

Redução Eletroquímica de CO₂: Refazendo Nossas Pegadas de Carbono

Nicolas A. Ishiki, Fabio H. B. Lima e Edson A. Ticianelli

O assunto ‘mudanças climáticas’ é, atualmente, um dos mais discutidos no mundo inteiro. As emissões de dióxido de carbono (CO₂), originado principalmente por atividades antropogênicas, têm sido vinculadas ao aumento da temperatura média do planeta, em função do efeito estufa. Entre algumas alternativas para a mitigação dessa problemática global, como a utilização de energias renováveis, a redução eletroquímica de CO₂ (RECO₂) tem demonstrado grande potencial para a atenuação desses efeitos, como uma segunda chance para refazermos nossas pegadas de carbono. Este artigo define o que é a RECO₂, cuja principal característica é gerar moléculas com valor agregado para a indústria química e de combustíveis, enquanto atua no controle das alterações do clima. De forma resumida, serão introduzidos conceitos importantes da técnica, alguns resultados recentes e aplicações promissoras.

► redução eletroquímica de CO₂, mudanças climáticas, conversão de energia ◀

Recebido em 08/03/2022, aceito em 06/06/2022

1

Com o início da ciência moderna no século XVI, o ser humano desafiava a natureza a fim de compreendê-la. Foi nos colocando como alheios ao meio ambiente em que vivemos que hoje nos deparamos com situações de nítidos desequilíbrios ambientais, como, por exemplo, aqueles trazidos pela queima de combustíveis fósseis. Enquanto nos preocupávamos com o esgotamento do petróleo ainda na virada deste século, e também com o fato de não ser uma energia renovável, fomos confrontados com problemas como a poluição e o aquecimento global. Esses fatores foram acentuados nos últimos anos devido, principalmente, à emissão de altas concentrações de gases como o dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera.

Atualmente estamos lidando com as consequências dessas atividades e, assim, palavras como “sustentabilidade” e “ciência verde” tornaram-se chamariz para indústrias e projetos de pesquisa. Não só aprendemos a aprender com a própria natureza, como também tentamos nos inspirar nela e imitá-la.

Assim como o vapor de água e outros gases, o CO₂ tem o papel fundamental de absorver a energia emitida pelo Sol, a partir de ondas eletromagnéticas que penetram parcialmente a atmosfera da Terra. Nesse processo, a energia é aproveitada para manter a temperatura do planeta, enquanto a parte que não foi absorvida diretamente atinge a superfície da Terra e reflete novamente para a atmosfera, descrevendo o equilíbrio que conhecemos como efeito estufa.

Entretanto, os eficientes processos naturais são o resultado de anos e anos de evolução e adaptação, fazendo com que a mimetização seja uma tarefa nada fácil. Quando pensamos nas transformações do CO₂, o desafio se torna ainda maior,

pois, com as propriedades físico-químicas em nossas condições ambientais, este gás é a substância à base de carbono mais estável na natureza (Hori, 2008). Assim como o vapor de água e outros gases, o CO₂ tem o papel fundamental de absorver a energia emitida pelo Sol, a partir de ondas eletromagnéticas que penetram parcialmente a atmosfera da Terra. Nesse processo, a energia é aproveitada para manter a temperatura do planeta, enquanto a parte que não foi absorvida diretamente atinge a superfície da

Terra e reflete novamente para a atmosfera, descrevendo o equilíbrio que conhecemos como efeito estufa. Tendo em vista esse efeito, é indiscutível o fato de que houve um aumento de temperatura em paralelo ao aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, como mostra a Figura 1, construída a partir de dados extraídos do site da NASA (NASA, 2022).

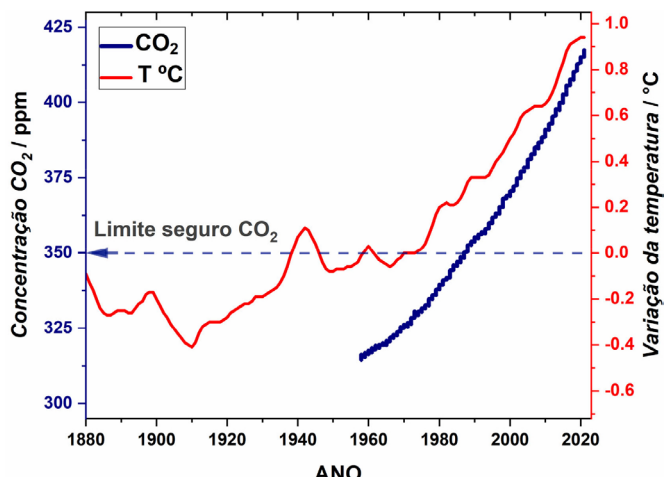


Figura 1: Concentração de CO_2 na atmosfera e variação da temperatura média global durante os anos.

Assim como muitos especialistas vêm nos alertando há bastante tempo (Quadro 1), atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis para transformação de energia química em térmica, têm liberado uma quantidade exagerada de CO_2 no ar, levando ao aumento da temperatura global por efeito estufa. Os últimos relatórios parciais do IPCC (IPCC, 2021) (do inglês, *Intergovernmental Panel on Climate Change*), órgão que reúne especialistas em diversas áreas para avaliar a ciência relacionada à mudança climática, já indicaram que o aumento de temperatura atingido atualmente é irreversível mesmo se pararmos as emissões, nos restando apenas atenuar as consequências. Uma das

Quadro 1: De Fourier a Sawyer, os nomes da ciência que estudaram o dióxido de carbono

Grandes nomes da ciência já estudaram esse tema desde o século XIX. O francês Joseph Fourier analisou o efeito estufa (mesmo sem utilizar o termo) a partir de radiação no infravermelho do Sol (Fourier, 1827), mas a descoberta de que a absorção desse tipo de radiação ocorre, principalmente, pelas moléculas de CO_2 e vapor de água, foi de John Tyndall (Tyndall, 1861). A relação da variação de temperatura na Terra com a concentração de CO_2 atmosférico foi descrita por Svante Arrhenius, ganhador do prêmio Nobel de 1903 (Arrhenius, 1896).

Um olhar mais crítico foi lançado apenas no século XX pelo cientista Guy Stewart Callendar, cujo resultado de trabalhos incessantes sobre a influência do CO_2 nas variações do clima ficou conhecido como “efeito Callendar” (Fleming, 2007). Esse efeito estabelece a teoria de que a mudança climática global pode ser atribuída a um efeito estufa aumentado, que ocorre devido aos elevados níveis de dióxido de carbono na atmosfera decorrente da sua emissão por fontes antropogênicas, principalmente a queima de combustíveis fósseis. Com base nesse legado, o assunto foi retomado em tom de alerta em um artigo da revista *Nature* em 1972, publicado pelo cientista atmosférico J. S. Sawyer (Sawyer, 1972). Assim como outros trabalhos da época (Bolin e Bischof, 1970), os estudos permitiram realizar previsões preocupantes sobre o aumento da temperatura média do planeta e da concentração de CO_2 , que tem como limite seguro o valor de 350 ppm (partes por milhão) na atmosfera. Atualmente, o valor está em 417 ppm.

principais formas de colocar em prática soluções de caráter global tem sido a de estabelecer acordos em reuniões promovidas pela UNFCCC (do inglês *United Nations Framework Convention on Climate Change*), que é uma entidade das Nações Unidas encarregada de apoiar uma reação global à ameaça das alterações do clima. O Protocolo de Quioto (1997) e o Acordo de Paris (2015) são exemplos conhecidos dos resultados dessas reuniões, e demonstram que um maior esforço ainda deve ser feito. Além disso, nas conferências anuais das partes da convenção do clima (também conhecidas como COP), muito se deixa a desejar no que se refere à real ambição de mitigação das variações do clima, assim como também muitos países deixam de assinar tratados importantes.

Com a pandemia de covid-19 causada pelo novo coronavírus, a Organização Mundial da Saúde (OMS) sugeriu quarentena com isolamento total para evitar sobrecargas nos hospitais. Por conta disso, alguns estudos recentes demonstraram uma considerável diminuição da emissão de CO_2 para a atmosfera em consequência do menor número de automóveis em circulação e da pausa total ou parcial de algumas indústrias. Um importante trabalho de 2020, efetuado durante o primeiro ano de pandemia, constatou que, apenas no primeiro semestre daquele ano, houve uma redução de 8,8% da emissão global de CO_2 comparada ao mesmo período de 2019 (Liu *et al.*, 2020). Essa porcentagem representa, aproximadamente, 1,551 Gt (Gigatoneladas) de CO_2 a menos na atmosfera, ou 1.551.000.000.000 kg. No Brasil, os autores identificaram uma diferença de -31,3% em abril de 2020 em comparação ao mesmo mês do ano anterior.

Caminhando rumo a cumprir um dos papéis da ciência, o de atender as demandas da sociedade, algumas técnicas têm sido utilizadas na tentativa de mitigar essa problemática global de caráter econômico, ambiental, político e social. Um dos exemplos é a chamada captura e armazenamento de carbono, em que o CO_2 é capturado diretamente na origem, seguindo-se de compressão, transporte e armazenamento permanente (D’Alessandro *et al.*, 2010). Uma alternativa mais atraente para o destino final da molécula de CO_2 é sua transformação direta em outras substâncias com maior valor agregado, que pode ser realizada a partir de sínteses tendo como reagente inicial a própria molécula através de reduções químicas, biológicas ou fotocatalíticas (Mikkelsen *et al.*, 2010). Outra possibilidade interessante, em alta nos últimos anos, é a redução eletroquímica, inspirada em um bem conhecido processo da natureza: a fotossíntese.

Redução Eletroquímica de CO_2

A redução eletroquímica de CO_2 (RECO_2) é uma reação redox similar a uma das etapas da fotossíntese (Quadro 2), na qual a molécula de CO_2 recebe elétrons para se transformar em um produto diferente. Quando realizada em meio aquoso e pH neutro, há também reações envolvendo prótons da água

O chamado ciclo de Calvin no processo da fotossíntese, também conhecido como a fase escura, é aquele no qual a molécula de CO₂ passa por reações químicas envolvendo transferências eletrônicas para formar ligações C-C e C-H, com o armazenamento de energia química. Para que a reação ocorra, é necessário que o CO₂ atravesse pequenos espaços entre as folhas das árvores, difunda-se nas células, para então se encontrar com as famosas organelas chamadas de cloroplastos, organizadas como uma grande área verde. Quem de fato faz o papel principal nesse processo é a enzima RuBisCO (ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase oxigenase), que se encontra dentro dos cloroplastos. A RuBisCO irá realizar a fixação do CO₂ por meio de atrações eletrostáticas, para enfim iniciar-se a conversão de energia e a transformação da molécula-alvo (Volk, 2008).

Através da fotossíntese, as plantas atuam como principais reguladoras naturais de CO₂ na atmosfera, absorvendo a substância durante a vida e liberando-a quando sofrem decomposição. Quando essa capacidade de absorção é ultrapassada com o aumento da concentração de CO₂, há um acréscimo na temperatura devido ao efeito estufa. Por equilíbrio termodinâmico haverá também maior concentração de vapor de água, que absorve energia assim como o CO₂, amplificando o aquecimento da atmosfera (Sawyer, 1972). Sendo assim, o estudo de técnicas como a redução eletroquímica, inspirada em um processo natural capaz de captar até 200 Gt (giga-toneladas) por ano de CO₂ (DuBois, 2006), é de grande interesse científico e econômico.

e liberação de hidroxilas, além do produto desejado, como mostra a equação 1 genérica:



A partir de múltiplas etapas de transferências de prótons e elétrons, uma série de produtos podem ser obtidos (Figura 2); outras variáveis serão discutidas no decorrer do texto. Esses produtos podem ser classificados quanto à protonação da molécula de CO₂ e à quantidade de carbonos, como detalhado na Tabela 1. A partir da tabela também podemos observar o potencial termodinâmico da reação redox para cada produto, determinados em referência ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) em pH 7 (Hori, 2008). Nesse caso, observa-se que apenas a redução para íon formiato (metanoato) não

obedece à equação 1, pois nesse pH a espécie iônica citada é favorecida em relação a seu par protonado, ou seja, o ácido fórmico (ácido metanoico).

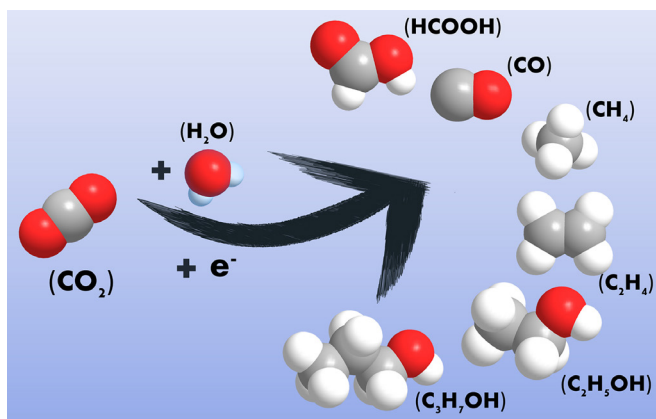
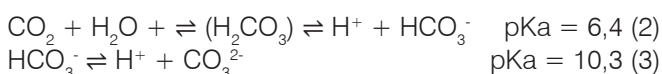


Figura 2: Produtos da redução eletroquímica de CO₂.

De acordo com os valores da Tabela 1, é possível notar que os potenciais são todos próximos, o que poderia gerar uma grande competição entre os produtos durante a reação. Entretanto, é válido lembrar que estamos nos referindo ao potencial termodinâmico, que não se correlaciona com a velocidade das reações, ou que não sofre influência de fatores cinéticos. O maior problema para a RECO₂ é justamente o fato de que a reação de evolução de hidrogênio (REH), além de possuir potencial termodinâmico próximo ao das outras reações, é favorecida cineticamente em um eletrólito aquoso, devido à presença majoritária de moléculas de água. Além disso, borbulhando-se CO₂ reagente até a saturação de uma solução aquosa, há a formação de um equilíbrio CO₂/HCO₃⁻/CO₃²⁻, capaz de gerar prótons e diminuir o pH do meio, como mostram as equações 2 e 3.



Eletrólitos

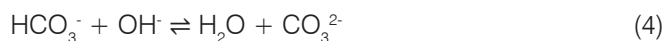
Em células eletroquímicas é necessário que haja um meio, normalmente líquido, que seja capaz de regularizar a carga do sistema de acordo com as transferências eletrônicas que

Tabela 1: Reações que estão envolvidas na redução eletroquímica de CO₂.

Grupo	Equação Redox	Nome	Potencial / V
H ₂	2 H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ H ₂ + 2 OH ⁻	Hidrogênio	-0,41
C ₁	CO ₂ + H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ HCOO ⁻ + OH ⁻	Íon formiato	-0,43
	CO ₂ + H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ CO + 2 OH ⁻	Monóxido de carbono	-0,52
	CO ₂ + 6 H ₂ O + 8 e ⁻ ⇌ CH ₄ + 8 OH ⁻	Metano	-0,25
C ₂	2 CO ₂ + 8 H ₂ O + 12 e ⁻ ⇌ C ₂ H ₄ + 12 OH ⁻	Eteno	-0,34
	2 CO ₂ + 9 H ₂ O + 12 e ⁻ ⇌ C ₂ H ₅ OH + 12 OH ⁻	Etanol	-0,33
	3 CO ₂ + 13 H ₂ O + 18 e ⁻ ⇌ C ₃ H ₇ OH + 18 OH ⁻	Propanol	-0,32

ocorrem no eletrodo, sobre o qual falaremos mais adiante. Para que o eletrólito cumpra sua função, é necessário que haja algum carreador de carga iônica, usualmente obtido a partir da dissociação de sais iônicos, ácidos ou bases em água. A escolha do eletrólito é essencial tanto para a eficiência da reação, quanto para a seletividade a um desejado produto. Embora haja também estudos com eletrólitos não aquosos como solventes orgânicos e líquidos iônicos, na maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza-se eletrólito aquoso, e esse será o foco do presente artigo. É ao menos interessante refletirmos que, nesses casos, outros mecanismos podem atuar durante as reações, abrindo a possibilidade de formação de diferentes produtos se considerarmos, por exemplo, a ausência de prótons para hidrogenação.

Tendo em vista os equilíbrios expressos nas equações 2 e 3, é possível modular o pH da solução saturada com CO_2 a partir da concentração do eletrólito utilizado. Uma solução formada inicialmente pelo íon hidrogenocarbonato (HCO_3^-), oriundo de KHCO_3 , por exemplo, em concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, possui um pH próximo de 8,5, e se torna 6,8 após a saturação com CO_2 (Chen *et al.*, 2017). Entretanto, quando a concentração inicial de HCO_3^- é de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a variação é de 8,4 para 7,2 quando saturada com CO_2 . Na RECO_2 , um pH próximo do neutro é normalmente almejado, pois, em meio alcalino, o CO_2 não é estável, predominando as espécies HCO_3^- e CO_3^{2-} , enquanto em meio ácido há maior concentração de prótons, o que favorece a REH (Hori, 2008). Outras variáveis também precisam ser levadas em conta, já que, assim como vimos na Tabela 1, tanto a RECO_2 como a REH tendem a liberar OH^- , alterando drasticamente o pH próximo à superfície do eletrodo, além de reagir com o íon HCO_3^- do eletrólito (Hori *et al.*, 1989), conforme mostra a equação 4:



Adicionalmente, é possível modular as reações e a seletividade para algum produto dependendo do cátion utilizado. Cátions menores são indicados para a produção de hidrogênio (com supressão da RECO_2), enquanto os maiores favorecem maior formação de produtos com dois ou mais carbonos (C_{2+}). Isso significa que, utilizando uma solução de hidrogenocarbonato de lítio (LiHCO_3), haverá maior produção de H_2 , enquanto usando íon cério (Cs^+), que é maior, a formação de produtos C_{2+} , como eteno e álcoois, será favorecida. Embora não haja ainda uma explicação satisfatória para esse efeito, uma possível descrição envolve o fato de que íons grandes, como o Cs^+ , possuem uma fraca hidratação e, conseqüentemente, maior adsorção específica no eletrodo, o que acaba influenciando diretamente o potencial do plano externo de Helmholtz (PEH), isto é, repelindo cargas positivas como H^+ , que levariam à REH ou a produtos mais hidrogenados. Contrariamente, o

íon Li^+ é fortemente hidratado e sua carga é neutralizada de maneira mais eficaz, possivelmente nem se adsorvendo na superfície (Hori, 2008). Outros autores propuseram, mais recentemente e com base em cálculos teóricos, que o efeito se deve à maior estabilização dos intermediários da reação pelo cátion (Resasco *et al.*, 2017). Esse e outros efeitos do eletrólito estão esquematizados na Figura 3.

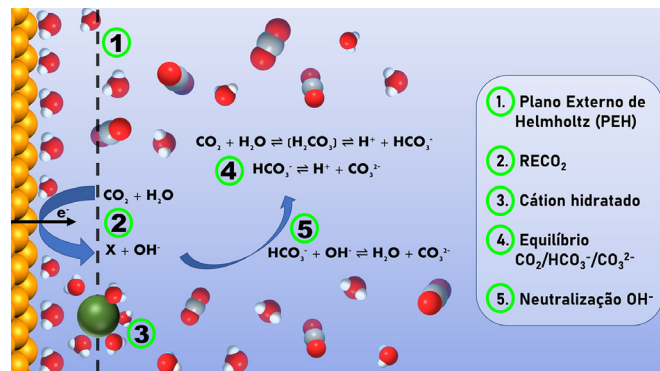


Figura 3: Efeitos do eletrólito na redução eletroquímica de CO_2 .

Eletrodos

Em um processo de redução, os eletrodos são os responsáveis pela transferência eletrônica para os reagentes presentes no eletrólito. Uma célula de estudo usual é composta por três eletrodos: trabalho, referência e contra. O contraeletrodo e o eletrodo de referência são normalmente compostos por materiais/sistemas otimizados, a fim de minimizar qualquer outra variável que possa influenciar nos resultados dos experimentos. O foco é dado principalmente para o eletrodo de trabalho, que neste artigo será referido apenas como eletrodo, ou como eletrocatalisador, quando se tratar mais especificamente da superfície catalítica na qual ocorre a reação. Veremos mais adiante que, em condições práticas, apenas dois eletrodos são utilizados, cátodo e ânodo.

Embora inúmeros materiais, com muitas composições diferentes, já tenham sido estudados como eletrocatalisadores, nos anos 1990 uma importante base foi estabelecida para alguns materiais metálicos (Hori *et al.*, 1994). Como mostra a Tabela 2, diferentes produtos principais podem ser formados, indicando que os metais podem ser separados em quatro grupos distintos que levam a diferentes mecanismos reacionais. Apesar de

muito já ter se desenvolvido a respeito das possíveis rotas de reação, as discussões permanecem até hoje (Hori, 2008; Göttle e Koper, 2016). Resumidamente, a seletividade para um dado produto é dependente das interações da superfície com as moléculas intermediárias envolvidas no processo. A força de ligação de um determinado intermediário pode ser mais efetiva em certo metal, por exemplo, ou a superfície metálica pode possuir maior afinidade para a redução da água em comparação à redução de CO_2 .

Para que o eletrólito cumpra sua função, é necessário que haja algum carreador de carga iônica, usualmente obtido a partir da dissociação de sais iônicos, ácidos ou bases em água.

Tabela 2: Produtos majoritários a partir da redução eletroquímica de CO₂ em meio aquoso para diferentes metais.

Grupo de metais	Produto(s) majoritário(s)
Grupo I (Ni, Fe, Pt e Ti)	H ₂
Grupo II (Pb, Hg, In, Sn, Cd e Tl)	HCOO ⁻
Grupo III (Au, Ag, Zn, Pd e Ga)	CO
Grupo IV (Cu)	CH ₄ , C ₂ H ₄ , H ₂ , HCOO ⁻ , C ₂ H ₅ OH, C ₃ H ₇ OH, CO

Um grande destaque pode ser dado para o grupo IV, composto apenas pelo metal cobre (Cu), o qual demonstra capacidade de formação de produtos com maior valor agregado, como hidrocarbonetos e álcoois, mas com baixa seletividade. Dessa maneira, já é possível imaginar que esse metal foi amplamente estudado nos últimos anos para a RECO₂, gerando um grande número de artigos publicados a partir de diversas variações, elaboradas principalmente em materiais à base de cobre. Além dos metais puros, muitas outras composições de materiais já foram avaliadas para melhorar a seletividade, incluindo a junção de metais para a formação de ligas e intermetálicos (Xie *et al.*, 2021) e a dopagem de metais com ametais, como boro (Zhou *et al.*, 2018), enxofre (Shinagawa *et al.*, 2018), nitrogênio (Liang *et al.*, 2018) e, principalmente, oxigênio, para a formação de óxidos ou vacâncias na superfície (Velasco-Vélez *et al.*, 2019). Além disso, também já foram investigadas: as interações da superfície com moléculas orgânicas adicionadas no eletrólito, em alguns casos resultando em uma capacidade de funcionalização da superfície; a utilização de complexos moleculares; além de materiais totalmente livres de metais (Nam *et al.*, 2020).

Recentemente, alguns autores apresentaram as perspectivas para a manipulação de materiais já estabelecidos para aprimorar as propriedades, ou a utilização de novas metodologias para melhorar a efetividade da RECO₂ (Nam *et al.*, 2020), sendo elas:

- Inibição seletiva de sítios superficiais do eletrodo, para o controle e obtenção dos produtos de interesse;
- Estabilização da microestrutura do eletrodo, para bloquear transformações da superfície durante a RECO₂;
- Promoção de interações de segunda esfera de coordenação, para o controle das interações com os intermediários (inspirados em enzimas);
- Catálise tandem, isto é, promoção do acoplamento de várias reações em um mesmo sistema;
- Controle da concentração efetiva de prótons na interface, para promover maior eficiência para produtos C₂₊.

Um grande destaque pode ser dado para o grupo IV, composto apenas pelo metal cobre (Cu), o qual demonstra capacidade de formação de produtos com maior valor agregado, como hidrocarbonetos e álcoois, mas com baixa seletividade.

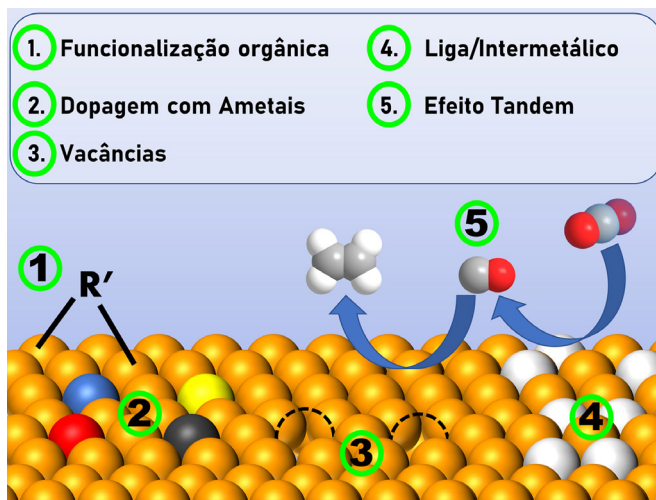


Figura 4: Efeitos de eletrocatalisadores na redução eletroquímica de CO₂.

Algumas das principais alterações no eletrodo conhecidas estão representadas graficamente no esquema da Figura 4.

Aplicações

Antes de discutirmos as aplicações da RECO₂, é necessário falar sobre o rendimento e a eficiência das reações do processo eletroquímico propriamente dito. Nas reações eletroquímicas usualmente utilizamos a corrente aplicada para sua quantificação (lei de Faraday), sendo possível distinguir, na maioria dos casos, entre as correntes capacitiva e faradaica, isto é, de carregamento capacitivo das vizinhanças da superfície polarizada e de transferência eletrônica que induz a transformação química do CO₂ reagente no eletrodo, respectivamente. Um método utilizado é o cálculo da eficiência faradaica (EF) (equação 5), em que definimos a eficiência

para a formação de um determinado produto levando em consideração o número de elétrons necessários para formar uma molécula de interesse, partindo da molécula de CO₂.

$$\text{Eficiência Faradaica (EF)} = \frac{F \times n \times e^-}{Q} \times 100 \quad (5)$$

Onde: **F**: Constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹); **n**: número de mols de produto obtido; **e**⁻: número de elétrons necessários para a transformação do CO₂ no produto em análise; e **Q**: carga total aplicada (C), que pode ser obtida pela multiplicação da corrente (A) pelo tempo (s) para um processo efetuado a corrente constante.

Um exemplo de cálculo da EF é o seguinte: suponhamos que se tenha aplicado durante o experimento uma carga total de Q = 1.000 C. Através de uma técnica de quantificação, como por exemplo cromatografia gasosa (pode ser líquida, a depender da fase em que se encontra o

produto), foram obtidos $n = 0,000302$ mol de eteno (C_2H_4) e $n = 0,003109$ mol de hidrogênio (H_2). Devemos lembrar que, de acordo com a Tabela 1, são necessários 2 elétrons para produzir H_2 e 12 elétrons para C_2H_4 . Substituindo na equação 5, obtém-se uma eficiência aproximada de 35% para C_2H_4 e 60% para H_2 . Um olhar atento permite observar que a soma das eficiências não atingiu 100%; este é um resultado relativamente comum, em que podem estar embutidos erros como de aproximação dos valores ou da sensibilidade da curva de calibração construída para a quantificação. Entretanto, o que normalmente ocorre é que os 5% restantes são de produtos que não foram detectados pela técnica utilizada, como produtos líquidos no exemplo dado, ou também devido à pequena quantidade formada.

Maior eficiência faradaica para determinado produto é apenas uma das variáveis na $RECO_2$, pois a magnitude de corrente é o que realmente vai definir a quantidade de moléculas de produtos formadas. Para aproximar a técnica de uma possível aplicação prática, uma corrente alta e estável é desejável. Nesse ponto, é possível utilizar eletrolisadores com apenas dois eletrodos, similares às células a combustível (Villullas *et al.*, 2002), mas consumindo energia elétrica ao invés de produzi-la (Figura 5). Nesse tipo de sistema há o eletrodo de trabalho (cátodo) e outro de carga oposta, que atua simultaneamente como referência e contraeletrodo (ânodo), além de normalmente ser utilizada alta área de superfície em ambos. Alguns autores já estão realizando análises técnico-econômicas (Verma *et al.*, 2016; Jouny *et al.*, 2018), relacionando os valores de eficiência, da corrente obtida em função da diferença de potencial dos eletrodos e do preço e da estabilidade dos materiais utilizados na composição dos eletrocatalisadores, para saber as possibilidades de implantação em larga escala – considerando também, entre outros fatores, o custo da energia elétrica usada para a eletrólise. É interessante ressaltar também a possibilidade de uma coeletrólise, isto é, formação de O_2 a partir da eletro-oxidação da água no eletrodo oposto à $RECO_2$ (Herranz *et al.*, 2020). A eficiência dessa reação deve levar em consideração o material a ser utilizado no ânodo, que também interfere no balanço econômico e na viabilidade de aplicação.

As reduções eletroquímicas de CO_2 para produtos como CO e $HCOO^-/HCOOH$ são atualmente as mais economicamente viáveis, enquanto que produtos C_{2+} como C_2H_4 , C_2H_5OH e C_3H_7OH , que possuem maior dimensão e valor de mercado, poderão ser bastante promissores em condições futuras (Jouny *et al.*, 2018). Embora o custo de eletricidade seja menos relevante para produtos com dois elétrons (Jin *et al.*, 2021), há resultados recentes com eletrolisadores que levam à formação de outras moléculas, como eteno e etanol, com correntes e estabilidades consideráveis (Ozden *et al.*, 2020; Robb *et al.*, 2022). Ainda assim, há uma vasta

Maior eficiência faradaica para determinado produto é apenas uma das variáveis na $RECO_2$, pois a magnitude de corrente é o que realmente vai definir a quantidade de moléculas de produtos formadas. Para aproximar a técnica de uma possível aplicação prática, uma corrente alta e estável é desejável.

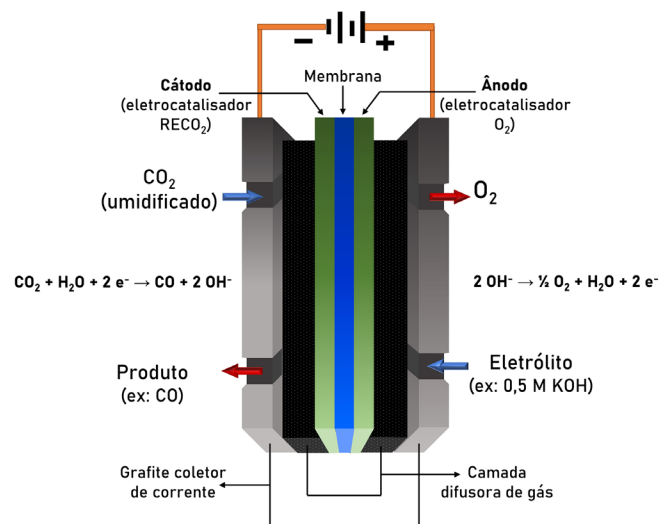


Figura 5: Esquema ilustrativo de um tipo de eletrolisador de CO_2 .

gama de possibilidades de pesquisas na área, pois não há ainda uma condição padrão para conduzir a reação de redução do CO_2 .

Considerações finais

Visto que o mundo está diante de uma situação delicada a respeito das mudanças climáticas, uma ação global capaz de envolver um número significativo de autoridades internacionais, visando a tomada das necessárias ações para o controle das emissões de CO_2 , deveria ser implementada urgentemente. Nesse contexto, a $RECO_2$ tem demonstrado ser uma grande aliada na mitigação desse problema, atuando como uma poderosa ferramenta para gerar produtos químicos e combustíveis, enquanto age na redução da emissão de CO_2 e

consequentemente na redução das alterações climáticas. Nesse sentido, a eletricidade necessária para o processo eletrolítico associado à $RECO_2$ deve ser provida por fontes renováveis, como energia solar ou eólica. Além disso, por se tratar de uma reação que converte energia elétrica em energia química, esta última pode ser utilizada para o armazenamento de energia a ser

usada caso o suprimento de energia elétrica não consiga atender a demanda em horários de pico, usando para isso um sistema de reconversão de energia química/elétrica, como é o caso das células a combustível. Atualmente já existem células eletrolíticas comerciais para a promoção da $RECO_2$ com potencial para serem implementadas em escala industrial (Verma *et al.*, 2016). Em contrapartida, as análises técnico-econômicas mostram que muito ainda precisa ser desenvolvido e otimizado, especialmente para se obter produtos com maior valor de mercado como são os casos dos hidrocarbonetos e dos álcoois (Jouny *et al.*, 2018; Herranz *et al.*, 2020).

Assim como qualquer tecnologia, para viabilizar progressos na área é necessário investimento, uma vez que o processo global envolve múltiplas etapas, como a captura do CO₂, o seu armazenamento e o que pode ser considerado um dos principais fatores limitantes para a aplicação em larga escala, isto é, a redução eletroquímica. Esta última deve envolver ainda estudos de ciência fundamental em relação às reações eletroquímicas que ocorrem na interface, cuja eficiência é dependente da composição do material eletrônico e da velocidade de transferência eletrônica no processo reacional, entre outros fenômenos. É interessante pontuarmos a importância que possui a ciência de base, realizada principalmente por pesquisadores e especialistas das áreas de química, física e biologia, entre outras. Muitas vezes as áreas básicas acabam sendo esquecidas por não serem focadas em aplicações diretas, mas são imprescindíveis para a definição dos passos da linha tecnológica. Podemos fazer relações com baterias (Bocchi *et al.*, 2000), por exemplo, sobre as quais, há poucas décadas, as pesquisas eram majoritariamente voltadas

aos estudos mais fundamentais, mas que atualmente são tecnologias presentes no nosso dia-a-dia, particularmente no caso das baterias de íon lítio. O mais fantástico dessa relação é que, até hoje, se publica uma enormidade de trabalhos sobre as várias etapas referentes aos materiais e processos utilizados nesses sistemas, mostrando o quanto a ciência é dinâmica e quão importante são, de maneira complementar, todas as áreas do conhecimento.

Nicolas de Andrade Ishiki (nicolasishiki@gmail.com), licenciado em Química pela Universidade Estadual Paulista, mestre e doutorando em Ciências (Físico-Química) pelo IQSC da Universidade de São Paulo. São Carlos, SP – BR. **Fábio Henrique Barros de Lima** (fabiohbl@iqsc.usp.br), bacharel em Química e doutor em Ciências (Físico-Química) IQSC da Universidade de São Paulo. Atualmente é Professor Associado no Departamento de Físico-Química do IQSC-USP. São Carlos, SP – BR. **Edson Antonio Ticianelli** (edsont@iqsc.usp.br), bacharel em Química, mestre e doutor em Físico-Química, ambos pela Universidade de São Paulo. Atualmente é Professor Titular no Departamento de Físico-Química do IQSC-USP. São Carlos, SP – BR.

Referências

ARRHENIUS, S. On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 41, p. 237-279, 1896.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C. e BIAGGIO, S. R. Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental. *Química Nova na Escola*, v. 11, p. 3-9, 2000.

BOLIN, B. e BISCHOF, W. Variations of the carbon dioxide content of the atmosphere in the northern hemisphere. *Tellus*, v. 22, n. 4, p. 431-442, 1970.

CHEN, C.; ZHANG, B.; ZHONG, J. e CHENG, Z. Selective electrochemical CO₂ reduction over highly porous gold films. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 41, p. 21955-21964, 2017.

D'ALESSANDRO, D. M.; SMIT, B. e LONG, J. R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 49, n. 35, p. 6058-6082, 2010.

DUBOIS, D. L. Electrochemical reactions of carbon dioxide. In: BARD, A.; STRATMANN, M.; MACDONALD, D. e SCHMUKI, P. *Encyclopedia of electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, v. 6, p. 202-225, 2006.

FLEMING, J. R. *The Callendar Effect*. Massachusetts: American Meteorological Society, 2007.

FOURIER, J. B. J. Mémoire sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires. *Memoires de l'Academie Royale des Sciences de l'Institut de France*, v. 7, p. 570-604, 1827.

GÖTTLE, A. J. e KOPER, M. T. M. Proton-coupled electron transfer in the electrocatalysis of CO₂ reduction: prediction of sequential vs. concerted pathways using DFT. *Chemical Science*, v. 8, n. 1, p. 458-465, 2016.

HERRANZ, J.; PATRU, A.; FABBRI, E. e SCHMIDT, T. J. Co-electrolysis of CO₂ and H₂O: From electrode reactions to cell-level development. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 23, p. 89-95, 2020.

HORI, Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. In: VAYENAS, C. G.;

WHITE, R. E. e GAMBOA-ALDECO, M. E. (eds.). *Modern*

aspects of electrochemistry. New York: Springer US, v. 42, p. 89-189, 2008.

HORI, Y.; MURATA, A. e TAKAHASHI, R. 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.

HORI, Y.; WAKEBE, H.; TSUKAMOTO, T. e KOGA, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11-12, p. 1833-1839, 1994.

IPCC. *Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.

JIN, S.; HAO, Z.; ZHANG, K.; YAN, Z. e CHEN, J. Advances and Challenges for the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO: From Fundamentals to Industrialization. *Angewandte Chemie*, v. 133, n. 38, p. 20795-20816, 2021.

JOUNY, M.; LUC, W. e JIAO, F. General Techno-Economic Analysis of CO₂ Electrolysis Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 6, p. 2165-2177, 2018.

LIANG, Z-Q.; ZHUANG, T-T.; SEIFITOKALDANI, A.; LI, J.; HUANG, C-W.; TAN, C-W.; TAN, C-S.; LI, Y.; DE LUNA, P.; DINH, C. T.; HU, Y.; XIAO, Q.; HSIEH, P-L.; WANG, Y.; LI, F.; QUINTERO-BERMEDEZ, R.; ZHOU, Y.; CHEN, P.; PANG, Y.; LO, S-C.; CHEN, L-J.; TAN, H.; XU, Z.; ZHAO, S.; SINTON, D. e SARGENT, E. H. Copper-on-nitride enhances the stable electrosynthesis of multi-carbon products from CO₂. *Nature Communications*, v. 9, n. 1, p. 1-8, 2018.

LIU, Z.; CIAIS, P.; DENG, Z.; LEI, R.; DAVIS, S. J.; FENG, S.; ZHENG, B.; CUI, D.; DOU, X.; ZHU, B.; GUO, R.; KE, P.; SUN, T.; LU, C.; HE, P.; WANG, Y.; YUE, X.; WANG, Y.; LEI, Y.; ZHOU, H.; CAI, Z.; WU, Y.; GUO, R.; HAN, T.; XUE, J.; BOUCHER, O.; BOUCHER, E.; CHEVALLIER, F.; TANAKA, K.; WEI, Y.; ZHONG, H.; KANG, C.; ZANG, N.; CHEN, B.; XI, F.; LIU, M.; BRÉON, F-M.; LU, Y.; ZANG, Q.; GUAN, D.; GONG, P.; KAMMEN, D. M.; HE, B. e SCHELLNHUBER, H. J. Near-real-time monitoring of global CO₂ emissions reveals the

effects of the COVID-19 pandemic. *Nature Communications*, v. 11, n. 1, p. 1-12, 2020.

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

NAM, D-H.; DE LUNA, P.; ROSAS-HERNÁNDEZ, A.; THEVENON, A.; LI, FENGWANG, LI.; AGAPIE, T.; PETERS, J. C.; SHEKHAH, O.; EDDAOUDI, M. e SARGENT, E. H.. Molecular enhancement of heterogeneous CO₂ reduction. *Nature Materials*, v. 19, p. 266-276, 2020.

NASA Global Climate Change. Disponível em: <https://climate.nasa.gov>. Acesso em fev. 2022.

OZDEN, A.; LI, F.; DE ARQUER, P. G.; ROSAS-HERNÁNDEZ, A.; THEVENON, A.; WANG, Y.; HUNG, S-F.; WANG, X.; CHEN, B.; LI, J.; WICKS, J.; LUO, M.; WANG, Z.; AGAPIE, T.; PETERS, J. C.; SARGENT, E. H. e SINTON, D. High-rate and efficient ethylene electrosynthesis using a catalyst/promoter/transport layer. *ACS Energy Letters*, v. 5, n. 9, p. 2811-2818, 2020.

RESASCO, J.; CHEN, L. D.; CLARK, E.; TSAI, C.; HAHN, C.; JARAMILLO, T. F.; CHAN, K. e BELL, A. T. Promoter Effects of Alkali Metal Cations on the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 32, p. 11277-11287, 2017.

ROBB, A.; OZDEN, A.; MIAO, R. K.; O'BRIEN, C. P.; XU, Y.; GABARDO, C. M.; WANG, X.; ZHAO, N.; DE ARQUER, P. G.; SARGENT, E. H. e SINTON, D. Concentrated Ethanol Electrosynthesis from CO₂ via a Porous Hydrophobic Adlayer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 14, p. 4155-4162, 2022.

SAWYER, J. S. Man-made carbon dioxide and the "Greenhouse" Effect. *Nature*, v. 239, n. 1, p. 23-26, 1972.

SHINAGAWA, T.; LARRAZÁBAL, G. O.; MARTÍN, A. J. KRUMEICH, F. e PÉREZ-RAMÍREZ, J. Sulfur-Modified Copper Catalysts for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 2, p. 837-844, 2018.

TYNDALL, J. The Bakerian Lecture: On the Absorption and Radiation of Heat by Gases and Vapours, and on the Physical Connexion of Radiation, Absorption, and Conduction. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 151, p. 1-36, 1861.

VELASCO-VÉLEZ, J-J.; JONES, T.; GAO, D.; CARBONIO, E.; ARRIGO, R.; HSU, C-J.; HUANG, Y-C.; DONG, C-L.; CHEN, J-M.; LEE, J-F.; STRASSER, P.; CUENYA, B. R.; SCHÖGL, R.; GERICKE-KNOP, A. e CHUANG, C-H. The role of the copper oxidation state in the electrocatalytic reduction of CO₂ into valuable hydrocarbons. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, Washington, v. 7, n. 1, p. 1485-1492, 2019.

VERMA, S.; KIM, B.; JHONG, H-R. M.; MA, S. e KENIS, P. J. A. A gross-margin model for defining technoeconomic benchmarks in the electroreduction of CO₂. *ChemSusChem*, v. 9, n. 15, p. 1972-1979, 2016.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A. e GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. *Química Nova na Escola*, v. 15, n. 6, p. 28-34, 2002.

VOLK, T. CO₂ rising: *The World's Greatest Environmental Challenge*. Cambridge, MA: The MIT Press, 2008.

XIE, L.; LIANG, J.; PRIEST, C.; WANG, T.; DING, D.; WU, G. e LI, Q. Engineering the atomic arrangement of bimetallic catalysts for electrochemical CO₂ reduction. *Chemical Communications*, v. 57, n. 15, p. 1839-1854, 2021.

ZHOU, Y.; CHE, F.; LIU, M.; ZOU, C.; LIANG, Z.; DE LUNA, P.; YUAN, H.; LI, J.; WANG, Z.; XIE, H.; LI, H.; CHEN, P.; BLADT, E.; QUINTERO-BERMUDEZ, R.; SHAM, T-K.; BALS, S.; HOFKENS, J.; SINTON, D.; CHEN, G. e SARGENT, E. H. Dopant-induced electron localization drives CO₂ reduction to C₂ hydrocarbons. *Nature Chemistry*, v. 10, p. 974-980, 2018.

Para saber mais

NASA. Climate Kids. Disponível em: <https://climatekids.nasa.gov/>, acesso em fev. 2022

Abstract: *Electrochemical CO₂ Reduction: Remaking Our Carbon Footprints.* The topic of 'climate change' is currently one of the most discussed worldwide. Carbon dioxide (CO₂) emissions originating mainly from anthropogenic activities, have been related to the increase in the planet's average temperature due to the greenhouse effect. Among some alternatives for the mitigation of this global problem, such as the use of renewable energy, the electrochemical CO₂ reduction (eCO₂R) has shown great potential for working on attenuating these effects, as a second chance to remake our carbon footprints. This paper defines what eCO₂R is, whose main feature is to generate value-added molecules for the chemical and fuels industries, while act to control climate change. Briefly, important concepts of the technique, some recent results and promising applications will be introduced.

Keywords: electrochemical CO₂ reduction; climate change; energy conversion