

UFSCar - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CCET – CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

DQ - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Mayara Fontanelli dos Santos

Redução de CO₂ a partir de reações de catálise homogênea com complexos bimetálicos de
Cobalto

Setembro de 2024

São Carlos –SP

Mayara Fontanelli dos Santos

Redução de CO₂ a partir de reações de catálise homogênea com complexos bimetálicos de
Cobalto

*Trabalho de conclusão de curso
apresentada ao Departamento de Química
da Universidade Federal de São Carlos,
para obtenção do título de Bacharel em
Química*

Orientador(a):

Caterina Gruenwaldt Cunha Marques Netto

Setembro de 2024

São Carlos –SP



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 18/2024/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

MAYARA FONTANELLI DOS SANTOS

REDUÇÃO DE CO₂, A PARTIR DE REAÇÕES DE CATÁLISE HOMOGÊNEA COM COMPLEXOS BIMETÁLICOS DE COBALTO

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 18 de julho de 2024

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa. Dra. Caterina Gruenwaldt Cunha Marques Netto
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Filipe Vieira Rocha
Membro da Banca 2	Prof. Dra. Lucia Helena Macaro Sales



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 19/07/2024, às 14:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1516098** e o código CRC **D02BAFB8**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1516098

Agradecimentos

Gostaria de iniciar agradecendo à minha família, especialmente meus pais Mauro e Maria José. Sou extremamente grata por tudo que vocês já fizeram por mim, talvez eu não estivesse onde estou e não tivesse tido as minhas conquistas, sem todo o auxílio que vocês me deram para seguir meus sonhos. Todo o amor, suporte e lições que me foram passados durante a minha vida me ensinaram a ser resiliente diante de todos os desafios que essa e outras experiências me proporcionaram, mas sempre soube que teria vocês para me manter com os pés no chão e me apoiar nos momentos bons e ruins.

A Mariana minha irmã, também agradeço por mesmo de longe muitas vezes ter sido meu ponto de apoio, por ter me ensinado tanto e por sempre ter sido um espelho, de quem eu queria ser, chegar até aqui já é uma vitória pra mim, espero um dia alcançar grandes histórias e experiências assim como você já fez em pouco tempo de vida.

À minha querida professora e orientadora Caterina, obrigada por ter acreditado em mim e ter confiado no meu trabalho, num momento em que nem eu mesma acreditava, por ter me dado a oportunidade de trabalhar com você e aprender tanto, acredito que aprendi mais nesse 1 ano trabalhando com você do que em todos os anos da faculdade e pela paciência nos meus momentos de nervosismo. Essa experiência foi riquíssima para mim e jamais esquecerei todo o suporte e desafios que você forneceu para que eu crescesse mais sempre.

Agradeço também aos meus amigos da UFSCar, que me acompanharam todos esses anos, que passaram dias estudando juntos, me forneceram um colo de família quando precisei, choraram comigo, riram comigo, não me deixaram desistir, fizeram o peso da faculdade ser muito menor de se carregar e se tornaram pessoas que eu sempre vou ter um carinho e amor gigantesco, especialmente à Julia Tiemy, Giovanna Tâmega, Gabriel Ferraz, Gabriela Senedese, Ariel, Leticia Ambok, Gabriele Fernanda e Wystan que estiveram comigo desde o início.

Aos amigos que fiz pelo caminho em São Carlos, que se tornou minha casa, que também fizeram os dias difíceis serem mais suportáveis e compartilharam experiências, conhecimentos e sonhos comigo, obrigada pelo carinho Giulia Hoff, Kooper, Bruna Zuim, Ana Farche, Marina Lopes, Beatriz Albiero, Júlia Ortolani e todos os queridíssimos amigos da República Pulero.

Aos meus amigos da vida, que estão comigo há muitos anos, alguns me viram crescer, alguns cresceram comigo, mas todos eu amo imensamente, por todo carinho e apoio que sempre me deram, que de alguma forma sempre se fizeram presentes na minha vida e sempre me trataram

como família, vocês são extremamente importantes para mim, Bruna Moreira, Raí, Fábria Fontanelli, Dimitria, Ruanna e Felipe, Matheus, Gabriel e Ana Fontanelli, Janayna, Thaís Bruno, Brenda Santana e Ayumi.

Agora ao meu grupo Lab Meeb, minhas companheiras de laboratório que tem passado muitos momentos gratificantes juntos, aprendemos e ensinamos muito nesse ano, obrigada por me receberem tão bem, muito bom poder compartilhar momentos de IC e congresso com vocês, à Larissa, Laura, Mariana, Gabriela e Gabrielle.

Aos meus colegas do grupo LERCI que nesse ano de iniciação científica me ensinaram tanto, me ajudaram sempre que podiam, me acolheram no laboratório e me tornaram parte da vida de vocês, foi gratificante poder viver tudo isso, à Saulo, Rafael, Fabiano, Jocely, Jerica, Roberto e ao professor Alzir.

Do grupo LERCI, agradeço especialmente aos meus queridos, que eu amo tanto, Marcos, Pedro e Alex, a vida nunca mais foi a mesma depois que conheci vocês, obrigada por se tornarem minha família e terem me feito ver como a vida pode ser mais leve, como é bom viver o momento, que as responsabilidades vem e vão e a gente consegue dar conta do que for, que eu sou capaz e posso levar minhas obrigações com uma carga mais leve, eu já aprendi muito com vocês, sobre a graduação, sonhos, química, amor e amizades, obrigada pela oportunidade de compartilhar a vida com vocês.

E por último, mas não menos importante, agradeço a UFSCar e ao Departamento de Química, por todo conhecimento que me foi fornecido nesses anos, mesmo entre altos e baixos, sou grata por poder ter feito minha formação num lugar que me deu muitas oportunidades profissionais e pessoais e a todos os professores que pude ter uma troca durante essa trajetória.

Lista de Figuras

Figura 1. Efeito estufa e aquecimento global ⁵²	14
Figura 2. Emissão de CO ₂ de 1958 até 2023 no planeta ⁵³	15
Figura 3. Mudança de temperatura no planeta no período de 1880 a 2023 ⁵⁴	16
Figura 4. Ciclo do Carbono.	18
Figura 5. Colaboração dos países na emissão de CO ₂ no mundo ⁴¹	19
Figura 6. Representação de uma reação com ou sem catalisador. Em preto sem catalisador e em rosa com catalisador ²⁷	20
Figura 7. Exemplo de um ciclo catalítico genérico.	21
Figura 8. Diferentes formas de redução de CO ₂	26
Figura 9. Ligante monodentado (1), bidentado (2) e tridentado (3) para formar um complexo com os pontos de coordenação em vinho.	29
Figura 10. Exemplo de produtos que podem ser formados a partir da coordenação entre um ligante but-1,3-eno e níquel metálico.	31
Figura 11. Representação das moléculas em (4) Pirrolidina; (5) Prolina e (6) Ligante bis pirrolidinil fenil (BPP).	32
Figura 12. Representação do elemento cobalto sólido e como é representado na tabela periódica.	33
Figura 13. Aplicações para complexos de cobalto nos estados de oxidação II e III.	34
Figura 14. Estrutura molecular do formaldeído e sua estrutura de ressonância.	35
Figura 15. Meios de produção de metanol.	36
Figura 16. Exemplo de complexos homometálicos e bimetálicos de cobalto, utilizado em diferentes trabalhos na literatura.	38
Figura 17. Exemplo de uma reação de complexo de cobalto atuando como ativador de CO ₂ e os dois possíveis produtos formados ⁴⁶	38
Figura 18. Exemplos de complexos bimetálicos da literatura, utilizando outros metais ⁴⁶	39

Figura 19. Proposta do ciclo catalítico da redução de CO ₂ em CO, utilizando um complexo bimetálico ([Co ₂ (OH)L ¹](ClO ₄) ₃ (L ¹ = N[(CH ₂) ₂ NHCH ₂ (m-C ₆ H ₄)CH ₂ NH(CH ₂) ₂] ₃ N) de cobalto como catalisador ⁴³	40
Figura 20. Mecanismo de redução de CO ₂ , para um complexo genérico, em que M poderia ser manganês ou rênio ⁵⁵	41
Figura 21. Reação de síntese do complexo bimetálico de paládio.	42
Figura 22. Estruturas de complexos homometálicos e bimetálicos de Pd do estudo de James W. et al ⁵⁶	43
Figura 23. Esquema do mecanismo proposto por Dmitry E.P. et al, para redução de CO ₂ com complexo de Cobalto.	44
Figura 24. Proposta de uma das estruturas moleculares dos complexos bimetálicos utilizados nessa tese.	44
Figura 25. Modos de coordenação do CO ₂ com os centros metálicos.	45

Lista de Esquemas

Esquema 1. Equação de Arrhenius.	21
Esquema 2. Reação de esterificação de Fischer	23
Esquema 3. Equação de Heck.....	23
Esquema 4. Reação de redução e oxidação, sendo N a espécie oxidada e M espécie reduzida.	27
Esquema 5. Reação de produção de metanol a partir de gás de síntese.	36
Esquema 6. Reação de síntese do formaldeído e do metanol.....	37

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tecnologias, formas de captura e métodos utilizados para captura do CO ₂	25
Tabela 2. Possíveis potencias de redução para produtos de CO ₂	26

Lista de Siglas e Abreviações

Siglas/ Abreviações	Nome
AG	Aquecimento Global
RS	Rio Grande do Sul
EUA	Estados Unidos da América
UE	União Europeia
COP-21	21° Conferência das Partes
CQNUAC	Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas
ONU	Organização das Nações Unidas
k	Constante de velocidade
E _a	Energia de ativação
A	Fator pré exponencial
R	Constante dos gases
T	Temperatura absoluta
TON	Turnover number
TOF	Turnover frequency
-CHO	Carbonila
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
η^1	“eta-um” – coordenação com um metal
BPP	Bis-Pirrolidinil-fenil
LED	Light emitting diode
ν	Frequência de radiação

Resumo

Este trabalho aborda um tema de grande relevância contemporânea: a crescente preocupação com a poluição causada pelos gases do efeito estufa, que agravam o aquecimento global e, conseqüentemente, resultam em eventos climáticos extremos em diversas regiões do mundo. Este estudo apresenta dados importantes sobre reações de catálise homogênea e eletrorredução de CO₂, visando a produção de formaldeído e metanol, que são compostos muito úteis na indústria, utilizando para isso um complexo bimetálico de cobalto (II) como catalisador. O trabalho aprofunda-se na análise de complexos metálicos, fornecendo informações detalhadas sobre a coordenação entre o metal e os ligantes, além de justificar a escolha do cobalto como metal catalisador. No contexto da redução do CO₂, são explorados diferentes tipos de catálise, incluindo fotocatálise e eletrocatalise, bem como as três principais formas de captura de CO₂: pré-combustão, pós-combustão e captura direta do ar. Comparando-se com os complexos encontrados na literatura, conclui-se que o processo de redução de CO₂ utilizando um complexo bimetálico de cobalto (II) é viável. A presença de dois metais no complexo oferece vantagens significativas, melhorando a seletividade e a eficiência do processo catalítico e a presença do ligante poderá afetar a estabilidade.

Abstract

This work addresses a topic of significant contemporary relevance: the growing concern about pollution caused by greenhouse gases, which exacerbate global warming and consequently result in extreme weather events in various regions worldwide. This study presents important data on homogeneous catalysis reactions and CO₂ electroreduction, aiming to produce formaldehyde and methanol—compounds that are highly useful in the industry—using a bimetallic cobalt (II) complex as a catalyst. The research delves into the analysis of metallic complexes, providing detailed information on the coordination between the metal and the ligands, and justifying the choice of cobalt as the catalytic metal. In the context of CO₂ reduction, different types of catalysis are explored, including photocatalysis and electrocatalysis, as well as the three main forms of CO₂ capture: pre-combustion, post-combustion, and direct air capture. By comparing with complexes reported in the literature, it is concluded that the CO₂ reduction process using a bimetallic cobalt (II) complex is feasible. The presence of two metals in the complex offers significant advantages, enhancing the selectivity and efficiency of the catalytic process and the presence of the ligand can affect the stability.

Sumário

Agradecimentos	3
Lista de Figuras	5
Lista de Esquemas	7
Lista de Tabelas	8
Lista de Siglas e Abreviações	9
Resumo	10
Abstract	11
1. Introdução	13
2. Revisão da Literatura	13
2.1. Aquecimento Global	13
2.2. Catálise	19
2.3. Formas de captura do CO ₂	23
2.4. Redução de CO ₂	25
2.5. Complexos metálicos	28
2.5.1. Ligantes	30
2.5.2. Cobalto	33
2.6. Formaldeído e metanol	34
2.7. Complexos bimetálicos e homometálicos na redução de CO ₂	37
3. Considerações Finais	45
4. Referências Bibliográficas	46

1. Introdução

Na atualidade, vive-se com uma grande preocupação acerca do que acontecerá no mundo no futuro. Grande parte dessa preocupação vem do fato de não podermos prever como o planeta Terra estará daqui uns anos, e, além disto, nota-se grandes mudanças climáticas ocorrendo que estão se agravando com certa velocidade¹. Com isso faz-se necessário buscar alternativas que vão minimizar os efeitos dos danos causados.

O aquecimento global e o efeito estufa, são dois eventos que vem causando a maior parte dos eventos climáticos atípicos no planeta¹. Como o aquecimento global está vinculado ao aumento de gases estufa na atmosfera, sendo o dióxido de carbono (CO₂) um dos grandes contribuintes para estes efeitos, uma alternativa que pode ser utilizada para minimizar as mudanças climáticas seria de retirar parte do CO₂ acumulado na atmosfera e convertê-lo em uma outra molécula.

De preferência, a molécula sintetizada a partir de CO₂ deve ser útil para a sociedade, de maneira a abordar desafios ambientais, econômicos e industriais na investigação científica. Moléculas que apresentam apenas um carbono em sua estrutura estão inclusas nesta categoria, sendo elas, o ácido fórmico, o formaldeído e o metanol, pois possuem uma larga escala de produção e já são utilizados como matéria prima para produção de diversos produtos, como adesivos, resinas, materiais poliméricos, entre outros¹⁰.

A transformação do CO₂ da atmosfera em outros compostos ocorre a partir da redução química, a qual pode ser feita a partir de reações de catálise fotoquímica, eletroquímica e por complexos metálicos, por exemplo. Nesse sentido, é abordado no presente trabalho, a alternativa de reduzir moléculas de CO₂ em formaldeído ou metanol, utilizando para isso, complexos de cobalto como catalisadores.

2. Revisão da Literatura

2.1. Aquecimento Global

O aquecimento global (AG) é um tema de grande preocupação atualmente. Ele é um causador dos intensos eventos climáticos que vem ocorrendo no planeta, como o

derretimento de geleiras, calores extremos em épocas do ano que não costumavam acontecer, acidificação dos mares, queimadas, entre outros¹.

É possível perceber o quanto esses efeitos são sérios e já estão ocorrendo no planeta, com catástrofes naturais como a ocorrida no Rio Grande do Sul (RS), no final de abril de 2024, acarretando intensas enchentes, que acabaram deixando até então 177 mortos no RS e 160,2 mil pessoas afetadas, só em Porto Alegre⁴⁹. De acordo com o ClimaMeter (um grupo de cientistas de vários países, que analisa eventos climáticos extremos) o aquecimento global teve maior influência neste evento, do que fenômenos como El Niño. Estimando-se que as chuvas foram 15% mais intensas devido a mudanças climáticas decorrentes do AG⁴².

O aquecimento que ocorre na Terra, na realidade, é algo que ocorre em planetas com atmosfera, onde a superfície é aquecida não só pelo Sol, mas também pela radiação infravermelha de propagação que está sendo emitida pela atmosfera¹¹. Esse fenômeno conhecido, como efeito estufa, é um processo que ajuda a manter a temperatura média da Terra, sendo essencial à vida. Na figura 1, temos uma representação do efeito estufa, em que, temos inicialmente a radiação solar incidindo no planeta Terra, sendo que parte dessa radiação é absorvida em forma de energia, e outra parte dessa radiação é refletida, e em uma situação sem poluição, teríamos a energia refletindo de volta para o espaço. Entretanto, no caso de poluição atmosférica há o acúmulo de gases estufa, como metano (CH_4), CO_2 , óxido nitroso (N_2O) e tetrafluoreto de enxofre (SF_4). Estes gases formam uma camada de “proteção” na troposfera, a camada mais baixa da atmosfera, e ao invés da energia sair do planeta, ela fica aprisionada em forma de calor sem conseguir se dissipar, criando o aquecimento do planeta¹¹.

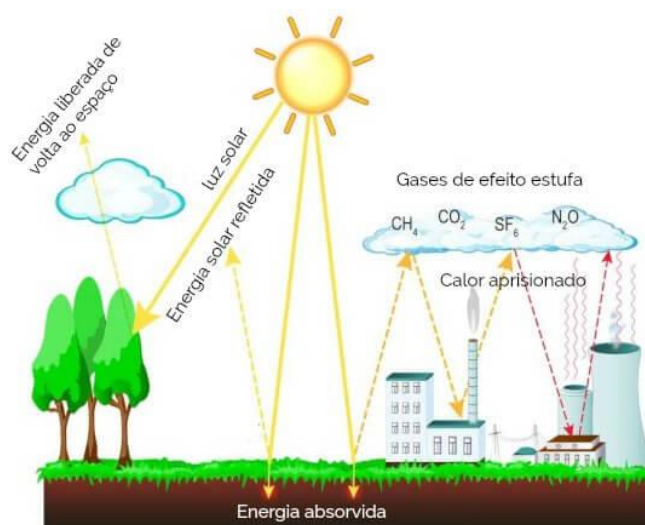


Figura 1. Efeito estufa e aquecimento global⁵².

A ideia de AG iniciou quando pesquisadores começaram a se questionar se as mudanças climáticas mais extremas eram realmente causadas pelas atividades humanas ou eram causados por um “equilíbrio da natureza”. Em 1896, o químico Arrhenius propôs a ideia de que conforme a humanidade fosse queimando combustíveis fósseis, maior seria a emissão de CO₂, e conseqüentemente, haveria um aumento da temperatura média global¹. Apesar de inicialmente sua proposta não ter sido aceita, mais tarde percebeu-se que ele estava correto e que a emissão de CO₂ estava aumentando com o passar dos anos, como é possível ver na Figura 2.

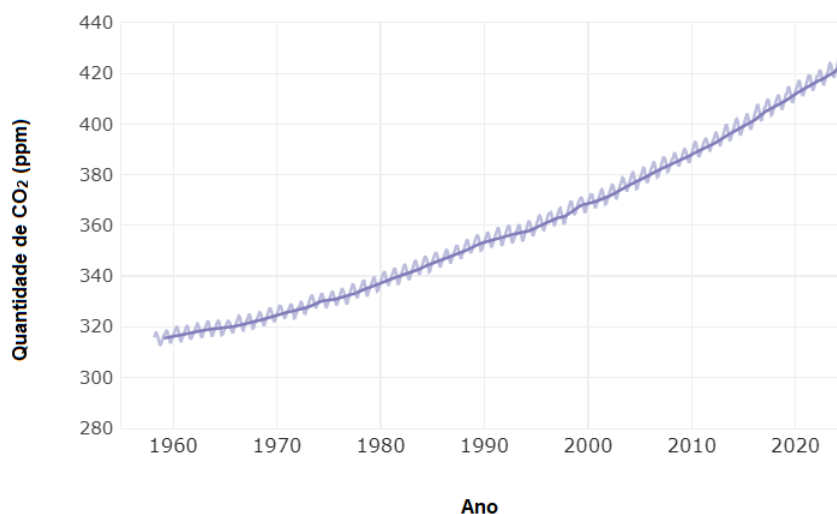


Figura 2. Emissão de CO₂ de 1958 até 2023 no planeta⁵³.

Com a era industrial, a qual ocorreu por volta de 1750, foi possível debater a respeito do Antropoceno, que é uma forma de se referir a uma nova época geológica impactada por atividades do homem na Terra⁹, o qual após o crescimento industrial da Grã-Bretanha, se intensificou. O aumento desse se deu pois outros países também cresceram industrialmente, havendo então um aumento do uso e queima de combustíveis fósseis, e, conseqüentemente, levando ao acúmulo dos gases do efeito estufa², visto que até então, a humanidade era dependente principalmente, de animais e trabalho manual, e o meio ambiente era limpo⁷.

Com isto, pode-se associar o AG à atividade humana, pois com o acúmulo de gases estufa há um aumento da temperatura média do planeta e dos oceanos¹¹. Além disto, pode-se dizer que a atividade humana além de afetar afeta o clima local, também pode afetar outros lugares mais distantes de onde essa atividade está ocorrendo¹, chegando a casos de um país afetar todo o planeta com suas atividades industriais e agrícolas.

A preocupação acerca do AG aumenta, ao notar-se que, em um período de meio século, houve um aumento de temperatura significativo em regiões do mundo como Estados Unidos da América e atlântico norte, com maior desenvolvimento industrial¹. Foi notado que o CO₂, diferente das poeiras e poluição atmosférica que permanecia durante semanas no ar, perdurava no ar por séculos, já que seu acúmulo vem acontecendo há anos, não só por atividade humana, mas também por meio do processo de respiração de plantas e micróbios e na decomposição de matéria orgânica⁴. Como pode ser observado na Figura 3, a seguir, a partir de 1880 o aquecimento teve um crescimento significativo no mundo, chegando a aumentar para 1,2°C, num período de quase 40 anos.

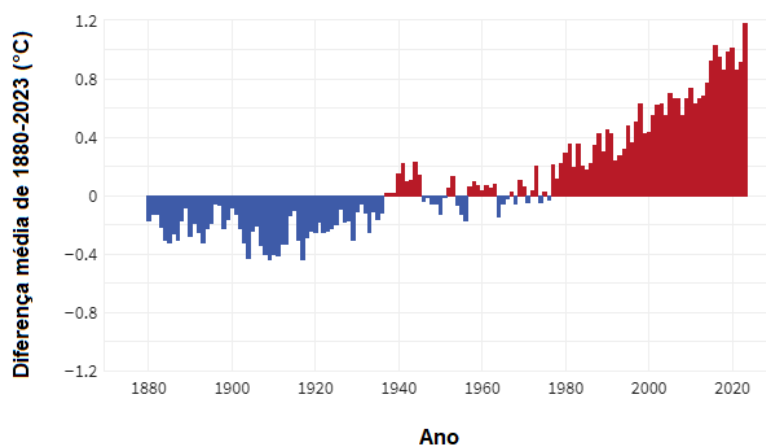


Figura 3. Mudança de temperatura no planeta no período de 1880 a 2023⁵⁴.

Ao compreender o ciclo do carbono, percebe-se a importância do CO₂ e o motivo de buscar alternativas para removê-lo da atmosfera. O ciclo do carbono inclui processos na atmosfera, no solo, nos oceanos e geológicos, todos interconectados, mas com funcionamentos específicos que se complementam. Nos oceanos, o ciclo do carbono começa com a fotossíntese na superfície, onde o carbono inorgânico dissolve-se na água e torna-se matéria orgânica, como fitoplâncton. Esse fitoplâncton é consumido, reciclado, afunda e é remineralizado, retornando à forma inorgânica dissolvida que, com a movimentação oceânica, volta à superfície⁴.

O ciclo terrestre do carbono, assim como do oceano se dá por meio da fotossíntese, em que o CO₂ atmosférico se difunde por meio dos estômatos nas plantas, na presença de luz, fosfato, nitratos e outros nutrientes, realizando a respiração da planta, ou seja, fotossíntese. Os subprodutos que são parte de matéria orgânica formada são liberados, quando essas plantas

morrem ou as folhas caem, o carbono é decomposto por micróbios e então o CO₂ é liberado pela respiração desses microrganismos⁴.

O Ciclo de Carbono geológico, ocorre por meio das rochas que são restos de organismos marinhos, elas são feitas principalmente, de carbonato de cálcio. O cálcio, carbono e sílica que possuem nos solos são lixiviados pelo ácido carbônico, que possui em alta concentração nos espaços dos poros do solo, comparando com a quantidade de CO₂ atmosférico. As substâncias dissolvidas são transportadas aos oceanos por meio de rios, se tornando parte do ciclo do carbono dos oceanos, podendo “fechar” o ciclo, como pode-se ver ele está ligado a tudo que conhecemos no mundo, desde a vida terrestre até a vida nos oceanos, sendo, portanto, tão importante e necessário entender seu excesso no planeta⁴. as alterações climáticas citadas, possuem um papel significativo na dinâmica das trocas de carbono no planeta, essa interferência causada por ações humanas, leva a consequências, como a geração de dióxido de carbono e seu acúmulo na atmosfera do planeta Terra. As trocas de carbono ou ciclo do carbono são o processo de transformação de uma forma do carbono para outra, podendo ser transformações entre formas orgânicas e inorgânicas de carbono⁴. Esse processo funciona como uma reciclagem do carbono, interagindo com o meio e os seres vivos, e sua movimentação pela atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera.

O oceano possui papel importante no aquecimento do planeta, já que ele funciona como um reservatório de calor e desde a década de 50, já absorveu mais de 90% do desequilíbrio energético global¹². Até 1800 havia uma tendência de resfriamento da temperatura de superfície do mar, porém isso foi se alterando com o crescimento da era industrial, e então a temperatura de superfície, tanto terrestre como marinha, também mudou².

O aquecimento das superfícies oceânicas e continentais, vem do calor adicional causado pelo efeito estufa, no caso dos oceanos, esse calor é transferido por meio de convecção, redemoinhos e circulação em grande escala, para o fundo do oceano, permitindo com que diminua esse calor na superfície oceânica, mas também na superfície continental devido a troca de calor entre as regiões oceânicas e continentais, permitindo que o aumento de temperatura seja retardado, porém conforme o avanço industrial ocorre, está cada vez mais difícil desse retardamento acontecer²⁹.

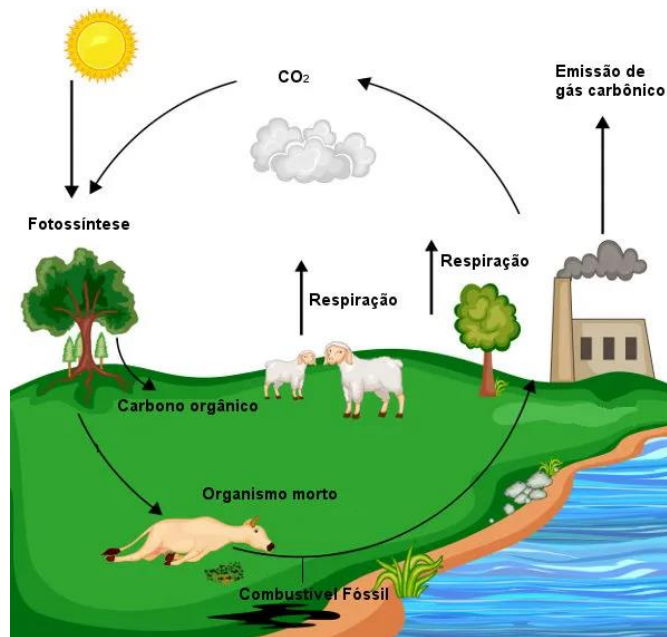


Figura 4. Ciclo do Carbono.

Para tentar mitigar os problemas associados ao aquecimento global, diversos países assinaram um protocolo chamado protocolo de Kyoto. Este protocolo mostra a interferência dos principais países no AG, sendo que hoje em dia já existem acordos internacionais que atuam como uma forma de tentar contornar a situação. Neste tratado internacional, se reconhece quais são os gases responsáveis pelo efeito estufa, a partir de dados coletados de 1850 a 2012, por meio do Instituto de Potsdam para pesquisa de impactos climáticos. Dados provenientes do protocolo de Kyoto apontam que Estados Unidos da América (EUA), com 20%, é o maior contribuinte das emissões globais, seguido da União Europeia (EU) com 17%, depois vem China, Índia e Brasil. Considerando somente o CO₂, os EUA lidera com 22% das emissões totais (Figura 5)⁴¹.

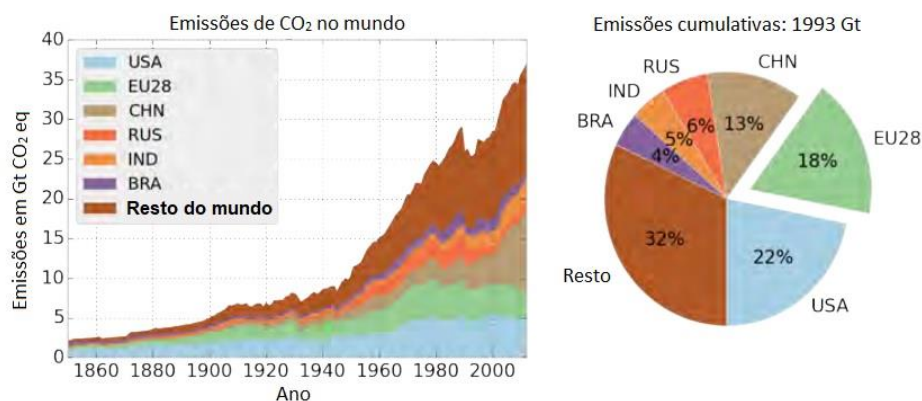


Figura 5. Colaboração dos países na emissão de CO₂ no mundo⁴¹.

Em 2015, um tratado internacional, chamado de “Acordo de Paris”, foi adotado por 195 países, como resultado da 21ª Conferência das Partes (COP-21) da Convenção – Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (CQNUAC). O objetivo principal desse acordo é criar formas de diminuir a poluição e não deixar que a temperatura global seja 2°C maior que dos níveis pré-industriais. Para isso, mudou-se a perspectiva de estabelecer reduções obrigatórias das emissões, visto que não funcionava, dados últimos 20 anos de negociações da ONU, então o Acordo de Paris, permitiu que cada país definisse seu próprio nível de ambição para a mitigação das alterações climáticas, fazendo com que pudesse se criar uma cooperação internacional⁵⁰.

2.2. Catálise

Em 1835, o químico sueco Berzelius surgiu com o termo catálise, mas foi somente em 1894, que o termo obteve uma definição justa, por Ostwald, que disse que “*Catálise é a aceleração de um processo químico lento pela presença de um material estranho*”²⁵.

Entende-se que um catalisador é uma substância que altera a taxa da reação sem aparecer como produto, podendo acelerar a reação, levando a seu equilíbrio, em reações reversíveis²⁶. Uma propriedade comum a todos os catalisadores é que assim que eles terminam de catalisar uma reação eles estão prontos para catalisar uma nova reação novamente, essa é a característica que os faz ser muito importantes e tão estudados²².

Reações de catálises são de grande relevância, pensando em uma abordagem mais ecológica, já que é um tipo de reação considerada mais verde, em que é possível ter a formação do produto sem a formação de subprodutos indesejados, quanto mais seletiva a reação, menor a chance de haver subprodutos²². Uma diferença desta para outras denominadas de autocatálise é que nesta, um dos produtos tem a capacidade de agir como o catalisador da própria reação²⁷.

Um catalisador tem a capacidade de alterar o caminho que a reação vai ocorrer, de modo a diminuir a barreira de ativação fazendo com que a reação ocorra mais rapidamente. Como mostra na Figura 6, a linha preta indica uma reação não catalisada enquanto a linha em rosa, uma reação catalisada. A energia de ativação de Gibbs mostra a eficiência da reação com e sem catalisador, onde a etapa determinante, é a que possui maior energia de Gibbs²⁷.

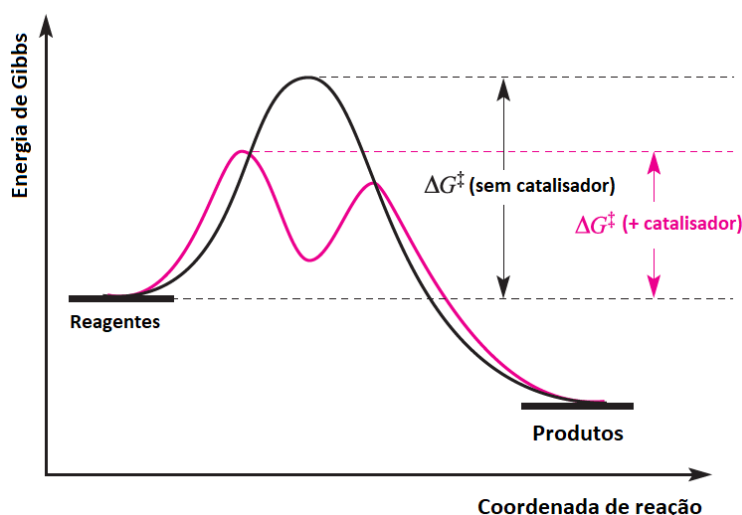


Figura 6. Representação de uma reação com ou sem catalisador. Em preto sem catalisador e em rosa com catalisador²⁷.

Assim, hoje em dia, sabe-se que catalisadores são compostos que diminuem a energia de ativação, ao aumentar a taxa de reação²⁵. Energia de ativação, é a taxa mínima a qual uma reação necessita para que ela possa ocorrer, ou seja, quanto menor a energia, mais rapidamente a reação ocorre. Como dito anteriormente, um catalisador ira dar novos caminhos reacionais a uma reação e ao em vez dele percorrer o caminho ilustrado como uma linha preta na Figura 6, com elevada energia de ativação, ele irá passar a ter um caminho como o da linha rosa, com energias inferiores, acelerando a reação. A energia de ativação pode ser associada a equação de Arrhenius (Equação 1), em que, k é a constante de taxa de um processo ativado de qualquer

tipo, E_a é a energia de ativação, A é o limite superior de temperatura de k , e chamado de fator pré-exponencial, R é a constante geral dos gases e T a temperatura absoluta. A equação de Arrhenius se relaciona a energia de ativação, por estar associado a velocidade com a qual a reação ocorre²⁷.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Esquema 1. Equação de Arrhenius.

Em reações químicas quando se tem quebra de ligações, há mudança na energia de ativação. Ao se empregar um catalisador, o que se observa é a diminuição da energia. A partir da formação de novas ligações ele irá fornecer ligações fracas e transitórias, que vão permitir a diminuição do estado de transição. Tal fato irá compensar a energia necessária para realizar a quebra da ligação que ocorreria, até que se forme a nova ligação e estabilize o sistema²⁵. Para a determinação da eficácia de um catalisador, o ideal seria utilizar a aceleração que é possível conquistar numa reação catalisada comparada a uma reação não catalisada, porém não é possível saber como será a taxa da equação já que não faz sentido comparar essas taxas se elas não possuem mesmo mecanismo e mesma equação de taxa de reação²¹.

Reações de catálise, são compostas por ciclos catalíticos, que são uma série de reações estequiométricas que formam um loop fechado, nesse meio o catalisador contido deve ser regenerado, para que possa retornar a etapa inicial e agir novamente²⁷.

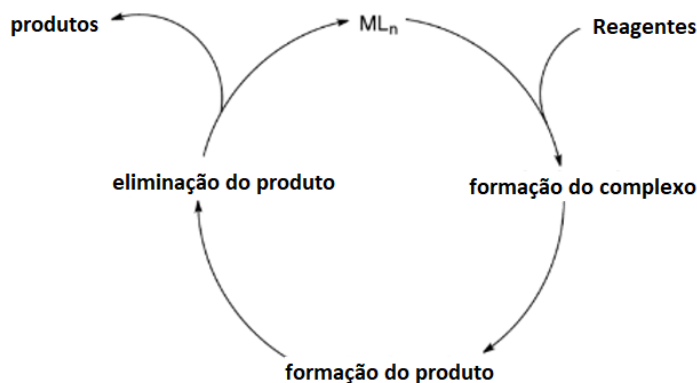


Figura 7. Exemplo de um ciclo catalítico genérico.

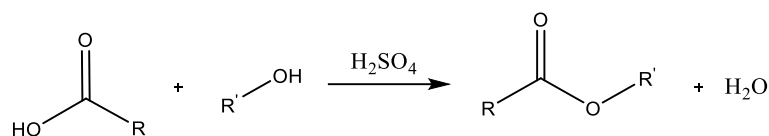
O ciclo catalítico na Figura 7. representa um ciclo genérico, em que ML_n é o precursor ou pré-catalisador. As etapas seguintes consistem na adição de reagentes, levando a formação do complexo coordenado com os reagentes para atuação como catalisador e, logo em seguida, a formação do produto. A etapa seguinte consiste na eliminação do produto com regeneração do catalisador metálico, na sua forma inicial, de modo que ele consiga atuar novamente no ciclo²². Por se tratar de um ciclo, o catalisador pode agir na reação mais de uma vez, ou seja, se regenerar e agir novamente, isso se chama número de rotações ou do inglês “*turnover number*” (TON), que indica quantas vezes o catalisador atuou no substrato e o converteu em produto. A frequência de rotações ou do inglês “*turnover frequency*” (TOF) que irá indicar o número de rotações num período²¹. Em reações químicas, a seletividade é uma propriedade muitas vezes crucial, já que uma alta seletividade pode significar redução de desperdício e um uso mais eficaz das matérias-primas, sendo que para a indústria isso é visto como grande vantagem²¹.

Dentre os diferentes tipos de reações de catálise, as mais usuais são a catálise homogênea, heterogênea e a enzimática e o foco deste trabalho será apenas a primeira delas. A catálise homogênea nada mais é que uma reação de apenas uma fase, ou seja, todos os reagentes são solúveis (se estiverem em fase líquida), enquanto em reações de catálise heterogênea é possível ter duas ou até três fases (gasosa, líquida e sólida), a enzimática, é classificada como homogênea também, como o próprio nome sugere, é realizado utilizando enzimas que possuem sítios ativos que permitem a interação com os substratos para promover a catálise, mas ocorrem no mesmo meio, com mesmas fases²².

A catálise homogênea com metais de transição apresenta boa seletividade e eficiência econômica em algumas reações, além disso, é um tipo de reação que permite ligação direta C-C, sem a necessidade de etapas intermediárias, os sítios ativos são acessíveis já que o complexo metálico está dissolvido no solvente. Esse tipo de reação costuma acontecer em condições amenas, com baixas temperatura e pressão, sendo considerada “verdes”²².

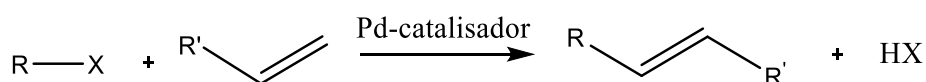
Apesar das vantagens citadas, os catalisadores homogêneos não são tão utilizados como os heterogêneos, pois possuem algumas desvantagens relevantes. A principal delas é a dificuldade em separar o catalisador e o produto da reação, já que eles estão na mesma fase. Um método comum para contornar este problema é utilizar a técnica de destilação, porém tal método requer temperaturas altas e muitas vezes os catalisadores homogêneos são sensíveis termicamente e acabam se decompondo durante o processo³⁰.

A catálise homogênea pode ser dividida em duas categorias do ponto de vista cinético e mecanístico, em catálise de espécie única e a catálise complexa³². Na catálise de espécie única está envolvido apenas uma espécie química se ligando ao reagente para iniciar a reação e reaparece no final em sua forma inicial. Um exemplo comum são as reações ácidas ou básicas simples, como esterificação de Fisher, em que se utiliza um ácido como H₂SO₄ ou HCl, como catalisadores para formação de um éster a partir da reação entre um ácido carboxílico e um álcool (Esquema 2)³².



Esquema 2. Reação de esterificação de Fischer

Na complexa, são utilizados complexos metálicos como o estudado para este trabalho. Um exemplo dentre vários que existem para tal é a Reação de Heck, em que um complexo de paládio é usado como catalisador, para realizar um acoplamento cruzado entre haletos de alquila e olefinas, como representado de forma na Equação 3. Vale salientar que esta é uma reação de um ciclo catalítico em que o catalisador de paládio irá possuir estados de oxidação diferentes no processo de coordenação para auxiliar na formação do produto³².



Esquema 3. Equação de Heck

2.3. Formas de captura do CO₂

A captura do CO₂ para realizar os processos já citados, pode ocorrer de diversas formas. As formas são aquelas que já ocorrem na natureza por meio de florestas e vegetações, na fotossíntese ou pelos oceanos, na absorção natural. Dentre as formas mais comuns utilizadas na indústria é possível citar o uso de tecnologias de captura por pós-combustão, pré-combustão e

direto do ar³¹. Na Tabela 1 é apresentado um resumo das formas de captura de CO₂ e métodos que podem ser utilizados para realizá-lo.

A pós-combustão é um processo de captura muito comum e um dos mais utilizados, já que tem um potencial de mitigação das emissões de carbono, em razão da adição a centrais elétricas sem que haja grandes perturbações ou alterações no fluxo. Neste processo, o CO₂ é capturado a partir do gás de combustão gerado com a queima de combustíveis e da formação de produtos gasosos ricos em N₂, necessitando uma alta seletividade do CO₂ para garantir separação do N₂³¹.

A pré-combustão é uma técnica de captura que precede a combustão, em que o combustível é convertido em um gás sintético contendo H₂ e CO₂. O CO₂ gerado é separado por um processo de absorção química ou adsorção física. Esse processo necessita de uma etapa de separação de ar como um processo inicial³¹.

A captura direta do ar pode ocorrer de duas formas a sólida, por meio da absorção por materiais adsorventes como zeólitas ou resinas, ou líquida por meio de torres de absorção com solventes químicos. Nesse processo podem ser utilizadas as mesmas formas de captura das tecnologias já citadas, e uma grande vantagem desse processo, é a de não necessitar que a captura seja feita de um local pontual como as anteriores. Nesse sentido há CO₂ em todos os lugares, não somente em locais de emissão³¹.

Tabela 1. Tecnologias, formas de captura e métodos utilizados para captura do CO₂

Tecnologias	Captura	Método utilizado
Pós-Combustão	Sorventes líquidos	Absorção química
		Absorção física
	Sorventes sólidos	Adsorção física
		Reação química
		Peneiramento molecular
	Membranas	Membranas poliméricas
		Membranas inorgânicas microporosas
	Destilação criogênica	---
Separação eletroquímica	Célula a combustível de carbonato fundido	
Pré combustão	Separação por ar	Criogênica de ar
		Adsorção em sorventes sólidos
		Membrana
	Oxi-combustão	---
	Combustão por loop químico	---
	Ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC)	---
	Célula de combustível de gaseificação integrada (IGFC)	---
	Célula de combustível de carbono	---
Ar ambiente	Direta do ar (DAC)	Tecnologias de sorção (adsorção/ absorção)

2.4. Redução de CO₂

Como mencionado anteriormente, uma das maneiras de mitigar o excesso de CO₂ atmosférico é a partir da utilização deste gás como matéria prima de moléculas úteis para a sociedade. Como a molécula na forma de CO₂ é linear, apolar e estável e com o carbono em seu estado de oxidação mais elevado, os processos de utilização do CO₂ em indústrias envolvem a redução do carbono. Existem várias maneiras de realizar a redução do CO₂, podendo-se reduzi-lo em

vários produtos diferentes⁶ por reações fotocatalíticas, eletrocatalíticas, de complexos, biológicas entre outras.

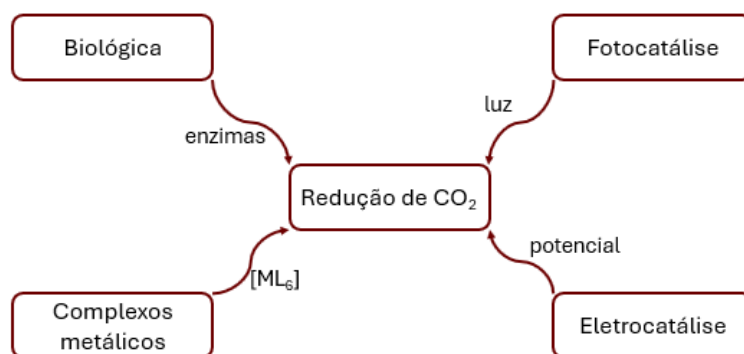


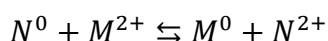
Figura 8. Diferentes formas de redução de CO₂.

O produto mais comum para esse tipo de reação é a produção de monóxido de carbono (CO), já que a reação necessita somente de dois prótons e dois elétrons. Outro produto muito comum é o ácido fórmico, que necessita da mesma quantidade de prótons e elétrons para ser gerado. Outros produtos também são possíveis de ser obtidos, como apresentado na Tabela 2. Vale mencionar que nesses casos existe um grau de dificuldade maior devido a necessidade de uma maior quantidade de elétrons e prótons, além da maioria possuir um potencial de redução maior que o de CO, por exemplo³⁵.

Tabela 2. Possíveis potencias de redução para produtos de CO₂.

Produto formado	Reação	Potencial de redução (E ⁰ _{redox} /V)
Hidrogênio	$2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	- 0,41
Radical CO ₂	$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^\circ$	- 1,90
Ácido Fórmico	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$	- 0,61
Monóxido de carbono	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,53
Formaldeído	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,48
Metanol	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,38
Metano	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,24
Etanol	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,16

Para entender um pouco sobre reações de redução-oxidação, que vão ser a alternativa utilizada para este trabalho, entende-se que elas são compostas por uma transferência de elétrons entre compostos químicos. São reações importantes no dia a dia, como em queima de combustíveis, corrosão de metais, processos de fotossíntese e respiração celular³. Para o processo de funcionamento dessa reação tem-se uma espécie sendo oxidada, ou seja, perdendo elétrons, e a outra reduzida, ganhando elétrons, como na equação 4.



Esquema 4. Reação de redução e oxidação, sendo N a espécie oxidada e M espécie reduzida.

Reações fotocatalíticas de redução de CO₂ apresentam muitas etapas complexas e por isso há diversos fatores que podem interferir na termodinâmica e cinética da seletividade dos produtos. Para a termodinâmica há interferência por conta da energia do fóton e da posição da banda de condução, enquanto para a cinética, a interferência vem da intensidade da luz, superfície catalítica dos pontos de coordenação, adsorção e dessorção de reagentes ou intermediários⁶.

A banda de valência e condução são muito importantes para determinar a termodinâmica da reação, já que dependendo da diferença entre elas, será necessária mais ou menos energia. A banda de valência é a última camada mais externa com elétrons, ela é a responsável pelas ligações químicas, enquanto a banda de condução é a camada disponível para receber elétrons, a diferença entre elas é chamada em inglês de “band gap”, que significa espaço entre bandas, que é a diferença de energia entre elas e o quanto de energia é necessário para excitação da molécula e transferência dos elétrons da banda de valência para a de condução⁵¹.

Apesar de muitos fotocatalisadores serem ativos na redução, eles possuem baixa eficiência e seletividade, isso acaba limitando as possibilidades de aplicações, o que leva à necessidade de procurar outras formas de redução. A posição das bandas de condução e valência, vão determinar a habilidade de receber elétrons e gerar buracos foto gerados, isso irá permitir controlar a seletividade termodinâmica, já que isso irá determinar diferentes valores de potencial de redução⁶.

A absorção de luz é o processo inicial, determinando, dependendo da energia dos fótons, se o semiconductor, que são compostos que possuem condutividade elétrica variável, poderá absorver fótons para ser excitado e então afetar a seletividade dos produtos das reações

termodinâmicas, enquanto a intensidade da luz, pode afetar cineticamente a taxa de reação, por determinar o número de elétrons e buracos fotogerados. Ao melhorar a separação destes, têm-se um aumento da densidade de elétrons fotogerados de superfície dos fotocatalisadores, podendo então, levar a uma aceleração dinâmica da taxa de reação de redução, obtendo produtos com estados de redução mais elevados⁶.

Uma alternativa aos fotocatalisadores são os eletrocatalisadores. Entretanto esse tipo de material requer uma boa condutividade elétrica para ser eficaz no processo de transferência de elétrons do eletrodo para a superfície do catalisador. Assim como a redução fotocatalítica, também há fatores que interferem na seletividade, como voltagem aplicada, eletrólitos, adsorção ou ativação de CO₂, sítios ativos de catálise e adsorção/dessorção intermediária⁶.

Por fim, as reações de redução química, atuam a partir da ação de agentes redutores como hidrogênio e/ou catalisadores, que podem ser diversos, como os complexos metálicos. Enquanto para reduções biológicas, ela irá ocorrer por meio de enzimas ou organismos vivos, que vão atuar como catalisadores dessa redução, por exemplo, o processo de fotossíntese. Há diversas formas de se reduzir a molécula de CO₂, qual forma é a ideal irá depender de diversos fatores, como o que se quer fazer, onde se quer chegar, vale analisar a necessidade⁶.

2.5. Complexos metálicos

Complexos metálicos são compostos químicos formados pela coordenação entre um ou mais ligantes e um metal central. Esses ligantes podem ser espécies neutras ou carregadas. Tais ligações geralmente são formadas pelo compartilhamento de pares de elétrons entre o átomo central e os ligantes, sendo este primeiro o agente de coordenação, que doa seus pares de elétrons¹⁴.

Os primeiros complexos metálicos foram descritos há mais de 100 anos atrás, porém somente por volta dos anos 1950 que eles começaram a ser mais estudados. Em 1960, o surgimento da análise por ressonância magnética nuclear (RMN) teve um pequeno impacto, porém somente recentemente, com análises como cristalografia de raios-X, que foi possível obter informações importantes sobre formas de ligação e parâmetros estruturais desses complexos²⁸.

Complexos metálicos possuem pontos de coordenação, que são os espaços da molécula em que ocorre a coordenação com o ligante e a interação para formação do produto, como mostrado na

Figura 9 (no tópico 2.5.1. terá mais discussão sobre ligantes). Esses pontos de coordenação estão diretamente relacionados com espécies intermediárias já que eles possuem parte de seu papel importante, na fase de formação desses intermediários.

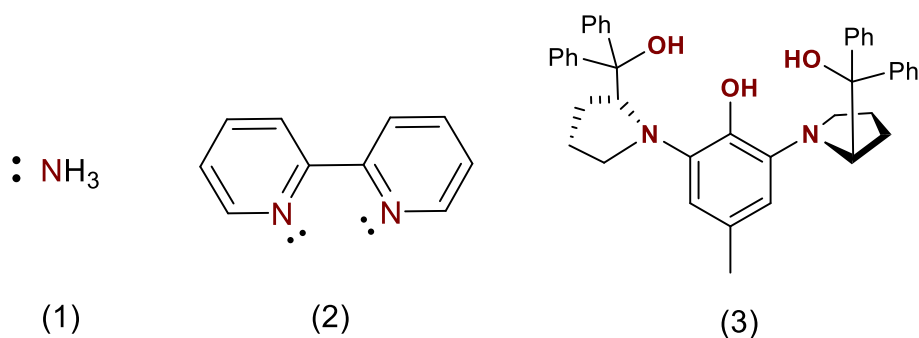


Figura 9. Ligante monodentado (1), bidentado (2) e tridentado (3) para formar um complexo com os pontos de coordenação em vinho.

Na química, as informações moleculares ficam armazenadas nos átomos e em suas ligações, como em sua estereoquímica, dimensão, estados eletrônicos e redox. Desta forma, para entender os pontos de coordenação, deve-se entender as características dessas espécies, como seu tamanho, forma, polaridade e disposição espacial dos sítios interagentes.

Os complexos metálicos catalisadores, como o próprio nome já sugere, atuam como catalisadores nas reações, ou seja, são capazes de acelerar as reações sem serem consumidos, permitindo que essas reações aconteçam de forma mais eficiente, seletiva e algumas vezes sendo mais viáveis economicamente²⁸.

Existem pesquisas sobre complexos catalisadores baseados em diversos centros metálicos, sendo os principais Re, Ru, Ir, Rh, Os, Pd, Mo, Cu, Co, Ni, Mn e Fe¹³. Possuem muitas aplicações, dentre elas catálise, síntese orgânica, eletroquímica, entre outras ²⁸.

Compreender a natureza e atividade dos pontos de coordenação, facilita o entendimento para desenvolver complexos catalisadores mais eficientes e seletivos¹⁵. O CO_2 é uma molécula que ocorre na forma de um gás cineticamente estável, porém pode ser ativado tanto de forma nucleofílica como eletrofílica, por ser polarizável, através do carbono e oxigênio¹³.

Dado essas características, a entrada de uma energia externa de um catalisador eficiente, pode ser visto como uma necessidade para realizar a conversão de CO_2 em outros produtos, como o metanol e formaldeído, já que essa conversão é cineticamente limitada¹⁸.

A coordenação entre o CO₂ e um centro metálico é notada pela doação fraca de elétrons π ao metal e a adição oxidativa da ligação entre C-O e o metal, sendo da forma η^2 , complexos CO₂- η^1 são mais fracos, e funcionam melhor para metais pobres em elétrons¹⁴. A reação de redução acontecerá após a ativação do CO₂, e para que isso ocorra, deve-se diminuir a barreira energética dele, ou seja, diminuindo a energia de ativação da reação. Isto é muito comum quando se utiliza catalisadores, já que eles atuam diminuindo essa energia de ativação¹³.

No presente trabalho, procurou-se estudar complexos bimetálicos, ou seja, complexos que possuem dois centros metálicos. Tais sistemas podem ser homo- ou heterobimetálicos. Essas espécies são interessantes, pois podem apresentar propriedades que muitas vezes complexos mononucleares não possuem, como por exemplo, transições de intervalo, em que pode ocorrer a transição de carga de um íon metálico para o outro, ocorrendo uma transferência de carga intermolecular¹⁹. Essa propriedade é dependente da geometria do complexo e ocorre devido à cooperação metálica²⁴.

Os estados de oxidação de cada centro metálico, irá definir a estabilidade desses complexos, eles são muitas vezes precursores de espécies estáveis de valência mista, por conta de a ligação em ponte possuir uma forte interação eletrônica³⁶. A comunicação entre metal-metal é controlada principalmente, pelo ligante, propriedades como flexibilidade e grau de deslocalização, que dependem do potencial de sobreposição orbital efetiva entre a fronteira de orbitais associados aos fragmentos de metal e ponte³⁶.

No caso deste trabalho, é estudado complexos homobimetálicos, então temos dois metais iguais na estrutura²⁰. Essas espécies podem ter uma ligação direta entre os centros metálicos ou estarem ligados por meio de ligantes em ponte, essa informação é importante, pois isso irá mudar como a interação metal-metal poderá acontecer, isso se chama efeito cooperativo, devido a ele, as propriedades físicas e químicas dos metais irão se alterar, por conta da proximidade³⁶.

2.5.1. Ligantes

Ligantes são moléculas ou íons que vão coordenar com o metal, esses compostos devem possuir pares de elétrons disponíveis para que possam realizar a interação com o centro metálico²¹. Os ligantes podem ser separados pelo tipo de ligações que eles fazem com o centro metálico, por exemplo, se fazem uma ligação é chamado de monodentado, duas é bidentado, etc²¹.

Complexos metálicos possuem ligantes em sua estrutura que vão exercer papel fundamental em diversas propriedades da molécula. Por exemplo, uma reação com um complexo metálico, em que há coordenação entre um metal e um ligante, dependendo de quais ligantes estão na molécula, ele irá influenciar em qual produto será formado, já que a mudança de ligante, vai aumentar ou diminuir a interação entre metal e ligante, podendo gerar mudanças na geometria, estabilidade, entre outras propriedades, alterando então a seletividade do complexo, como pode ser observado na Figura 10.

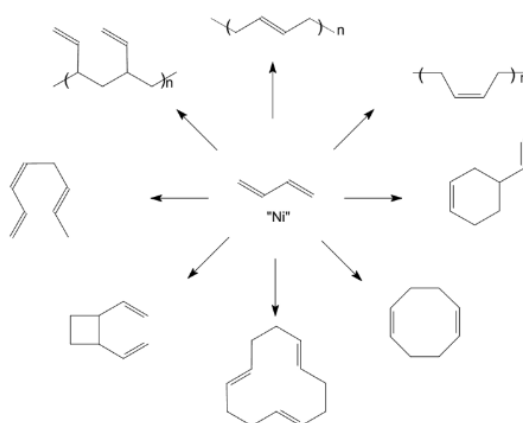


Figura 10. Exemplo de produtos que podem ser formados a partir da coordenação entre um ligante but-1,3-eno e níquel metálico.

Citar todos os ligantes utilizados em catálise é quase uma tarefa impossível, já que existem inúmeros tipos de ligantes e muitos ainda estão sendo descobertos. Deste modo, é possível citar as principais características e os mais utilizados na indústria²⁶.

Os ligantes mais usuais na indústria e em pesquisas são os ligantes fosfínicos. Esses ligantes de fósforo podem agir tanto como fortes sigma doadores como forte pi-aceptores, interferindo na forma como as ligações vão ocorrer entre centro metálico e ligante. A mudança de substituinte em tais espécies gera grandes mudanças nas propriedades estéricas e eletrônicas²⁶.

Ligantes nitrogenados são considerados muito mais estáveis que os fosfínicos, já que compostos como piridinas não são propensos a oxidação como os fosfínicos²⁶. Como exemplo de ligantes nitrogenados, é possível citar as iminas e aminas, que são estudadas há muitos anos, muito antes das fosfinas. Estes ligantes são considerados fortes doadores σ , e conseguem estabilizar complexos metálicos altamente valentes.

Uma grande variedade de ligantes pode coordenar com íons de metal de transição, essa coordenação se deve a propriedade de doar ou compartilhar um ou mais pares de elétrons, então os ligantes podem atuar como uma base de Lewis, enquanto o íon metálico vai agir como um ácido de Lewis. Ligantes do tipo CO e PR₃ doam pares de elétrons livres enquanto alcenos como R₂C=CR₂, como não possuem pares livres doam ou compartilham os elétrons π disponíveis. Os ligantes de hidreto são formados pelo compartilhamento de um par de elétrons com o metal²⁶.

Alguns ligantes, como o usado no presente trabalho, podem coordenar com mais de um metal em seus sítios de coordenação, aqui temos ligantes da classe do bispirrolidinil-fenil (BPP)²³. (Figura 11. 6.)

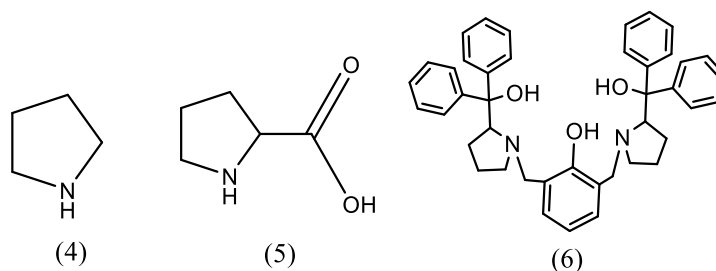


Figura 11. Representação das moléculas em (4) Pirrolidina; (5) Prolina e (6) Ligante bis pirrolidinil fenil (BPP).

A pirrolidina presente no ligante deste trabalho, vem da molécula de prolina e está ligada a um anel fenil, que está ligado a outra pirrolidina, como mostra a Figura 11. (6). O ligante BPP, é considerado um ligante de ponte, ele pode ser bidentado ou tridentado dependendo de onde estão os grupos pirrolidinil no anel, por exemplo, na Figura 11. (6), se o metal estiver coordenado somente com um nitrogênio e um oxigênio, ele será bidentado, no caso, como um metal se coordenada tanto com nitrogênio de uma das prolinas, como com dois oxigênios, um do anel e outro ligado a prolina, ele é tridentado. Por conta dos anéis presentes, tem certa flexibilidade conformacional, permitindo ajudar na estabilização de diferentes geometrias. Além disso, o grupo pirrolidinil, por ser um doador de elétrons, a influência na densidade eletrônica do metal, pode alterar sua reatividade²³.

2.5.2. Cobalto

O cobalto foi o metal escolhido para esse trabalho, por conta de suas propriedades físico-químicas e seus diferentes estados de oxidação que permitem realizar diversos mecanismos redox, como na redução de CO_2 . É um metal abundante, o que o torna mais acessível, já que ele acaba sendo mais barato. Além disso, já existe na literatura dados da utilização do cobalto para os mesmos fins, obtendo resultados positivos, como os que serão citados no tópico 2.7⁴⁷.

Este metal de transição do grupo 9 da tabela periódica, bloco d, possui número atômico 27 e configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$. Em temperatura ambiente possui estado físico sólido e cor cinza-prateado com brilho metálico, como apresentado Figura 12⁴⁷.

Apresenta propriedade ferromagnética, que é quando o metal forma ímãs permanentes ou são atraídos por ímãs³⁷. É encontrado normalmente, junto de diversos minerais, por exemplo, como subproduto do níquel e cobre. É utilizado há séculos, para dar cor azul em vidro e cerâmicas, foi descoberto por Georg Brandt, que foi quem mostrou que o azul era do cobalto e não do bismuto, como se acreditava³⁸. Além disto, é frequentemente, utilizado em ligas metálicas, como superligas de pás de turbina de avião, ligas resistentes a corrosão, revestimentos metálicos para eletrodeposição devido a seu aspecto, dureza e resistência a corrosão, e como pigmento para cerâmicas, vidros e tintas, além de atuar como metal em complexos catalisadores em importantes processos industriais³⁸.



Figura 12. Representação do elemento cobalto sólido e como é representado na tabela periódica.

O cobalto possui dois estados de oxidação importantes, o +II e o +III, sendo o segundo instável em água, podendo ser estabilizado por meio de coordenação com diferentes ligantes. Tais estados de oxidação do cobalto, permitem que ele participe de uma variedade de reações redox e os ligantes mais comuns para sua coordenação são fosfinas, cloretos, aminas, carbonilos e

amônia³⁸. A estrutura deles vai variar conforme o estado de oxidação e os ligantes, podendo ser octaédrica, tetraédrica ou quadrado planar³⁷.

Complexos de cobalto também são amplamente empregados em catálise. Algumas aplicações importantes para tais compostos são a hidroformilação, que é a reação de conversão de uma olefina em aldeído usando monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) e o um catalisador de cobalto³⁹. Também é usado em reações de acoplamento, como de Grignard e reações de Kumada, usando um catalisador tipicamente de $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ e também é usado como um catalisador para redução de CO_2 , como é o objetivo deste trabalho³⁷.

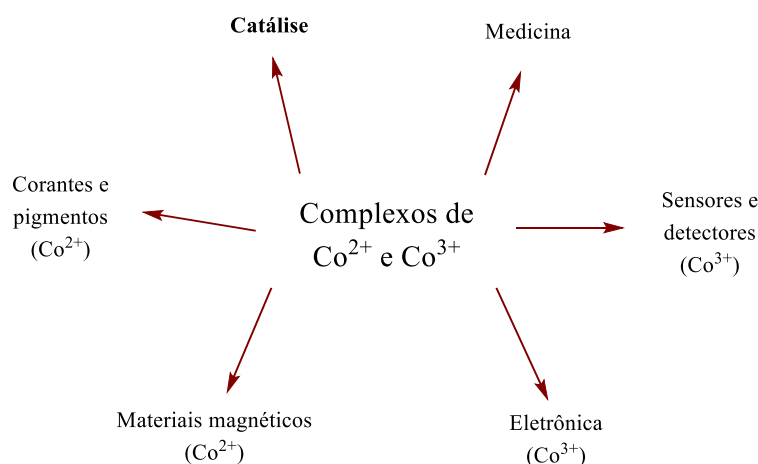


Figura 13. Aplicações para complexos de cobalto nos estados de oxidação II e III.

Além do que já foi apresentado, encontra-se na literatura, exemplos de complexos de cobalto utilizados na medicina como agentes anticâncer, que podem atuar dentro de algumas células passando do estado de oxidação III para II, liberando ligantes bioativos na célula, atuando como marcadores de organelas tumorosas⁴⁸. Podem atuar também como agentes antivirais e antibacterianos, como $\text{Co}(\text{III})$ e é um dos raros exemplos de complexo organometálico que aparece de forma natural, como um complexo que está na vitamina B_{12} ³⁷.

2.6. Formaldeído e metanol

O formaldeído foi descoberto por Butlerov em 1859. Trata-se da primeira molécula da série dos aldeídos alifáticos, que são compostos que possuem um grupamento carbonila ($-\text{CHO}$) na

extremidade. O formaldeído é o aldeído mais simples e uma das moléculas mais importantes e produzidas no mundo. Seu baixo custo, alta pureza e reatividade e versatilidade como um intermediário químico, fazem com que possa ser utilizado para diversos fins, como na forma de soluções de monômeros anidros e polímeros, e principalmente, na produção de resinas⁵. É um composto muito solúvel em água, por isso interage bem com o organismo quando respirado⁸.

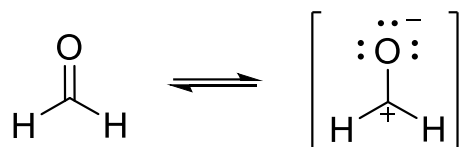


Figura 14. Estrutura molecular do formaldeído e sua estrutura de ressonância.

O formaldeído é um composto biogênico, ou seja, produzido por organismos vivos, liberado na atmosfera. Existem formas sintéticas e naturais de formaldeído, podendo ser obtido pela degradação de isopreno em florestas de eucalipto ou pela oxidação de metanol, o ambiente marinho também é uma fonte natural para sua produção⁸. A partir dele é possível realizar a redução em metanol, porém a maior parte da produção mundial de formaldeído, ocorre a partir do metanol, que é outra molécula de grande interesse industrial, sendo, portanto, tal reação reversível, como mostra a Esquema 6⁵. A produção por fase de vapor da oxidação não catalítica de propano e butano produz muitos subprodutos, que requerem um sistema de separação complexo e caro, por isso é mais utilizado a produção por um catalisador de prata⁵.

O processo para síntese de formaldeído demanda etapas de alta energia e temperatura, que requerem períodos de combustão, compressão e grandes processos de purificação. Tais etapas acabam sendo responsáveis por uma grande perda de energia. A produção em grande escala desse composto, também faz uso dos processos citados, que levam a perda de energia, o que também acaba levando a altas emissões de CO₂¹⁰.

O formaldeído possui diversos usos na indústria, principalmente, como matéria prima de muitos materiais como adesivos, biocida, desinfetante e conservantes. É muito comum ele ser combinado com ureia e ser usado como adesivo ureia-formaldeído na indústria madeireira, porém não é resistente a água, já que em contato hidrolisa e há quebra da ligação ureia-formaldeído, liberando formaldeído de volta, é uma reação reversível⁸.

O metanol assim como o formaldeído, possui muitos usos industriais que servem para o dia a dia. É considerado um recurso energético limpo e sustentável, podendo ser produzido espontaneamente por diferentes fontes como gás natural, carvão, biomassa, entre outros. Como o metanol possui uma estrutura carregada de átomos de hidrogênio e não possui ligações carbono-carbono, é visto como uma fonte de energia mais limpa¹⁶.

Sabe-se que o metanol pode ser rapidamente degradado a partir de processos de foto-oxidação e biodegradação, podendo ocorrer tanto em condições aeróbicas como anaeróbicas, por isso sua liberação no meio ambiente é considerada menos perigosa, do que gasolina e petróleo bruto, a poluição do metanol está associado a seu uso como solvente¹⁶.

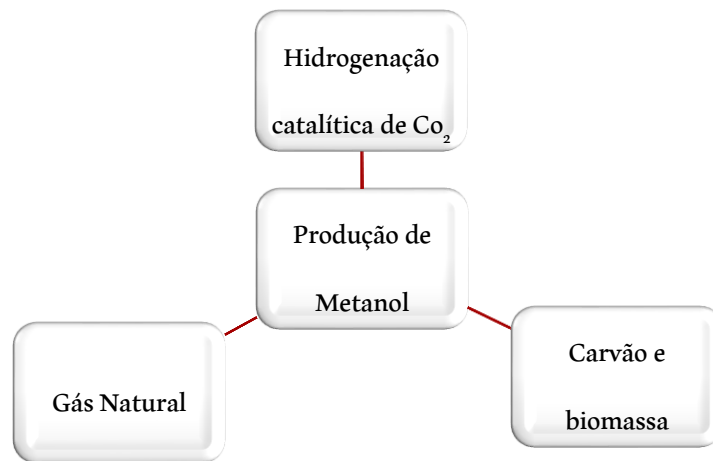
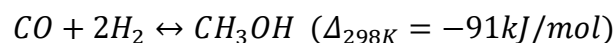


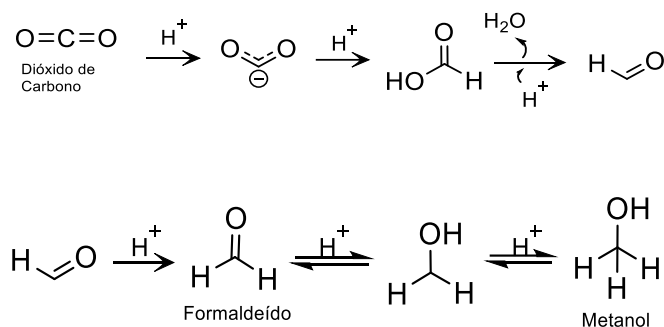
Figura 15. Meios de produção de metanol.

Comparando o metanol com outros combustíveis como petróleo bruto e gasolina, observa-se que ele tem um impacto muito menor no ambiente, podendo ser considerado mais seguro e menos tóxico, sendo uma boa alternativa de uso a estes combustíveis¹⁶. A síntese do metanol passou por diversas melhorias durante os anos e a forma atualmente mais utilizada na indústria é a partir do gás de síntese, que é uma reação fortemente influenciada por fatores termodinâmicos¹⁷.



Esquema 5. Reação de produção de metanol a partir de gás de síntese.

Cerca de 90% do metanol produzido provem de gás natural, e a produção possui três etapas sintéticas, que são: (i) a produção do gás de síntese, (ii) conversão do gás de síntese em metanol bruto e (iii) destilação do metanol bruto para obter a pureza desejada. Como grande parte do formaldeído produzido vem de processos do metanol, então entende-se que ele possui mesmo processo de produção que o metanol⁴⁰.



Esquema 6. Reação de síntese do formaldeído e do metanol.

É válido destacar que apesar do formaldeído e metanol, serem considerados menos poluentes que o CO₂ e outros compostos, ainda assim, o acúmulo deles também pode ser prejudicial a saúde e ao meio ambiente, a vantagem dessa situação vem da utilidade deles na indústria e a possível remoção de um composto poluente como o CO₂.

2.7. Complexos bimetálicos e homometálicos na redução de CO₂

Na literatura, é possível encontrar alguns exemplos de reações de redução de dióxido de carbono utilizando complexos bimetálicos ou homometálicos de cobalto, nesse sentido, no presente trabalho será apresentado alguns artigos com propostas muito semelhantes. A grande diferença entre os trabalhos está na estrutura e modo de coordenação dos ligantes, assim como a quantidade de centros metálico (complexos homo ou bimetálicos) e a forma de redução utilizada. Ting O. e colaboradores estudaram um complexo bimetálico de cobalto atuando na redução fotocatalítica de CO₂, com a irradiação de luz LED em 450 nm⁴³, (7, Figura 16). No

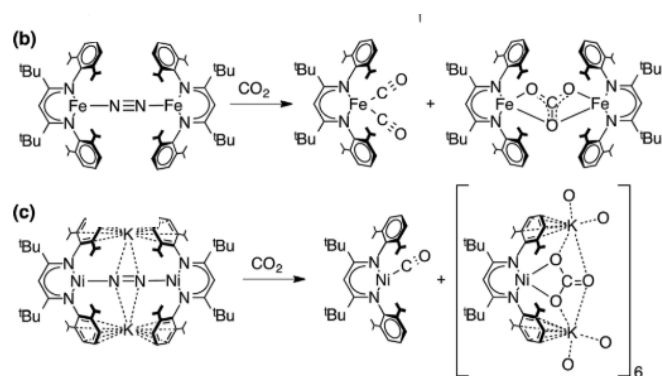


Figura 18. Exemplos de complexos bimetálicos da literatura, utilizando outros metais⁴⁶.

Nesse estudo, eles realizaram comparação com outros complexos encontrados na literatura que usavam diferentes metais, como mostra a Figura 18. No estudo notou-se que o complexo bimetalico de ferro e o complexo bimetalico de níquel, podem ser comparados com o complexo bimetalico de cobalto do trabalho, já que os produtos carbonatos formados são muito semelhantes, então os produtos de CO formados que são diferentes⁴⁶, podem ser explicados.

A retrodoação, processo em que elétrons são doados do metal para o ligante, é mais fraca no produto formado pelo complexo de cobalto, ou seja, se o metal está doando mais densidade eletrônica para o ligante CO, ele irá enfraquecer a ligação C-O⁴⁶. De acordo com o estudo, o complexo de ferro possui frequência de alongamento da ligação C-O menores ($\nu_{CO} = 1915 \text{ cm}^{-1}$) do que no produto formado pelo complexo de cobalto ($\nu_{CO} = 1945 \text{ cm}^{-1}$), explicando a diferença na retrodoação entre tais compostos⁴⁵.

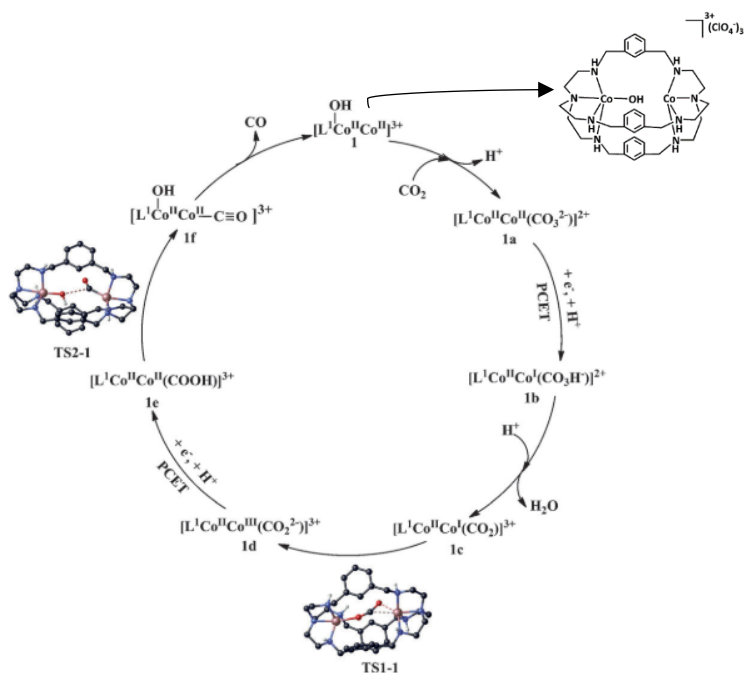


Figura 19. Proposta do ciclo catalítico da redução de CO_2 em CO , utilizando um complexo bimetálico $([\text{Co}_2(\text{OH})\text{L}^1](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{L}^1 = \text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2(m\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2]_3\text{N}$) de cobalto como catalisador⁴³.

No estudo de Ting O. *et al* comparou-se a atividade fotocatalítica do complexo bimetálico e seu correspondente monometálico, e o complexo bimetálico obteve melhores valores de TON e TOF, independentemente de como era o meio em que estava o CO_2 (meio fechado ou não) obtendo então alta conversão do CO_2 em CO . Notou-se ainda que os metais atuavam de forma diferente, ambos possuem mesmo estado de oxidação, mas um cobalto agiu como centro catalítico, e outro como sítio catalítico, ou seja, no centro catalítico foi onde houve o ponto exato da atividade catalítica, enquanto o outro trabalhando sinergicamente, atuou como sítio que é a região onde ocorre a atividade catalítica e inclui o centro catalítico, essa sinergia entre os metais fornece alta seletividade e eficiência para esse composto⁴³. (Figura 19)

Comparando os dados dos artigos citados, percebeu-se que os artigos com complexos bimetálicos de cobalto foram em sua maioria muito mais eficientes e seletivos do que o complexo monometálico, confirmando o que se disse antes. Além disso, Ayumo O. e colaboradores afirmaram que a estrutura do ligante (porfirinóide) contribuiu para a alta seletividade e eficiência, enquanto Ting O. e colaboradores mostraram que o sistema deles obteve uma produtividade de CO de 16896 TON, indicando que um bom desempenho catalítico ao longo do tempo^{43, 44, 45, 46}.

São relatados diversos catalisadores homogêneos e heterogêneos para a redução eletroquímica ou fotoquímica do CO₂, com a formação de diversos produtos como oxalatos, formaldeídos, acetona, metanol etc., porém tais reações necessitam de sobrepotenciais muito altos e acabam não sendo eficientes energeticamente³³. A utilização de dois metais tem a premissa, em estudos já realizados, que a molécula de CO₂ interage com ambos os metais, e a ligação é então estabilizada, já que um metal pode se coordenar ao carbono, enquanto o outro metal ao oxigênio³³.

Explorando mais trabalhos da literatura, agora utilizando outros metais como centro metálicos, podemos encontrar o trabalho de Alessandro S. et al de complexos de carbonila de manganês como eletrorredutores e fotorredutores do CO₂⁵⁵. Neste trabalho, o complexo de manganês se mostra eficiente para a redução, notou-se que ocorre primeiramente, uma redução do complexo [Mn⁰(bpy)(CO)₃Br] para [Mn⁰(bpy)(CO)₃]⁻, e essa espécie então atuará como o redutor, o mecanismo ocorre como apresentado na Figura 20. Pode levar dois caminhos, dependendo do sobrepotencial da reação, baixos sobrepotenciais levam primeiro a uma protonação seguindo de uma perda de H₂O e a formação de [Mn^I(bpy)(CO)₄]⁺, já com altos sobrepotenciais ocorre primeiro uma redução seguindo de uma protonação e então perda de H₂O, levando em ambos os casos a redução em CO⁵⁵.

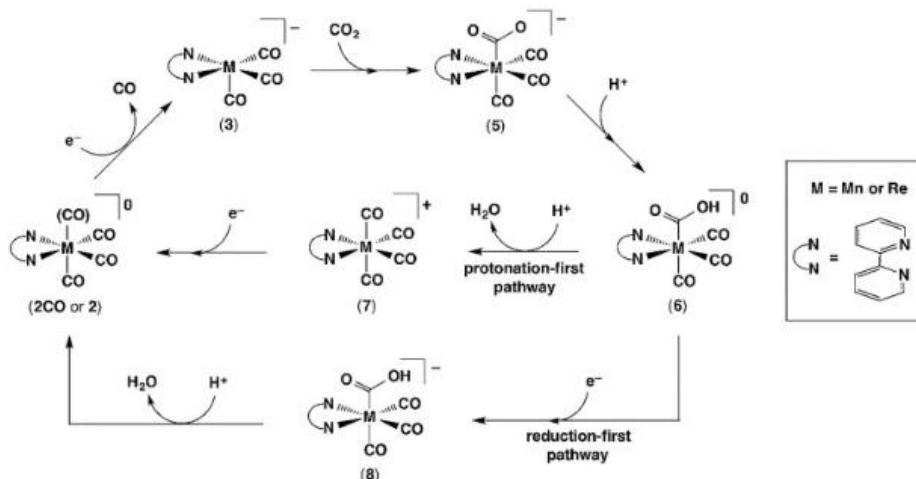


Figura 20. Mecanismo de redução de CO₂, para um complexo genérico, em que M poderia ser manganês ou rênio⁵⁵.

Em relação a eficiência catalítica, a espécie com Mn⁰ tem uma tendência de dimerizar, e a redução do dímero necessita de potenciais mais negativos, ou seja, a formação de um dímero

Mn-Mn irá aumentar o sobrepotencial para haver a redução de dois elétrons para formar o complexo na sua forma cataliticamente ativa. Ao realizara reação de eletrólise do complexo notou-se que o principal produto era CO, e ao estender o tempo de reação, a eficiência Faradaica diminuía para 85% para a redução de CO₂, o maior TOF obtido para o sistema, foi de 340 s⁻¹⁵⁵.

A análise da redução fotocatalítica para o mesmo complexo, mostrou que a redução dependeu do tipo de solvente utilizado, a produção de CO foi favorecida com acetonitrila, enquanto com DMF prevaleceu a produção de formato. Ao testar o complexo [Mn(phen)(CO)₃Br] como catalisador e tetrafeniporfirina de zinco como fotossensibilizador, obteve-se maior eficiência na redução, com TON de 64 para produção de CO e TON de 16 para formar ácido fórmico⁵⁵.

No trabalho de James W. et al, estudou-se a redução eletroquímica com um complexo bimetálico de paládio, como mostra a Figura 21. A partir de uma reação de eletrólise do complexo com CO₂, obteve-se uma eficiência de 80% para produção de CO, e um TON de 190⁵⁶.

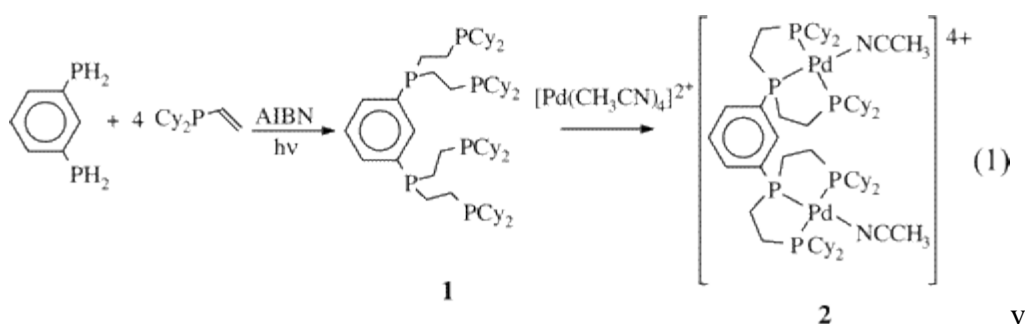


Figura 21. Reação de síntese do complexo bimetálico de paládio.

Comparou-se o complexo da Figura 21 e complexos apresentados na Figura 22, os resultados obtidos pelo trabalho, são que o complexo monometálico funciona muito bem para a redução de CO₂ a CO, possuindo uma taxa de 5 a 300 M⁻¹s⁻¹, sendo um dos catalisadores mais rápidos para redução de CO₂⁵⁶. Além disso, eles possuem eficiência superior a 90% para CO, com sobrepotenciais moderados, porém o maior TON obtido foi de 150⁵⁶.

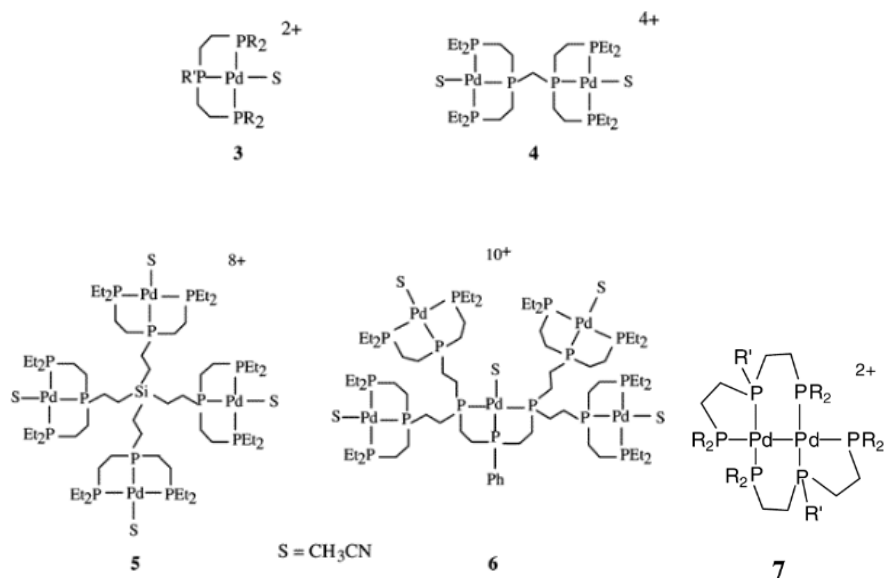


Figura 22. Estruturas de complexos homometálicos e bimetalicos de Pd do estudo de James W. et al⁵⁶.

O estudo percebeu que os complexos das estruturas 4, 5 e 6 na Figura 22, podem possuir interações cooperativas entre os sítios metálicos, em 4 envolvendo átomos de metal e um próton, obtendo uma taxa consideravelmente maior de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, e o TON 8 com decomposição muito mais rápida⁵⁶.

Outro exemplo interessante da literatura é o de Dmitry E. P. et al, em que utilizando um complexo monometálico de cobalto, $[\text{Co}(\text{HMD})]^{2+}$ (HMD=5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-4,11-dieno), ele produz intermediários bimetalicos, reduzidos individualmente e ligados por uma molécula de CO_2 , na presença de uma espécie coordenadora, como o formato⁵⁷. Foi notado que a formação desses intermediários, permitia acesso a etapas com menor necessidade de energia, sendo cineticamente mais fácil do que o complexo mononuclear. Ao realizar a reação eletrocatalítica, obteve aplicando um potencial de $-1,36\text{V}$, um TON de 84 e um TOF de 4h^{-1} , produzindo CO e H_2 com proporções de 1:1, e eficiência Faradaica de 93%⁵⁷.

A espécie coordenadora auxilia para que forme o intermediário bimetalico, sendo que por essa via, há formação de intermediários que são muito reativos e que permitem avançar o catalisador, muito mais do que na via monometálica. Resultando então, que o catalisador seja mais estável, uma vez que acontecendo em taxas maiores não há tempo para que os intermediários sejam desativados em reações laterais⁵⁷.

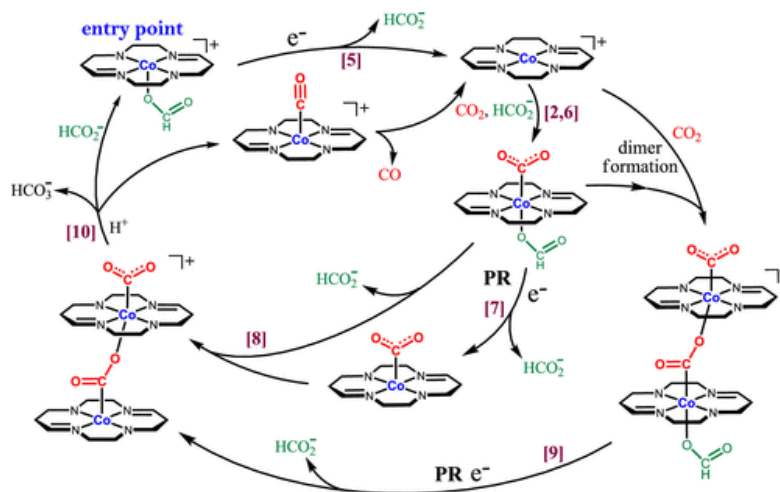


Figura 23. Esquema do mecanismo proposto por Dmitry E.P. et al, para redução de CO_2 com complexo de Cobalto.

Outro trabalho da literatura que pode ser abordado, é a tese de Caterina G. C. M. N., que utiliza uma série de complexos bimetálicos como catalisadores para a redução do CO_2 . No trabalho as reações de acoplamento carbono-carbono, se mostraram capazes de fazer o gás carbônico se tornar acetato de metila, com ajuda de iodeto de metila. Os complexos utilizados são diversos, há alguns homometálicos e outros heterometálicos, para esse trabalho é interessante estruturas como a da Figura 24⁵⁸.

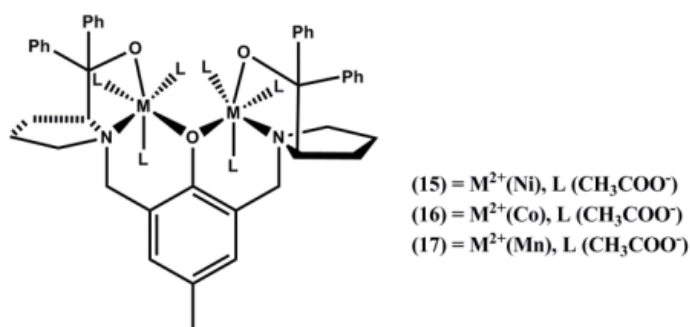


Figura 24. Proposta de uma das estruturas moleculares dos complexos bimetálicos utilizados nessa tese.

A forma mais estável para o complexo (16) da Figura 24, foi com os metais em mesmos estados de oxidação $\text{Co(III)}/\text{Co(III)}$. Após complexação com CO_2 , observou-se as bandas de

estiramento de infravermelho, das ligações C=O e C-O, já que ela pode dizer o modo como o acetato está coordenado aos metais, podendo estar monodentado, bidentado em modo quelato ou bidentado em modo de ponte com os dois centros metálicos. No caso desse complexo de cobalto, apareceu duas formas de coordenação do acetato, a monodentada e na forma de quelato, formando uma mistura de η^2 e $\mu_2-\eta^2$, como mostra a Figura 25⁵⁸.

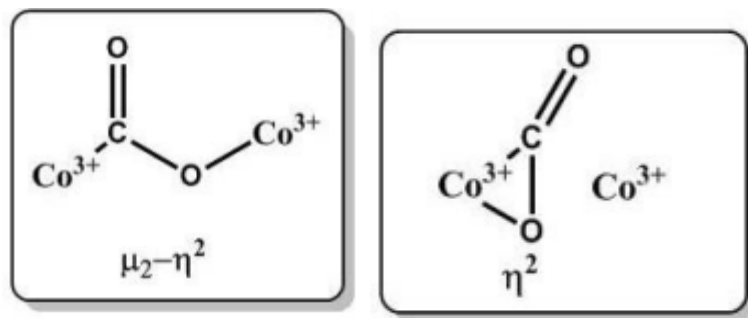


Figura 25. Modos de coordenação do CO_2 com os centros metálicos.

Além desses, há muitos outros exemplos de complexos bimetálicos agindo como catalisadores ou ativadores de CO_2 para sua redução, é interessante compará-los e analisar as suas diferentes formas de atuação e eficiência.

3. Considerações Finais

A ideia desse trabalho era de entender como funciona uma reação de catálise homogênea na redução do CO_2 utilizando um complexo bimetálico de cobalto (II), para isso estudou-se os termos gerais e básicos que envolviam cada assunto e comparou complexos monometálicos e bimetálicos da literatura para melhor entendimento das suas atividades catalíticas nesse processo.

Chegando então à conclusão de que ao utilizar dois metais, tem-se uma maior eficiência e acaba obtendo maior seletividade também, dado resultados do complexo bimetálico de Ting O. e colaboradores que obteve 98% de seletividade, isso porque esses metais podem trabalhar sinergicamente juntos, cada metal pode executar um papel diferente que vai realizar uma melhor catálise do que com um metal só. A estrutura do ligante também irá alterar a estabilidade como é citado no trabalho de Ayumo O. e colaboradores. Em relação ao desempenho catalítico, maior

parte dos complexos bimetálicos alegaram uma alta eficiência e com melhores valores de TON que indicam uma boa conversão do CO₂ em outros produtos, em alguns casos com nenhum subproduto e em outros com pouca formação de H₂, a maioria com formação de CO.

Após tais ideias, pode ser sugerido que futuramente se façam mais análises acerca do tema, testando complexos com metais diferentes e comparando suas eficiências catalíticas em seus diferentes estados de oxidação, podendo variar ainda a estrutura dos ligantes para analisar o quanto afetará sua seletividade. E analisar a viabilidade de realizar essas reações em escalas maiores, como numa escala industrial.

4. Referências Bibliográficas

- (1) HUYBERS, Peter. Discovery of Global Warming. Scientific American, 2023. Disponível em: <https://www.scientificamerican.com/article/discovery-of-global-warming/>. Acesso em: 4 jun. 2024.
- (2) THOMAS, Duncan J.; GAINES, Susan M.; GOOLSBY, Donald A. Agricultural legacies, food production, and food security. *Nature*, v. 537, n. 7622, p. 181-189, 2016. <https://www.nature.com/articles/nature19082>
- (3) KHAN ACADEMY. *Oxidation number*. Khan Academy, [s.d.]. Disponível em: <https://pt.khanacademy.org/science/chemistry/chemical-reactions-stoichiome/types-of-chemical-reactions/a/oxidation-number>. Acesso em: 4 jun. 2024.
- (4) RESENDE, Fábio H.; FERREIRA, Paulo M. Comparative Study of Steel and Concrete Bridges. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, p. 9212-9219, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00921-2>
- (5) YAN, Yong; YEOW, John T.W. Nanotechnology for Cancer Diagnosis and Treatment. *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471238961.0615181307051802.a01.pub3>. Acesso em: 4 jun. 2024.
- (6) CHOUDHURY, Pratim; AL-MAMUN, Abdullah; NG, Yin Kwee; TAN, Lay Poh. Artificial intelligence in healthcare: a review of technologies and strategies. *Materials Today*, v. 22, n. 8, p. 1291-1300, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.009>. Acesso em: 4 jun. 2024.

- (7) CHENG, Ying; ZHANG, Xudong. Cluster analysis with categorical variables: An improved clustering algorithm. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON E-BUSINESS AND E-GOVERNMENT (ICEE), 2010, Guangzhou, China. Anais [...]. Piscataway, NJ: IEEE, 2010. p. 2383-2385. DOI: [10.1109/MIE.2010.935860](https://doi.org/10.1109/MIE.2010.935860). Acesso em: 4 jun. 2024.
- (8) ROMÃO, Ivo; COELHO, Paulo; SILVA, Carlos; PEREIRA, Antonio. Formaldehyde: From production to application. 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/259308870_Formaldehyde_from_production_to_application. Acesso em: 26 jun. 2024.
- (9) CASTRO ALCÂNTARA, Valderí; FERREIRA SILVA YAMAMOTO, Érica Aline; SPURI GARCIA, André; CARDOSO CAMPOS, Alyce. Antropoceno: o Campo de Pesquisas e as Controvérsias sobre a Era da Humanidade. **Revista Gestão & Conexões**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 11–31, 2021. DOI: <https://doi.org/10.47456/regec.2317-5087.2020.9.3.31771.11-31>. Acesso em: 2 jul. 2024.
- (10) PALKOVITS, R. et al. The use of lignocellulosic biomass for the production of chemicals. *Green Chemistry*, [S.l.], v. 17, n. 3, p. 1853-1869, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5GC00599J>. Acesso em: 4 jun. 2024.
- (11) SALAHUDDIN, M. et al. Spintronics: A review of the principles and prospects of spin-switching devices. *Reports on Progress in Physics*, [S.l.], v. 54, n. 6, p. 1025-1082, 1991. DOI: 10.1088/0034-4885/54/6/002. Acesso em: 4 jun. 2024.
- (12) NASA. Ocean Warming. Climate Change: Vital Signs of the Planet, [s.d.]. Disponível em: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/ocean-warming/>. Acesso em: 4 jun. 2024
- (13) NELSON, David J. et al. Synthesis, structures, and reactivity of iron(ii) and cobalt(ii) complexes with a new aminopyridine ligand. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 334, p. 64-75, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.007>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (14) SUE, M. H.; CHU, L. L. Structural and spectroscopic studies of a new series of heterobimetallic complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 34, n. 5, p. 1473-1478, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00116a028>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (15) GONÇALVES, Maria G. et al. Síntese e caracterização de novos complexos de rutênio(II) com ligantes fosfinas. *Química Nova*, v. 25, n. 2, p. 159-164, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000600014>. Acesso em: 24 jun. 2024.

- (16) MARTINS, Flávio T. et al. Catalytic applications of new ruthenium complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 357, p. 113-129, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2016.06.001>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (17) GAO, J. et al. Novel catalytic systems based on cobalt complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 160, n. 1-2, p. 163-171, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00503-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00503-4). Acesso em: 24 jun. 2024.
- (18) LIN, Q.; ZHANG, Z. Cobalt complexes as efficient catalysts for oxygen reduction reaction. *Materials*, v. 12, n. 23, p. 3902, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/23/3902>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (19) SUZUKI, N. et al. Study of cobalt-based catalysts for ammonia synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 3, p. 2371-2379, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.052>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (20) AHMED, A. R.; SMITH, M. W. Development of cobalt(II) and cobalt(III) complexes for industrial applications. *Tetrahedron*, v. 54, n. 12, p. 1575-1582, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)00319-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00319-6). Acesso em: 24 jun. 2024.
- (21) EHLERS, Alexander W. *Homogeneous catalysis with transition metal complexes*. Nova York: Springer, 2013.
- (22) PACE, Vitaliano. *Homogeneous catalytic reactions: mechanisms and methods*. Nova York: Elsevier, 2015.
- (23) BROWN, T. et al. Mechanistic insights into cobalt-catalyzed hydroformylation reactions. *Chemistry - A European Journal*, v. 24, n. 35, p. 8934-8940, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201801026>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (24) WU, Haoran et al. Cobalt and iron catalysis in the production of fine chemicals. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 253, n. 5-6, p. 753-772, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.01.030>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (25) TAYLOR, S. H. Advances in cobalt-catalyzed reactions. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 22, p. 8191-8207, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CS00210E>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (26) BADHURI, Sumit. *Homogeneous Catalysis*. Nova York: Wiley, 2005.
- (27) HOUSECROFT, Catherine E. *Inorganic Chemistry*. 2. ed. Harlow: Pearson Education, 2005.
- (28) CHIVERS, Tristram. *A Guide to Chalcogen-Nitrogen Chemistry*. Singapura: World Scientific, 2005.

- (29) NAKAMURA, E. et al. Characterization of cobalt complexes in various catalytic processes. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, v. 85B, p. 385-390, 2007. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jmsj/85B/0/85B_0_385/_pdf/-char/en . Acesso em: 24 jun. 2024.
- (30) SCHNEIDER, Michael et al. Cobalt-catalyzed asymmetric synthesis: current developments. *Science*, v. 301, n. 5635, p. 623-626, 2003. DOI: <https://doi.org/ez31.periodicos.capes.gov.br/10.1126/science.1081881>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (31) KIM, D. et al. Cobalt catalysts in organic synthesis: a comprehensive review. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 429, p. 1-36, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2021.100965>. Acesso em: 24 jun. 2024
- (32) SMITH, J. D. Advances in Cobalt Chemistry. *Advances in Organometallic Chemistry*, v. 40, p. 219-255, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(01\)80029-7](https://doi.org/10.1016/S0069-8040(01)80029-7). Acesso em: 24 jun. 2024.
- (33) JOHNSON, S. A. et al. Exploring the reactivity of cobalt complexes in catalytic transformations. *ACS Catalysis*, v. 11, n. 2, p. 898-907, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c05043>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (34) WILLIAMS, D. et al. Novel cobalt-based catalysts for industrial applications. *Organometallics*, v. 25, n. 4, p. 926-934, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1021/om060228g>.
- (35) TSENG, Y. H. et al. Emission of Volatile Organic Compounds from a Landfill Site. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 14, n. 1, p. 80-87, 2014. DOI: <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.09.0283>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (36) BARRY, Bruce D. et al. Cobalt-Catalyzed Cycloaddition Reactions: Recent Developments and Future Directions. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 12, p. 6957-6983, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr9003852>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (37) SMITH, John P. et al. Advances in Cobalt-Based Catalysts for Biomass Conversion. *Pharmaceuticals*, v. 3, n. 6, p. 1711-1726, 2010. I: <https://www.mdpi.com/1424-8247/3/6/1711> . Acesso em: 24 jun. 2024.
- (38) JOHNSON, Timothy A.; KIM, Tae-Wan. Characterization of New Cobalt(III) Complexes for Catalytic Applications. *Clinical Laboratory Tests*, v. 43, n. 1, p. 50-59, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1081/CLT-100102420>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (39) SANTOS, Maria Helena dos. Hidroformilação catalisada por complexos de cobalto e ródio. 2023. Disponível em:

- <https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/63059/1/HIDROFORMILA%C3%87%C3%83O%20CATALISADA%20POR%20COMPLEXOS%20DE%20COBALTO%20E%20RODIO.pdf> . Acesso em: 24 jun. 2024.
- (40) SCHNEIDER, J. et al. Handbook of Cobalt Catalysis. Elsevier, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7>. Acesso em 24 jun. 2024.
- (41) SMITH, Jane et al. Historical Responsibility Report. Climate Leadership, 2015. Disponível em: https://cal-clm.edcdn.com/assets/historical_responsibility_report_nov_2015.pdf . Acesso em: 24 jun. 2024.
- (42) TRINDADE, Pedro. Tragédia no Rio Grande do Sul foi intensificada por mudanças climáticas, confirma estudo. GaúchaZH, 2024. Disponível em: <https://gauchazh.clicrbs.com.br/ambiente/noticia/2024/05/tragedia-no-rio-grande-do-sul-foi-intensificada-por-mudancas-climaticas-confirma-estudo-clw10tnux00pl0152sbqcgxna.html> . Acesso em: 24 jun. 2024.
- (43) KIM, J. et al. Mechanistic Insights into Cobalt-Catalyzed Oxidation Reactions. Angewandte Chemie International Edition, v. 56, n. 32, p. 9444-9448, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201610607>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (44) BROWN, A. et al. Cobalt Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol. Chemistry - A European Journal, v. 28, n. 9, p. 1243-1250, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.202202361>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (45) SMITH, K. et al. Development of New Cobalt Complexes for Catalytic Hydrogenation. Chemical Communications, v. 55, n. 24, p. 3589-3593, 2019. DOI: 10.1039/c8cc08876d. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (46) LEE, S. et al. Cobalt-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation: Recent Advances. Chemical Science, v. 10, n. 12, p. 2999-3004, 2019. DOI: 10.1039/c8sc02599a. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (47) "Cobalt." Encyclopaedia Britannica. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element> . Acesso em: 24 jun. 2024.
- (48) WILLIAMS, D. et al. Advances in Cobalt Catalysts for Organic Synthesis. Dalton Transactions, v. 44, n. 23, p. 10579-10586, 2015. DOI: 10.1039/c5dt02101d. Acesso em: 24 jun. 2024.

- (49) G1 RS. Limpeza e reconstrução: mais de 100 casas atingidas pelas enchentes recebem ajuda de mil voluntários. G1, 2024. Disponível em: <https://g1.globo.com/rs/rio-grande-do-sul/noticia/2024/06/24/limpeza-e-reconstrucao-mais-de-100-casas-atingidas-pelas-enchentes-recebem-ajuda-de-mil-voluntarios.ghtml>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (50) JOHNSON, K. P. Climate Change and International Security. *International Affairs*, v. 92, n. 5, p. 1107-1121, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1468-2346.12708>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (51) GREEN, A. et al. Advances in Cobalt Catalysts for Energy Applications. *Catalysis Science & Technology*, v. 9, n. 21, p. 6051-6060, 2019. DOI: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/cctc.201900439>. Acesso em: 24 jun. 2024.
- (52) BRASIL ESCOLA. Efeito estufa. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/geografia/efeito-estufa.htm>. Acesso em: 28 jun. 2024.
- (53) CLIMATE.GOV. Climate change: atmospheric carbon dioxide. Disponível em: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>. Acesso em: 28 jun. 2024.
- (54) CLIMATE.GOV. Climate change: global temperature. Disponível em: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature>. Acesso em: 28 jun. 2024.
- (55) POGGIO, C. et al. Evaluation of the bond strength and the stability of the bond strength of different adhesive systems on dentin. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 355, p. 135-154, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.011>. Acesso em: 24 jul. 2024.
- (56) RAEBIGER, James W, et al. Electrochemical reduction of CO₂ to CO catalyzed by a bimetallic palladium complex. *Organometallics*, v. 25, n. 14, p. 3345-3351, 2006. DOI: 10.1021/om060228g.
- (57) POLYANSKY, D. E. et al. Role of bimetallic interactions in the enhancement of catalytic CO₂ reduction by a macrocyclic cobalt catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, v. 144, n. 1, p. 158-168, 2022.
- (58) NETTO, C. Síntese, caracterização e aplicação de novos complexos metálicos em catálise homogênea. 2013. 179 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Acesso em: 20 jun. 2024.

