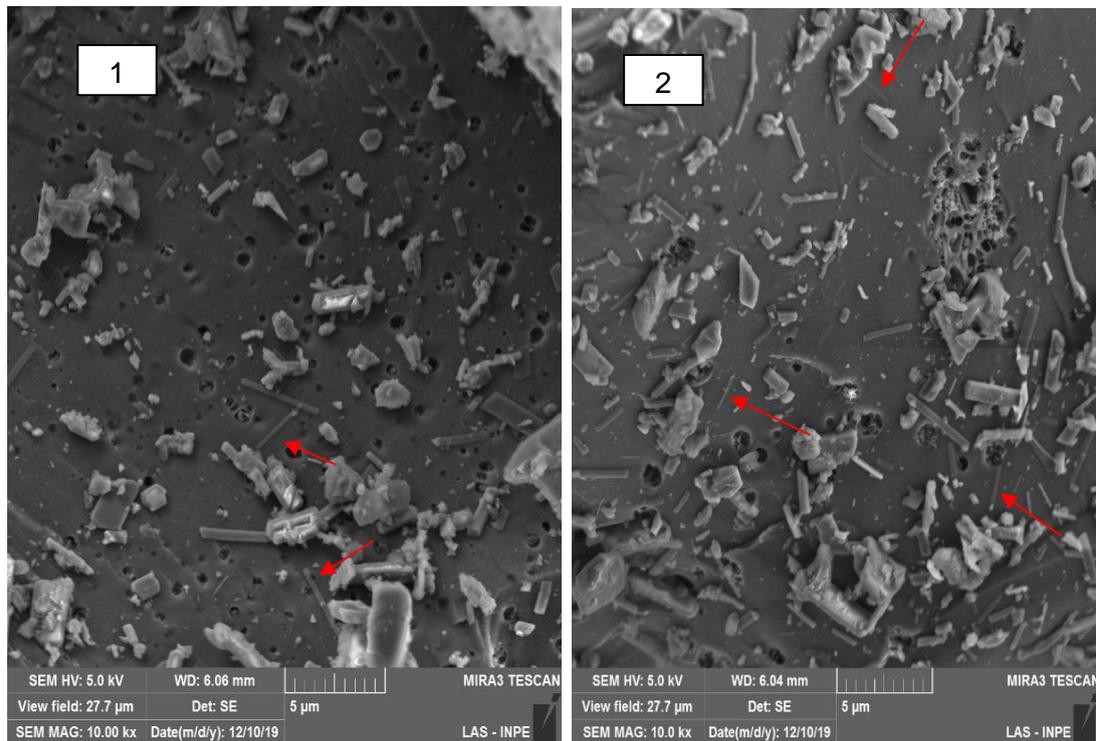
Figura 11 - Microscopia do óxido de estanho puro



Fonte: Produção da autora.

Na Figura 12, são apresentadas as micrografias das amostras XC-SnO₂- 5mL (1) e XC-SnO₂-30mL (2). Podemos observar que essas possuem a formação das nanofitas do óxido de estanho na sua região superficial, como apontado pelas setas vermelhas. Em relação á variação do volume de óxido estanho nas amostras (5 mL e 30 mL), nota-se que não ocorreu mudanças na morfologia dos nanocompósitos, mas na amostra XC-SnO₂-30mL (Figura 12 (2)) são encontrados mais locais de incorporação do SnO₂.

Figura 12 - Micrografia das amostras XC – SnO₂- 5mL (1) e XC – SnO₂-30mL (2).

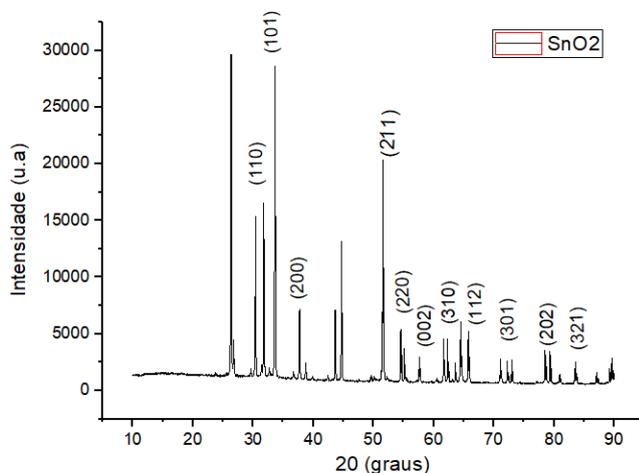


Fonte: Produção da autora.

5.2 Difratometria de Raios – X

A Figura 13 apresenta o difratograma correspondente ao SnO₂ produzido. Pode-se observar a presença dos picos de difração referentes aos planos (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) e (321) em diferentes ângulos (2θ): 30°, 35°, 39°, 53°, 55°, 57°, 62°, 66°, 71°, 79° e 84°. Os picos são concordantes com as fases do SnO₂ de estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo (40).

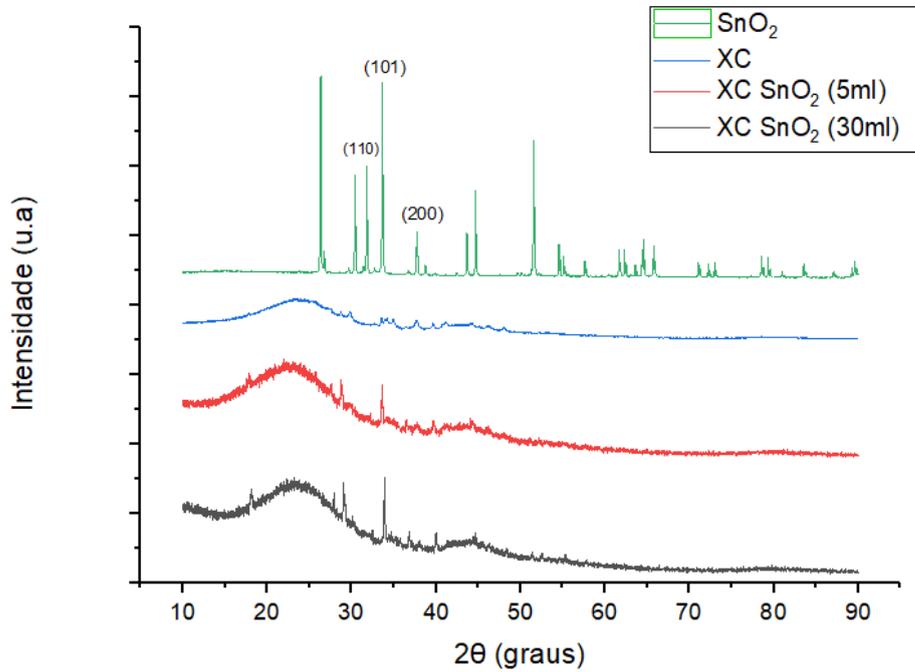
Figura 13 - Difratomia de Raios X SnO₂.



Fonte: Produção da autora.

Na Figura 12 estão presentes os difratogramas das amostras XC, XC- SnO₂ -5ml e XC-SnO₂ -30ml, além do difratograma do SnO₂. É possível observar que os compósitos apresentam alguns picos característicos do óxido de estanho. Por outro lado, pode-se notar a ausência desses picos no xerogel de carbono puro. Os resultados das análises de difração de raios x dos compósitos XC-SnO₂ -5ml e XC-SnO₂-30ml são típicos de uma estrutura policristalina. A disposição dos principais picos de difração estão nos planos (110),(101) e (200), os quais caracterizam uma estrutura tetragonal das nanopartículas de SnO₂ em ambas as amostras. Percebe-se claramente, que os padrões de difração são equivalentes, mas não totalmente coincidentes. A direção preferencial é a do plano (101) (41).

Figura 14 - Difratoimetria de Raio X das amostras XC, XC SnO₂-5 mL e XC SnO₂-30 mL.



Fonte: Produção da autora.

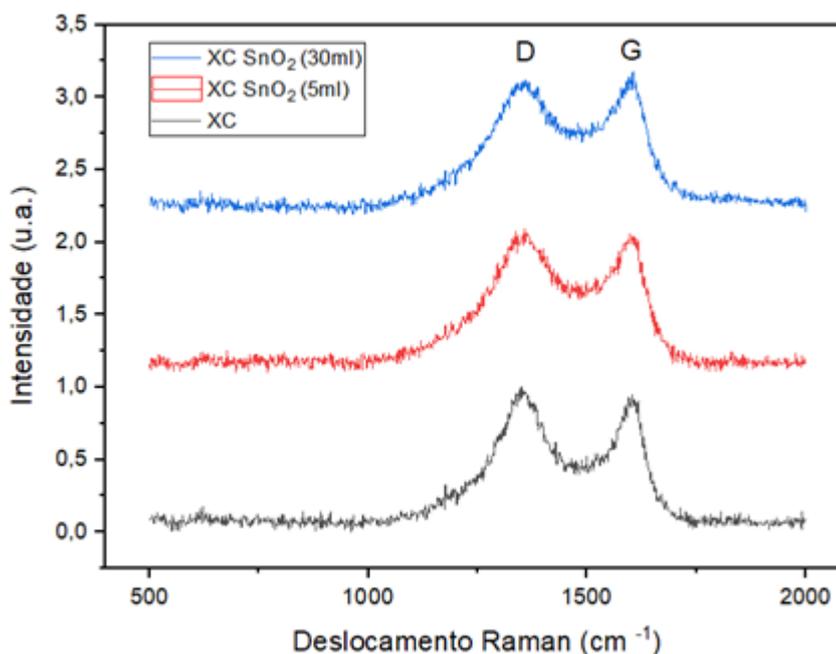
5.3 Espectroscopia Raman

A Figura 15 apresenta os espectros obtidos pela espectroscopia Raman para as amostras XC, XC-SnO₂-5mL e XC-SnO₂-30mL. É possível observar dois picos principais nos três espectros, localizados aproximadamente em 1348 cm⁻¹, referente a Banda D, e, 1560 cm⁻¹, característico da Banda G. Essas bandas são características de materiais carbonosos, e, em geral, a banda D está associada ao grau de desordem (defeitos) na estrutura e, a banda G revela um ordenamento (grafitização) do material (42,43).

Pela comparação entre os espectros, observa-se que as bandas D e G das amostras XC-SnO₂-5mL e XC-SnO₂-30mL apresentam aumento de intensidade (banda G) e alargamento (banda D). Essas mudanças observadas nos espectros dos compósitos podem estar relacionadas com a

incorporação das nanopartículas de óxido de estanho (SnO_2) na estrutura carbonosa. Os átomos da superfície dos materiais nanométricos podem promover alterações espectroscópicas específicas (44).

Figura 15 - Espectros Raman das amostras XC , XC- SnO_2 – 5 mL e XC- SnO_2 - 30 mL.

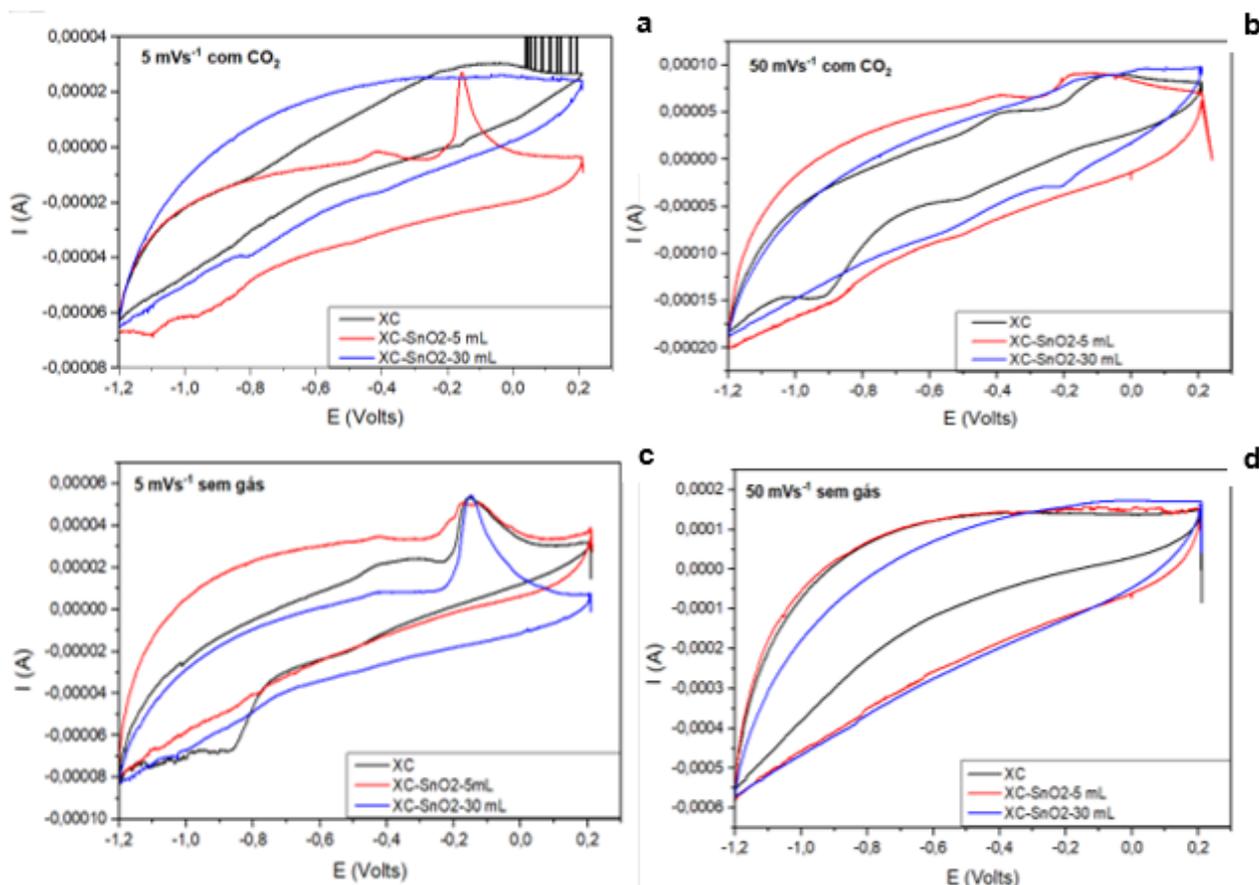


Fonte: Produção da autora.

5.4 Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica que consiste em aplicar uma varredura de potencial em um determinado intervalo de potencial estabelecido permite avaliar o comportamento eletroquímico dos compósitos estudados por meio da análise dos processos redox ocorridos. A Figura 16 apresenta os perfis voltamétricos obtidos para as amostras XC, XC- SnO_2 -5 mL e XC- SnO_2 -30 mL , na presença e ausência de dióxido de carbono registrados em uma solução aquosa de 1 mol.L^{-1} de KOH, com taxas de varredura de 5 mV s^{-1} e 50 mV s^{-1} para todas.

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos das amostras XC, XC-SnO₂-5mL e XC-SnO₂-30mL, obtidos em 1,0 mol.L⁻¹ de KOH, a 5 mV s⁻¹ e 50 mV s⁻¹.



Fonte: Produção da autora

Através dos voltamogramas cíclicos observa-se uma diferença nas respostas voltamétricas do XC e dos compósitos XC-SnO₂-5 mL e XC-SnO₂-30 mL. Na Figura 16(a) é visualizada a resposta eletroquímica do CO₂ obtida para as amostras XC, XC-SnO₂-5 mL e XC-SnO₂-30 mL, a uma velocidade de varredura de 5 mVs⁻¹. Em todos os voltamogramas cíclicos observa-se que os processos de interface eletrodo/eletrólito se diferem pelas características intrínsecas dos eletrodos. Uma destas características é a resistividade elétrica dos materiais que resultou em uma diferença no transiente de corrente envolvida no processo de formação da dupla camada elétrica, com os processos de carregamento e descarregamento da dupla camada ocorrendo em taxas diferentes. Isso pode

ser verificada pelo formato não simétrico do voltamograma cíclico, onde os valores de corrente de carregamento são diferentes daqueles de descarregamento.

Uma resposta eletroquímica diferenciada para CO₂ se observa para a amostra XC-SnO₂-5 mL, onde picos de corrente se definem no intervalo de varredura de potencial aplicada. O surgimento destes picos de corrente pode ser decorrente de possíveis reações redox que ocorrem preferencialmente à varredura de potencial em 5 mVs⁻¹ devido à presença de funcionalidades químicas superficiais que diferem das amostras XC e XC-SnO₂-30 mL.

O efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do CO₂ sobre as amostras XC, XC-SnO₂-5mL e XC-SnO₂-30mL pode ser visualizado na Figura 16(b), onde são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹. Nesta velocidade de varredura ainda se verifica o formato não simétrico dos voltamogramas cíclicos. Entretanto, os processos redox de superfície associados as funcionalidades químicas de superfícies se diferem daqueles que ocorreram a uma velocidade de varredura mais baixa. Ombros de corrente relacionados aos processos redox se definiram para as amostras XC e XC-SnO₂-30mL a 50 mVs⁻¹, porém, não se observou para a amostra XC-SnO₂-5mL, o que justifica uma diferença química e de estrutura superficial.

As Figuras 16(c) e 16(d) trazem os voltamogramas cíclicos das amostras XC, XC-SnO₂-5mL e XC-SnO₂-30mL sem a presença do CO₂ a 5 mVs⁻¹ e 50 mVs⁻¹, respectivamente. Em uma análise comparativa com os voltamogramas cíclicos obtidos com a presença de CO₂ (Figuras 16(a) e 16(b)), verifica-se perfis voltamétricos similares, mas com maiores valores de corrente de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Os picos de correntes relacionados a processos redox de superfície são também observados nos voltamogramas cíclicos sem a presença do CO₂ a 5 mVs⁻¹. Estes processos

ocorrem em uma faixa de potencial muito próximo quando comparados à aqueles observados com a presença de CO₂. Estes resultados evidenciam que os materiais XC com e sem a presença de SnO₂ não apresentaram sensibilidade para a redução eletroquímica do CO₂, com o efeito do CO₂ observado somente no processo de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica, devido a mudança de composição química do eletrólito.

As espécies envolvidas nestes processos redox ainda são desconhecidas, porém, outros ensaios eletroquímicos em condições variadas de varredura de potencial e pH e estudos aprofundados de composição química e elementar das amostras podem trazer mais informações sobre estes fenômenos.

Todos os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 16 apresentaram um perfil voltamétrico quase retangular e uma inclinação, a qual está atrelada à processos resistivos, em que o processo difusional dos íons é dificultado pela porosidade do material.

Alguns trabalhos da literatura apresentam resultados obtidos por voltametria cíclica na presença de CO₂ para eletrodos constituídos de diferentes catalisadores e com a utilização de diferentes eletrólitos (45, 47 e 48). Nestes trabalhos a redução do CO₂ é verificada pelas altas densidades de corrente catódicas em potenciais próximos a -1,0 V, quando em saturação com CO₂. Tal comportamento era esperado para os materiais sintetizados e o mesmo não foi observado. No entanto, é notável que as amostras XC-SnO₂-5mL e XC-SnO₂-30mL apresentam um perfil voltamétrico diferente comparada a amostra XC, evidenciando a incorporação das nanofitas de SnO₂ na estrutura de carbono.

Trabalhos futuros explorarão formas de aperfeiçoar a atividade catalítica destes materiais, pelo aumento da área superficial e condutividade dos compósitos.

6. CONCLUSÃO

Os estudos realizados nesse projeto consistem os primeiros passos para o desenvolvimento de catalisadores e dispositivos químicos por meio de síntese simples e com a reutilização do licor negro.

Nesse trabalho, realizou-se a síntese de material carbonoso (XC) e compósitos de XC preparados com duas diferentes quantidades de SnO₂. O estudo teórico e experimental realizado permitiu desenvolver uma rota de síntese de obtenção destes materiais, a qual ainda pode ser otimizada.

Foram analisadas as propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas das amostras sintetizadas. As caracterizações morfológica (MEV) e estrutural (Espectroscopia Raman e Difractometria de Raios X) evidenciam que o método de síntese possibilitou a incorporação das nanofitas de SnO₂ ao material carbonoso. Já os ensaios eletroquímicos mostraram que os compósitos apresentam perfil voltamétrico capacitivo e resistivo, que podem impactar a atividade de redução do CO₂. A continuação deste trabalho será fundamentada na alteração estrutural dos materiais, direcionada para um aumento de porosidade e condutividade, que pode contribuir para a redução do CO₂.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fujita W-HWYH, Muckerman JT, Manbeck GF, Etsuko. CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction. *Chem Rev* [Internet]. 2015;115. Available from:
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.chemrev.5b00197>
2. Park SYCKJJK-HBT. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate on Tin–Lead Alloys. *ACS Sustain Chem Eng* [Internet]. 2016;4(3):1113–8. Available from:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.5b01336>
3. Alboa J, Alfonso Sáezb, JoseSolla-Gullónb, VicenteMontielb, Angel Irabienc. Production of methanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution. *Appl Catal B, Environmental* [Internet]. 2016;176–177:709–17. Available from:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092633731500243>
- X
4. Al. KCD et. Atmospheric CO₂ and ¹³CO₂ Exchange with the Terrestrial Biosphere and Oceans from 1978 to 2000: Observations and Carbon Cycle Implications. In: Baldwin I. et al. (eds) *A History of Atmospheric CO₂ and Its Effects on Plants, Animals, and Ecosystems*. Springer, New York, NY; 2005. 83–113 p.
5. Boden TA, Marland G, Andres. RJ. Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions. Carbon Dioxide Information Analysis Center. 2010.

6. G C, Drouet S, Robert M. A local proton source enhances CO₂ electroreduction to CO by a molecular FE catalyst. *Sci* 388. 2012;90–4.
7. Yin HY, Mao XH, Tang DY, Xiao W. Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis. *Sci* 388. 2013;5(6):1538–45.
8. Lowy D, Jitaru M. Electroreduction of Carbon Dioxide. *Electrochem Enabled Sustain*. 2014;(June):1–54.
9. Jitaru M. Electrochemical carbon dioxide reduction-fundamental and applied topics. *J Univ Chem Technol Metall*. 2007;42(4):333–44.
10. Gomez IJ, Arnaiz B, Cacioppo M, Arcudi F, Prato M. Nitrogen-doped Carbon Nanodots for bioimaging and delivery of paclitaxel. *J Mater Chem B*. 2018;6(35).
11. Irtem E, Andreu T, Parra A, Hernández-Alonso MD, García-Rodríguez S, Riesco-García JM, et al. Low-energy formate production from CO₂ electroreduction using electrodeposited tin on GDE. *J Mater Chem A*. 2016;4(35):13582–8.
12. Hepburn C, Adlen E, Beddington J, Carter EA, Fuss S, Mac Dowell N, et al. The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal. *Nature* [Internet]. 2019;575(7781):87–97. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-019-1681-6>
13. SCHMAL M. Catálise Heterogênea. *Synergia*. 2011;33.
14. CARDOSO, W. S. FRANCISCO MSP, LUCHO AMS, GUSHIKEM Y. Synthesis and acidic properties of the SiO₂/SnO₂ mixed oxides obtained by the sol–gel process. Evaluation of immobilized copper hexacyano

- ferrate as an electrochemical probe. *Solid State Ionics*. 2004;167:165–73.
15. LEE KS, PARK IS, CHO YH, JUNG DS, JUNG N, PARK HY, et al. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. *J Catal*. 2008;258:143–52.
 16. CENTI G, PERATHONER S. *Green Carbon Dioxide: Advances in CO₂ Utilization*. 2014. 346 p.
 17. BHANAGE BM, ARAI M. *Transformation and utilization of carbon dioxide*. 2014. 388 p.
 18. (IEA) IEA. *World Energy Investment Outlook. Spec Rep*. 2014;388.
 19. SUN, Z.; MA, T.; TAO, H.; FAN, Q.; HAN B. Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO₂ Reduction Using Two-Dimensional Materials. *Chem*. 2017;3:560–87.
 20. FAN, Q.; ZHANG, M.; JIA, M.; LIU, S.; QIU, J.; SUN Z. Electrochemical CO₂ reduction to C₂+ species: heterogeneous electrocatalysts, reactions Pathways, and optimization strategies. *Mater Today Energy*. 2018;10:280–301.
 21. ROYER ME. Réduction de l'acide carbonique en acide formique. *Comptes Rendus l'Académie des Sci*. 1870;70:731–2.
 22. QIAO J, LIU Y, HONG F, ZHANG J. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chem Soc Rev*. 2014;43:631–67.
 23. Ma S, Kenis. PJ. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities. *Curr Opin Chem Eng*. 2013;2(2):191–9.

24. LIU, Xiao, INAGAKI, Shinji e GONG J. Heterogeneous molecular systems for photocatalytic CO₂ reduction with water oxidation. *Angew Chemie Int Ed.* 2016;55:14924–50.
25. Lu, Qi, Rosen, J., Zhou, Y., Hutchings, G., Kimmel, Y., Chen, J., Jiao F. A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nat Commun.* 2014;5:32–42.
26. YU P. *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties.* Series: Graduate Texts in Physics. 2010.
27. GOGATE PR, PANDIT AB. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv Environ Res.* 2004;8(3/4):501–51.
28. VENUGOPAL B et al. Influence of manganese ions in the band gap of tin oxide nanoparticles: structure, microstructure and optical studies. *RSC Adv Kalpakkam.* 2014;4(12):6141–50.
29. LEE H, KIMA SJ, AHNA BS, LEE WK, KIMA HS. Role of sulfonic acids in the Sn catalyzed transesterification of dimethyl carbonate with phenol. *Catalysis.* 2013;87:139–44.
30. GORLEY PM. SnO₂ films: formation, electrical and optical properties. *Mater Sci and Engineering B.* 2005;118(1/3):160–3.
31. Job N, Théry A, Pirard R, Marien J, Kacon L. No Title. *Carbon* 43. 2005;42(15):3043–272.
32. Job N, Pirard R, Marien J, Pirard J. No Title. *Carbon* 42. 2005;43(1):1–200.
33. FIGUEIREDO JL, PEREIRA MFR, SERP P. “Development of carbon

- nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells." *Carbon N Y.* 2006;44(12):2516–22.
34. GARRON, A.; ARQUILLIERE, P. P.; MAKSOUD, W. A.; LARABI, C.; WALTER, J.-J.; SANTINI CC. From industrial black liquor to pure phenolic compounds: a combination of catalytic conversion with ionic liquids extraction. *Appl Catal A Gen.* 2015;502:230–238.
 35. GOUVEIA, S.; FERNÁNDEZ-COSTAS, C.; SANROMÁN, M.; MOLDES D. Polymerisation of kraft lignin from black liquors by laccase from *myceliophthora 80 thermophila*: effect of operational conditions and black liquor origin. *Bioresource. Technology.* 2013;131:288–294.
 36. MESFUN S, LUNDGREN J, GRIP C-E, TOFFOLO A, NILSSON RLK, ROVA U. Black liquor fractionation for biofuels production—a techno-economic assessme. *Bioresour Technol.* 2014;166:508–517.
 37. CALVO-FLORES, F. G.; DOBADO JA. Lignin as renewable raw material. *ChemSusChem.* 2010;3:1227–1235.
 38. PIZZI A. Natural phenolic adhesives i: Tannin. *Handbook of Adhesive Technolog.* 2003;2:573–587.
 39. BERTAUD, F.; TAPIN-LINGUA, S.; PIZZI, A.; NAVARRETE, P.; PETIT-CONIL M. Development of green adhesives for fibreboard manufacturing, using tannins and lignin from pulp mill residues. *Cellulose Chemistry and Technology.* 2012;46:449–455.
 40. MCCARTHY GJ, WELTON JM. X-ray diffraction data for SnO₂. *Powder Diffr.* 1989;4(3):156–9.
 41. WONGSAPROM, K. Bornphotsawatkun, R.-A. Swatsitang E. Synthesis

- and characterization of tin oxide (SnO₂) nanocrystalline powders by a simple modified sol- 153 gel route. *Appl Phys a-Materials Sci Process*. 2014;114(2):373–9.
42. Raman 2 Carbono.pdf.
43. Lobo AO, Martin AA, Antunes EF, Corat EJ. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. *Ceramics* [Internet]. 2005;24(2):98–103. Available from: <http://www2.fc.unesp.br/rbav/index.php/rbav/article/view/99>
44. Dos Santos AM, Vasconcelos JS, Rangel JHG, Longo E, Oliveira MM. Síntese de nanocatalisador cerâmico a base de SnO₂ pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas aplicado a reação de transesterificação do óleo de babaçu. *Ceramica*. 2014;60(355):397–401.
45. Cardenas B, Climent V, Feliu JM. Effect of surface structure of platinum single crystal electrodes on the electrochemical reduction of CO₂ in methanol-water mixtures. *J Electroanal Chem* [Internet]. 2017;793:157–63. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.047>.
46. LIU X et al. Porous structure design of carbon xerogels for advanced supercapacitor. *Applied Energy*. 2015;153:32–40.
47. Pérez-Rodríguez S et al. Stability and catalytic properties of nanostructured carbons in electrochemical environments. *Journal of Catalysis*. 2017; 355:156-166.

48. Del Castillo et al. Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO₂ electroreduction to formate. *Journal of CO₂ Utilization*. 2017;18:222-228.

