

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTRATÉGIAS INTEGRADAS DE MODIFICAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO APLICADAS À  
REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO<sub>2</sub> A CO**

Eryka Thamyris Damascena Nóbrega†

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

† Bolsista FAPESP auxílios nº 2022/05254-0 e 2023/16349-4 (BEPE)

SÃO CARLOS - SP

2026

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Eryka Thamyris Damascena Nóbrega, realizada em 20/02/2026.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza (UFSCar)

Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira (EMBRAPA)

Profa. Dra. Graziela Cristina Sedenho (UNESP)

Prof. Dr. Luiz Henrique da Silva Gasparotto (UFMS)

Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (UFAM)

*Dedico esta tese ao amor que me habita e me atravessa.*

*À memória de **Marizine**, minha amada avó materna, que partiu do mundo, mas não de mim. Fio invisível que urde quem fui, quem sou e quem ainda me torno.*

*A **Luiz** e **Maria**, papai e mamãe, que partilharam comigo um sonho desmedido para a vida que nos cabia. Partii quase de mãos vazias, mas levei comigo vocês inteiros no peito. Este doutorado não nasceu apenas de mim. Nasceu também das mãos calejadas de um agricultor e do ofício atento de uma professora do antigo primário, que carregaram o peso da estrada para que eu pudesse seguir. Por isso, cada palavra aqui escrita, cada conquista e todo título que um dia anteceder meu nome lhes pertence, como expressão de um amor sem limites e de uma jornada construída em comunhão.*

*A **Maria Heloísa**, **Melina** e **Mark**, meus sobrinhos, em quem o amor se renova e a esperança ganha forma a cada dia. Que o mundo lhes seja amplo e os sonhos, livres. Nesta tese, que ainda antecede suas leituras, registro o meu amor e a certeza de que irão além mim.*

*Eu cheguei de muito longe  
E a viagem foi tão longa  
E na minha caminhada  
Obstáculos na estrada  
Mas enfim aqui estou*

*Erasmu Carlos, "É preciso dar um jeito, meu amigo", 1971.*

## Agradecimentos

Esta tese não representa um ponto final, tampouco um recomeço absoluto. Ela constitui mais uma etapa de uma trajetória longa, complexa e profundamente transformadora. Ao olhar para trás, novas camadas de sentido se revelam, acompanhadas das lembranças de pessoas, encontros e circunstâncias que, de distintas maneiras, me conduziram até aqui. A caminhada que culmina neste trabalho esteve longe de ser breve ou linear. Foi marcada por desafios e intercorrências de naturezas diversas, que exigiram resiliência, reinvenção e coragem. Esses percalços, contudo, não obscureceram o trajeto. Ao contrário, conferiram-lhe densidade, força e profundidade. Em meio a contextos distintos, e, por vezes, adversos, encontrei pessoas generosas, capazes de transformar incertezas em aprendizado e de ajudar a sustentar sonhos gestados ainda na infância. Nesse sentido, esta tese ultrapassa a condição de mero produto acadêmico. Ela materializa um processo contínuo de construção humana, intelectual e afetiva, tecido a partir de vínculos, parcerias e amizades que atravessaram o tempo e às circunstâncias. Assim, não por formalidade, mas movida por um profundo senso de justiça, reconhecimento e gratidão, dedico as palavras que seguem às pessoas excepcionais que tive o privilégio de encontrar e que, direta ou indiretamente, tornaram isto possível.

Ao professor Dr. **Ernesto**, agradeço pela confiança e pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa sob sua orientação. Seu rigor e seriedade científica deram sustentação a cada etapa desta tese e forneceram o norte necessário ao meu amadurecimento. Contudo, o que mais se impôs ao longo desse percurso foi aquilo que transcende o rigor científico. Na maneira como orienta, há uma sensibilidade rara, feita de escuta, respeito e compromisso humano, que se revela nos detalhes e se manifesta de forma constante e discreta. Essa essência, perceptível mesmo nos gestos mais simples, tornou

o caminho mais leve, mais habitável e mais verdadeiro. Da convivência entre ciência bem feita e humanidade nasce muito do que este trabalho é, e é esse aprendizado silencioso, raro e duradouro que permanece.

Agradeço aos **membros da banca examinadora** pela prontidão em aceitar o convite para compor esta banca de defesa. Sou grata pela disponibilidade, pelo tempo dedicado e pelas valiosas contribuições que certamente enriqueceram este trabalho.

Agradeço ao professor Dr. **Thomas Rufford**, da University of Queensland, por ter me acolhido durante meu estágio BEPE na Austrália. Foi uma oportunidade incrível, que aproveitei ao máximo, e que marcou profundamente minha trajetória acadêmica e pessoal. Sua receptividade, generosidade e apoio foram essenciais para que eu pudesse crescer como pesquisadora e viver essa experiência com confiança e entusiasmo.

Ao professor Dr. **Sherlan**, que me acompanhou durante o mestrado na UFPB, oferecendo orientação generosa e encorajamento constante. Foi ele quem reconheceu minhas capacidades e me indicou ao professor Dr. Ernesto, permitindo que minha jornada acadêmica seguisse para o doutorado.

Aos professores Dr. **Edgar** e Dr. **Luiz**, meu agradecimento especial por despertarem em mim o desejo de fazer ciência e por oferecerem, ainda na graduação, oportunidades que ajudaram a moldar quem me tornei. Esse primeiro incentivo permanece vivo em tudo o que construí desde então.

À hoje amiga e professora Dra. **Hélida**, que, ainda no primeiro semestre da graduação, me concedeu uma bolsa decisiva para minha permanência na UFRN. Seu gesto de confiança abriu caminhos quando tudo ainda era incerto. Obrigada por acreditar em mim desde tão cedo e pelos inúmeros incentivos que seguiram ao longo dessa trajetória.

Agradeço ao professor Dr. **Cauê** por ter me permitido fazer parte dos experimentos na Embrapa e por toda a disponibilidade ao longo

desse período. Sua gentileza, abertura para ensinar e disposição constante para ajudar fizeram toda a diferença na minha formação. Foi um privilégio aprender em um ambiente tão colaborativo e contar com alguém sempre acessível, paciente e disposto a compartilhar conhecimento.

Agradeço ao **Ademir**, vidreiro, e ao **Edilson**, mecânico do Departamento de Química, pelo apoio constante ao longo deste trabalho. Sempre solícitos e dispostos a ajudar na construção e adaptação de células e eletrodos, contribuíram de forma essencial para a realização desta pesquisa. Além da competência técnica, agradeço também pelas conversas leves e pelo bom humor, que tornaram a rotina de laboratório mais acolhedora.

Agradeço à **Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)** pela infraestrutura, suporte institucional e ambiente acadêmico que possibilitaram a condução deste trabalho.

Agradeço ao **Departamento de Química da UFSCar** pelos recursos, apoio técnico e científico disponibilizados, que foram essenciais para a execução desta pesquisa.

Agradeço à **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)**, Brasil, pelo apoio financeiro concedido por meio dos processos nº 2022/05254-0 e 2023/16349-4, fundamental para a realização e o desenvolvimento desta tese de doutorado.

Agradeço ainda à **CAPES** e ao **CNPq** pela concessão de bolsas ao longo desta trajetória, sem as quais este percurso não teria sido possível.

À memória de minha avó materna, **Marizine**. Mulher agricultora, quase sem letras, que enfrentou a aspereza do sertão paraibano sem acesso aos recursos mais elementares. Viveu uma vida na escassez, amparada apenas pela coragem e por uma fé obstinada em seguir adiante. Trouxe doze filhos ao mundo, dos quais apenas sete sobreviveram à primeira infância. Seis deles (todos, exceto minha mãe) deixaram a Paraíba rumo ao Sudeste,

agarrados a frágeis promessas de sobrevivência. Tornaram-se trabalhadores anônimos, vivendo sem escola, sem escolhas, sem qualquer horizonte de futuro. Entre eles, o primogênito **Manoel**. Aos doze anos, deixou o amparo materno e partiu sozinho, ainda menino, para o Sudeste. O mundo não lhe concedeu tempo para crescer. Enquanto minha avó enfrentava a terra árida e a saudade persistente, ele suportava jornadas que consumiam a vida: trabalhos pesados, mal remunerados, noites longas demais para um corpo tão jovem. Carregou solidões que o tempo não curou. Não estudou. Raramente voltou. E foi desaparecendo aos poucos, como quem se apaga lentamente, mas deixa marcas profundas. Mais de meio século após a partida dele, eu também parti. Mas a minha partida tinha outro sentido. Não fugi da fome, nem da terra, mas parti para viver a experiência desta tese. Cruzei oceanos, conheci lugares que um dia pareceram impossíveis para alguém de onde venho. Nesses caminhos, pude enfim respirar. Tive tempo para pensar. Para existir. Para ser. E, sobretudo, para escrever. E escrevi com a consciência de que cada linha carrega o peso de vidas que jamais puderam escrever a própria.

A **Luiz** e **Maria**, meus pais, devo aquilo que antecede qualquer palavra escrita aqui. Tudo o que este trabalho é começa muito antes dele, começa em vocês. Começa no amor que sustentou dias difíceis, no esforço repetido sem promessa de recompensa, na coragem silenciosa de seguir mesmo quando o mundo oferecia pouco. Vocês, que vieram de um lugar onde os sonhos precisavam ser fortes para sobreviver, alargaram o horizonte para que eu pudesse enxergar mais longe. Cada passo que dei foi sustentado por renúncias que vocês nunca nomearam, mas que sempre estiveram presentes. A vocês devo não apenas a vida, mas a oportunidade de escolher caminhos, permanecer neles e transformá-los em sentido. Em vocês sempre encontrei abrigo nos momentos de dúvida e força nos instantes de cansaço. Mesmo na

distância e no silêncio, nunca me faltaram apoio e compreensão. Tudo o que sou carrega a marca de vocês, e tudo o que ainda posso vir a ser nasce desse amor que me formou. A vocês, minha eterna gratidão e todo o meu amor.

À **Leydiane** e **Meyriane**, minhas irmãs, com quem a vida se divide em afetos, silêncios e cuidados. Nos momentos difíceis, foram abrigo; nos dias de alegria, presença inteira. Em cada palavra de incentivo e em cada compreensão oferecida sem ruído, encontrei forças para continuar sonhando. Este trabalho também nasce do amor que nos une, da cumplicidade que atravessa o tempo e da certeza reconfortante de pertencer. A vocês, minha gratidão mais profunda.

A **Maria Heloísa**, **Melina** e **Mark**, meus sobrinhos. Mesmo à distância, vocês sempre estiveram presentes, acompanhando silenciosamente cada etapa deste percurso. O carinho que nos liga não depende da proximidade, nem do tempo. Que a vida conduza vocês por caminhos leves, com liberdade para sonhar e coragem para ir além. Este trabalho, que hoje ainda não conseguem ler, carrega também o meu amor por vocês, constante e inteiro.

A **Damon Filho**, meu companheiro de caminhada e de sonhos. Ao longo desses doze anos, sua presença generosa me ensinou a crescer, na ciência e na vida. Nos momentos de dúvida, foi sua confiança que me sustentou; nos dias mais exigentes, sua mão esteve ali, constante, lembrando-me de quem sou e do que posso alcançar. Este trabalho carrega muito do seu apoio silencioso, do incentivo diário e da crença que jamais faltou, mesmo quando eu mesma hesitei. Obrigada por sonhar comigo, por caminhar ao meu lado e por tudo o que já construímos, assim como por tudo o que ainda está por vir.

A **Damon Lima** e **Alzeni**, pelo acolhimento que foi abrigo. Em cada gesto de cuidado, em cada preocupação silenciosa e em cada palavra de

apoio, encontrei conforto e força. Sou imensamente grata por terem transformado presença em afeto e apoio em constância.

Ao meu amigo **Marcos**, que a Austrália me deu como um presente raro da vida. Durante o tempo em que vivi lá, ele foi minha família. Nos apoiamos em tudo, dividimos desafios, conquistas, inseguranças, medos e alegrias e, sem perceber, ao longo do caminho, nos tornamos mais que amigos, nos tornamos irmãos de caminhada e de vida. É raro e precioso encontrar alguém com quem podemos ser simplesmente nós mesmos, sem filtros, sem defesas, sem reservas e sem precisar explicar o que sentimos. Obrigada por ter sido abrigo, força e companhia em um dos períodos mais intensos e transformadores da minha vida.

À **Anderson** e **Marcella**, amigos e companheiros de ciência e de vida. Entre ideias compartilhadas, conversas que atravessaram a noite, jogos, risadas e lanches divididos sem pressa, foram se tecendo laços que tornaram a caminhada mais leve, mais humana e mais verdadeira. Obrigada pela presença constante, pela inspiração generosa e por fazerem da amizade um lugar de pertencimento.

Aos amigos que fiz ao longo do doutorado, **Ailton, Alex, Eduardo, Evaldo, Felipe, Fernanda, Gabriel, Gelson, Gleison, Izabelly, Jéssica, Jeyse, Kelvin, Layla, Max, Murilo, Raphaela, Regiane, Roberta, Sérgio, Sofia, e Walber**, meu sincero agradecimento. Cada café compartilhado, cada conversa, cada risada nos momentos de pausa tornou os desafios mais leves e a caminhada mais prazerosa. A companhia de vocês transformou longas horas de estudo e pesquisa em lembranças que levarei para sempre, regadas a aprendizado, apoio e boas doses de amizade.

Meu carinho e agradecimento à **Cinthia**, que entrou na minha vida durante esta tese e se tornou uma amiga querida. Obrigada pelo apoio irrestrito, pelas longas conversas, pelas risadas, pelo cuidado e por transfor-

mar momentos simples em espaços de acolhimento. Enquanto me embelezava por fora, também me ajudava a ficar mais leve por dentro. Sou imensamente grata por todo o carinho e pela amizade.

Por fim, com humildade e gratidão profunda, agradeço a **Deus** e a **Nossa Senhora** pelo amor que me sustenta, pela presença constante nos dias difíceis e pela ternura silenciosa com que conduzem minha vida. Foi nesse amparo invisível, mas sempre sentido, que encontrei força quando fraquejei, esperança quando o caminho pareceu longo e serenidade para seguir adiante, confiando que nenhum passo foi dado em vão.

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

### Abreviaturas

DRS *Diffuse Reflectance Spectroscopy*

EDS *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*

EF Eficiência faradaica

FEG-SEM *Field Emission Gun – Scanning Electron Microscopy*

FID *Flame Ionization Detector*

FWHM *full width at half maximum*

GC *Gas Chromatography*

GDEs *Gas Diffusion Electrodes*

HR-TEM *High-Resolution TEM*

ICSD *Inorganic Crystal Structure Database*

IPCC *Intergovernmental Panel on Climate Change*

MDEL *Microwave Discharge Electrodeless Lamp*

MW *Microwave*

MW–UV–Vis HM *Microwave, Ultraviolet, Visible radiation-assisted Hydrothermal Method*

NDCs *Nationally Determined Contributions*

NOAA *National Oceanic and Atmospheric Administration*

PSE *Pseudo Standard Error*

PTFE Politetrafluoretileno

RHE *Reversible Hydrogen Electrode*

SAED *Selected Area Electron Diffraction*

SHE *Standard Hydrogen Electrode*

TCD *Thermal Conductivity Detector*

TEM *Transmission Electron Microscopy*

UNFCCC *United Nations Framework Convention on Climate Change*

XRD *X-ray diffraction*

## **Símbolos**

\*CO Monóxido de carbono adsorvido

\*COOH Intermediário carboxila adsorvido

\*H Hidrogênio adsorvido

\*OCHO Intermediário formiato adsorvido

C<sub>1</sub> Produtos contendo um átomo de carbono

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Etileno

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> Etano

C<sub>2</sub><sup>+</sup> Espécies multicarbonadas

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH n-Propanol

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH Etanol

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> Íon acetato

CH<sub>3</sub>COOH Ácido acético

CH<sub>3</sub>OH Metanol

CH<sub>4</sub> Metano

CO Monóxido de carbono

CO<sub>2</sub> Dióxido de carbono

CO<sub>2</sub>H<sup>-</sup> Intermediário protonado do CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> Radical aniônico do dióxido de carbono

HCOO<sup>-</sup> Íon formiato

$\text{HCOO}^-$  Formiato

$\text{HCOOH}$  Ácido fórmico

$\text{HO}^\bullet$  Radical hidroxila

$\text{KHCO}_3$  Bicarbonato de potássio

$\text{N}_2\text{O}$  Óxido nitroso

$\text{ZnO}$  Óxido de zinco

## Lista de Tabelas

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 3  | Planejamento experimental e identificação das amostras de ZnO puras e modificadas com $\text{Co}^{2+}$ . . . . .  | 38  |
| 4  | Planejamento experimental e identificação das amostras de ZnO puras e modificadas com $\text{Ag}^+$ e $\text{Cu}^{2+}$ . . . . .  | 41  |
| 5  | Planejamento experimental expandido para ZnO puro e ZnO modificado com $\text{Co}^{2+}$ . . . . .   | 52  |
| 6  | Planejamento experimental expandido $2^4$ para ZnO puro e ZnO modificado com $\text{Ag}^+$ e/ou $\text{Cu}^{2+}$ . . . . .  | 53  |
| 7  | Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld das amostras de ZnO, tamanho de cristalito, microdeformação, tamanho radial e energia de bandgap ( $E_g$ ) das nanoestruturas 3D de ZnO. . . . . | 61  |
| 8  | Parâmetros obtidos a partir da análise de Mott-Schottky das amostras de ZnO. . . . .  | 71  |
| 9  | Dados estruturais ( $a$ e $c$ ) do ZnO obtidos por refinamento de Rietveld. $V$ representa o volume da célula unitária e $\chi^2$ é o quadrado do indicador de qualidade do ajuste. . . . .             | 90  |
| 10 | Parâmetros eletrônicos obtidos para os eletrodos de ZnO puro, modificados e co-modificados, sintetizados por diferentes métodos.  | 103 |

## Lista de Figuras

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Concentração atmosférica de CO <sub>2</sub> nas últimas décadas . . . . .  | 10 |
| 5  | Fluxograma da síntese de nanopartículas de ZnO puro e ZnO modificado com Co <sup>2+</sup> , via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, com ou sem irradiação UV-Vis. . . . .   | 39 |
| 6  | Fluxograma da síntese de nanopartículas de ZnO puras e modificadas com Ag <sup>+</sup> e/ou Cu <sup>+</sup> , via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, com ou sem irradiação UV-Vis. . . . .   | 42 |
| 7  | Procedimento de fabricação de eletrodos usando nanopartículas à base de ZnO modificado com Co <sup>2+</sup> . . . . .  | 48 |
| 8  | Procedimento de fabricação de eletrodos usando nanopartículas de ZnO puro e ZnO modificado com Ag <sup>+</sup> e/ou Cu <sup>2+</sup> . . . . .   | 48 |
| 9  | Configuração e condições experimentais para aplicação de eletrodos usando nanopartículas de ZnO puras e modificadas com Co <sup>2+</sup> . . . . .   | 50 |
| 10 | Configuração e condições experimentais para aplicação de eletrodos usando nanopartículas de ZnO puras e modificadas com Ag <sup>+</sup> e/ou Cu <sup>2+</sup> . . . . .  | 51 |
| 11 | Variação de potência e temperatura no sistema de micro-ondas (a) e espectro de emissão da MDEL quando operado a 600 W (b). . . . .   | 56 |
| 12 | Padrão XRD das amostras de ZnO puro e dopado com Co <sup>2+</sup> , sintetizados na presença ou ausência da MDEL (a), aproximação da região entre 34° e 37° (b) e resultados dos picos de difração refinados individualmente pela técnica de Rietveld (c-f). (c) ZnO, (d) ZnO(Co), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Co)[MDEL]. . . . . | 58 |

|    |  |    |
|----|--|----|
| 13 | Imagens SEM de amostras de ZnO puro e dopado com $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença ou ausência da MDEL (a-d). (a) ZnO, (b) ZnO(Co), (c) ZnO[MDEL], (d) ZnO(Co)[MDEL]. . . . .  | 64 |
| 14 | Imagens de TEM e HR-TEM ( <i>insets</i> ) de amostras de ZnO puro e dopado com $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença ou ausência da MDEL (a-d). (a) ZnO, (b) ZnO(Co), (c) ZnO[MDEL], (d) ZnO(Co)[MDEL]. . . . .  | 64 |
| 15 | Histogramas de distribuição do tamanho de partículas de amostras de ZnO puro e dopado com $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença ou ausência da MDEL (a-d). (a) ZnO, (b) ZnO(Co), (c) ZnO[MDEL], (d) ZnO(Co)[MDEL]. . . . .   | 65 |
| 16 | Espectros de reflectância difusa UV-Vis de amostras de ZnO puro e dopado com $\text{Co}^{2+}$ , sintetizados na presença ou ausência da MDEL. . . . .  | 67 |
| 17 | Energias de <i>bandgap</i> de amostras de ZnO puro e dopado com $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença ou ausência da MDEL. . . . .   | 69 |
| 18 | Gráficos de Mott–Schottky e posições das bandas de condução e valência de amostras de ZnO puro e dopado com $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença ou ausência da MDEL. . . . .   | 71 |
| 19 | Gráfico de Pareto dos efeitos principais e de interação do planejamento fatorial $2^2$ para a resposta de geração de doadores de carga. Barras laranjas indicam efeitos negativos e barras azuis indicam efeitos positivos. A linha vermelha representa o valor de <i>t</i> -crítico para um nível de confiança de 95%. A: $\text{Co}^{2+}$ e B: MDEL. . . . . | 73 |

|    |   |    |
|----|---|----|
| 20 | Eficiência faradaica para a produção de CO em função do potencial aplicado de $-0,6$ , $-0,8$ e $-1,0$ V vs RHE para catalisadores à base de ZnO com ou sem dopagem de $\text{Co}^{2+}$ e com ou sem tratamento MDEL. . . . .   | 75 |
| 21 | Distribuição da eficiência faradaica associada à formação de $\text{H}_2$ e CO em catalisadores à base de ZnO, em função do potencial aplicado de $-0,6$ , $-0,8$ e $-1,0$ V vs RHE. . . . .  | 76 |
| 22 | Gráfico de Pareto dos efeitos principais e de interação do planejamento fatorial $2^3$ para a resposta de eficiência faradaica para CO. Barras laranjas indicam efeitos negativos e barras azuis indicam efeitos positivos. A linha vermelha representa o valor de $t$ -crítico que determina a significância estatística dos efeitos avaliados. A: $\text{Co}^{2+}$ , B: MDEL e C: potencial aplicado. . . . . | 78 |
| 23 | Gráficos de superfície de resposta 3D da eficiência faradaica para CO, obtidos a partir do planejamento fatorial completo $2^3$ , em função do potencial aplicado e da dopagem com $\text{Co}^{2+}$ , para catalisadores de ZnO sintetizados na ausência e na presença da MDEL. . . . .   | 81 |
| 24 | Padrões de difração de raios X de amostras de ZnO puro, modificadas com $\text{Ag}^+$ ou $\text{Cu}^{2+}$ , e co-modificadas com $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ , obtidas por um processo hidrotérmico assistido por radiação de micro-ondas na presença ou ausência de irradiação proveniente de MDEL. . . . .   | 85 |
| 25 | Resultados dos picos de difração de raios X refinados individualmente pela técnica de Rietveld (a-h). (a) ZnO, (b) ZnO(Ag), (c) ZnO(Cu), (d) ZnO(Ag/Cu), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Ag)[MDEL], (g) ZnO(Cu)[MDEL], (h) ZnO(Ag/Cu)[MDEL]. . . . .   | 88 |

|    |  |     |
|----|--|-----|
| 26 | Imagens de SEM de amostras de ZnO puro e modificado com $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência de irradiação da MDEL (a-h). (a) ZnO, (b) ZnO(Ag), (c) ZnO(Cu), (d) ZnO(Ag/Cu), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Ag)[MDEL], (g) ZnO(Cu)[MDEL], (h) ZnO(Ag/Cu)[MDEL]. . . . .                 | 93  |
| 27 | Imagens de TEM e HR-TEM de amostras de ZnO puro e modificado com $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência de irradiação da MDEL (a-h). (a) ZnO, (b) ZnO(Ag), (c) ZnO(Cu), (d) ZnO(Ag/Cu), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Ag)[MDEL], (g) ZnO(Cu)[MDEL], (h) ZnO(Ag/Cu)[MDEL].                | 94  |
| 28 | Histogramas de distribuição do tamanho de partículas de amostras de ZnO puro e modificado com $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência da MDEL (a-h). (a) ZnO, (b) ZnO(Ag), (c) ZnO(Cu), (d) ZnO(Ag/Cu), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Ag)[MDEL], (g) ZnO(Cu)[MDEL], (h) ZnO(Ag/Cu)[MDEL]. | 96  |
| 29 | Espectros de reflectância difusa UV-Vis de amostras de ZnO puro e modificado com $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ ou co-modificados, sintetizadas na presença ou ausência da MDEL. . . . .   | 97  |
| 30 | Energias de band gap de amostras de ZnO puro e modificado com $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência da MDEL. . . . .   | 98  |
| 31 | Gráficos de Mott-Schottky de amostras de ZnO puro e modificado com $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência de MDEL (a-h). (a) ZnO, (b) ZnO(Ag), (c) ZnO(Cu), (d) ZnO(Ag/Cu), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Ag)[MDEL], (g) ZnO(Cu)[MDEL], (h) ZnO(Ag/Cu)[MDEL]. . . . .                    | 100 |

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 32 | Posições das bandas de condução e valência (CB e VB) de amostras de ZnO puro e modificado com Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência de MDEL. . . . .  | 102 |
| 33 | Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> , ordenados em ordem decrescente da magnitude absoluta. A: Ag <sup>+</sup> , B: Cu <sup>2+</sup> e C: MDEL . . . . .  | 104 |
| 34 | Eficiência faradaica para a produção de CO em função da densidade de corrente aplicada para catalisadores à base de ZnO, ZnO(Ag), ZnO(Cu) e ZnO(Ag/Cu). . . . .   | 107 |
| 35 | Eficiência faradaica para a produção de CO em função da densidade de corrente aplicada para catalisadores à base de ZnO tratados por MDEL. . . . .  | 108 |
| 36 | Distribuição dos produtos (H <sub>2</sub> and CO) para catalisadores à base de ZnO em diferentes densidades de corrente. . . . .  | 110 |
| 37 | Gráfico de Pareto dos efeitos principais e de interação do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para a variável resposta analisada. As barras representam a magnitude dos efeitos estimados, sendo efeitos positivos indicados em azul e negativos em laranja. A curva corresponde à contribuição percentual acumulada. A: Ag <sup>+</sup> , B: Cu <sup>2+</sup> , C: MDEL e D: densidade de corrente aplicada. . . . . | 112 |
| 38 | Gráficos de superfície de resposta 3D derivados do planejamento fatorial com base em dados experimentais. . . . .   | 116 |
| 39 | Sistema utilizado na síntese de nanomateriais por MW-UV-Vis HM. . . . .   | 149 |
| 40 | Porcentagem em massa de Co, Zn e O em amostras de ZnO puro e modificado com Co, utilizando EDS, 10 kx e 15 kV no modo BSE acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. . . . .  | 150 |

- 41 Imagens SAED de amostras de ZnO puro e dopado com  $\text{Co}^{2+}$   
(a-d). (a) ZnO, (b) ZnO(Co), (c) ZnO[MDEL], (d) ZnO(Co)[MDEL].151

## *Resumo*

ESTRATÉGIAS INTEGRADAS DE MODIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO PARA APLICAÇÃO NA CONVERSÃO ELETROQUÍMICA DE CO<sub>2</sub> EM CO. As emissões antropogênicas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) representam um dos principais desafios ambientais da atualidade, impulsionando o desenvolvimento de estratégias capazes de integrar o carbono em ciclos químicos sustentáveis. Nesse contexto, a redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> em produtos de maior valor agregado, especialmente monóxido de carbono (CO), surge como uma alternativa promissora. Neste trabalho, foram investigados sistemas de ZnO modificados com Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, bem como co-modificados com Ag<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>, sintetizados por rota hidrotermal assistida por micro-ondas e radiação UV-Vis. A estratégia experimental foi conduzida com suporte de ferramentas quimiométricas, permitindo avaliar de forma estatisticamente robusta os efeitos principais e as interações entre composição química, condições de síntese e parâmetros operacionais. Os materiais foram caracterizados por técnicas estruturais, morfológicas e eletrônicas. A avaliação eletroquímica foi realizada em células sob fluxo contínuo de CO<sub>2</sub>, utilizando eletrodos de difusão gasosa e diferentes potenciais ou densidades de corrente. Os produtos formados foram quantificados por análise cromatográfica, permitindo determinar as eficiências faradaicas. No sistema ZnO dopado com Co<sup>2+</sup>, observou-se que a dopagem promoveu alterações significativas na estrutura eletrônica, incluindo redução da densidade de portadores de carga e introdução de estados defeituosos profundos. Essas modificações prejudicaram o transporte eletrônico em baixos sobrepotenciais, resultando em menor seletividade para CO. Embora a síntese assistida por radiação UV-Vis tenha modulado a natureza desses defeitos, favorecendo a migração de carga em potenciais mais

negativos, o ZnO puro sintetizado sem radiação UV-Vis, apresentou o melhor desempenho, alcançando eficiências faradaicas próximas a 97% para CO em potenciais mais negativos, como  $-1,0$  V vs. RHE. Nos sistemas modificados com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ , verificou-se que a presença de  $\text{Ag}^+$  foi particularmente eficaz em melhorar o desempenho eletrocatalítico do ZnO. Os catalisadores ZnO(Ag) alcançaram eficiências faradaicas superiores a 80% para CO mesmo em altas densidades de corrente (até  $-100$  mA  $\text{cm}^{-2}$ ), resultado atribuído à melhoria no transporte de carga, ao aumento da adsorção de  $\text{CO}_2$  e à maior estabilização de intermediários reacionais. Em contraste, os materiais contendo  $\text{Cu}^{2+}$  apresentaram menor seletividade para CO, embora tenham favorecido a formação de produtos minoritários, sugerindo alterações nas rotas reacionais e possível favorecimento de caminhos competitivos. Os sistemas  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$  apresentaram comportamento intermediário, indicando que o efeito sinérgico entre os metais depende criticamente da proporção e da distribuição superficial das espécies. De forma geral, os resultados demonstram que o desempenho eletrocatalítico do ZnO é governado por uma interação complexa entre dopagem metálica, método de síntese e condições operacionais.

**Palavras-chave:** redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ ; óxido de zinco; dopagem metálica; síntese fotoassistida; quimiometria.

## *Abstract*

INTEGRATED STRATEGIES FOR THE MODIFICATION OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES APPLIED TO THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CO<sub>2</sub> TO CO. Anthropogenic carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions represent one of the major environmental challenges of the present time, driving the development of strategies aimed at integrating carbon into sustainable chemical cycles. In this context, the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> into value-added products, particularly carbon monoxide (CO), has emerged as a promising alternative. In this work, ZnO-based systems modified with Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, and Cu<sup>2+</sup>, as well as Ag<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> co-modified materials, were investigated. The catalysts were synthesized through a hydrothermal route assisted by microwave heating and UV-Vis radiation. The experimental strategy was supported by chemometric tools, enabling a statistically robust evaluation of the main effects and interactions among chemical composition, synthesis conditions, and operational parameters. The materials were characterized using structural, morphological, and electronic techniques. Electrochemical performance was evaluated in cells operating under continuous CO<sub>2</sub> flow, employing gas diffusion electrodes and different applied potentials or current densities. Reaction products were quantified by chromatographic analysis, allowing the determination of Faradaic efficiencies. For the Co<sup>2+</sup>-doped ZnO system, cobalt incorporation induced significant changes in the electronic structure, including a reduction in charge carrier density and the introduction of deep defect states. These modifications hindered electronic transport at low overpotentials, resulting in lower selectivity toward CO. Although synthesis assisted by UV-Vis radiation modulated the nature of these defects and favored charge migration at more negative potentials, pristine ZnO

synthesized without UV-Vis irradiation exhibited the best performance, reaching Faradaic efficiencies close to 97% for CO at more negative potentials, such as  $-1.0$  V vs. RHE. In systems modified with  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ , the presence of  $\text{Ag}^+$  proved particularly effective in improving the electrocatalytic performance of ZnO. ZnO(Ag) catalysts achieved Faradaic efficiencies above 80% for CO even at high current densities (up to  $-100$  mA  $\text{cm}^{-2}$ ). This behavior is attributed to improved charge transport, enhanced  $\text{CO}_2$  adsorption, and greater stabilization of reaction intermediates. In contrast, Cu-containing materials exhibited lower selectivity toward CO, although they promoted the formation of minor products, suggesting modifications in reaction pathways and the possible promotion of competing routes. The  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$  systems showed intermediate behavior, indicating that the synergistic effect between the metals strongly depends on their relative proportion and surface distribution. Overall, the results demonstrate that the electrocatalytic performance of ZnO is governed by a complex interplay between metal incorporation, synthesis method, and operational conditions.

**Keywords:**  $\text{CO}_2$  electroreduction; zinc oxide; metal doping; photo-assisted synthesis; chemometrics.

## *Estrutura do documento*

Este trabalho está estruturado em três partes, distribuídas ao longo de seis capítulos:

*Parte I – Introdução e Objetivos*, compreendendo os Capítulos 1 e 2. O Capítulo 1 apresenta o contexto geral da pesquisa, destacando a relevância científica e tecnológica da conversão eletroquímica de CO<sub>2</sub>, bem como a motivação e a justificativa do estudo. O Capítulo 2 é dedicado à apresentação dos objetivos gerais e específicos da tese, delimitando o escopo do trabalho e orientando o desenvolvimento das etapas experimental e analítica.

*Parte II – Revisão Bibliográfica e Metodologia*, correspondente aos Capítulos 3 e 4. O Capítulo 3 reúne a revisão bibliográfica necessária à compreensão dos conceitos fundamentais relacionados à reação de redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>, aos princípios de eletrocatalise e às propriedades de catalisadores metálicos e semicondutores. Nesta parte, é dada ênfase ao óxido de zinco e às estratégias de modificação estrutural e eletrônica empregadas para direcionar a seletividade à formação de CO. O Capítulo 4 descreve os materiais e métodos empregados neste trabalho, incluindo a síntese e modificação das nanopartículas de ZnO, as técnicas de caracterização físico-química e eletroquímica, bem como os procedimentos experimentais utilizados na avaliação do desempenho catalítico.

*Parte III – Resultados, Discussão e Conclusões*, abrangendo os Capítulos 5 e 6. O Capítulo 5 reúne e discute de forma integrada os principais resultados obtidos. São analisados os efeitos das diferentes estratégias de modificação das nanopartículas de ZnO sobre a atividade eletrocatalítica, a seletividade e a eficiência faradaica para a conversão de CO<sub>2</sub> em CO, estabelecendo correlações entre estrutura, propriedades de superfície

e desempenho eletroquímico. Por fim, o Capítulo 6 apresenta as conclusões gerais do estudo, destacando as principais contribuições científicas da tese, bem como perspectivas e sugestões para trabalhos futuros. As referências bibliográficas utilizadas ao longo do trabalho, assim como os apêndices, são apresentados ao final do documento.

# Sumário

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Objetivos</b>  | <b>7</b>  |
| <b>3</b> | <b>Revisão bibliográfica</b>  | <b>8</b>  |
| 3.1      | O ciclo do carbono: um sistema global em desequilíbrio . . . . .  | 8         |
| 3.2      | Da política climática à economia do CO <sub>2</sub> . . . . .   | 11        |
| 3.3      | Aspectos fundamentais da redução eletroquímica de CO <sub>2</sub> . . . . .                                 | 13        |
| 3.3.1    | Eletrocatalisadores metálicos para a redução de CO <sub>2</sub> . . . . .                                   | 18        |
| 3.3.2    | Eletrocatalisadores à base de Zn para a redução de CO <sub>2</sub> . . . . .                                | 24        |
| 3.3.3    | Rota hidrotermal assistida por micro-ondas e UV-Vis para catalisadores de ZnO . . . . .                     | 31        |
| <b>4</b> | <b>Metodologia</b>  | <b>36</b> |
| 4.1      | Procedimento de síntese . . . . .   | 36        |
| 4.1.1    | Sistema ZnO modificado com Co <sup>2+</sup> . . . . .   | 37        |
| 4.1.2    | Sistema ZnO modificado com Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Ag <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup> . . . . . | 39        |
| 4.2      | Caracterização dos materiais . . . . .  | 43        |
| 4.3      | Avaliação eletroquímica das nanoestruturas de ZnO . . . . .   | 46        |
| 4.3.1    | Preparação dos eletrodos . . . . .  | 46        |
| 4.3.2    | Configuração da célula e condições experimentais . . . . .  | 48        |
| 4.3.3    | Expansão do planejamento experimental para ensaios eletroquímicos . . . . .                                 | 52        |
| 4.3.4    | Análise dos produtos e cálculo da eficiência faradaica . . . . .  | 54        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>5</b> | <b>Resultados e discussão</b>  | <b>56</b>  |
| 5.1      | Influência da dopagem com $\text{Co}^{2+}$ e da irradiação MDEL nas propriedades do ZnO e sua aplicação na redução eletroquímica de $\text{CO}_2$ . . . . .  | 56         |
| 5.1.1    | Propriedades físico-químicas dos materiais . . . . .   | 56         |
| 5.1.2    | Ensaios catalíticos: aplicação na redução eletroquímica de $\text{CO}_2$ . . . . .   | 74         |
| 5.2      | Influência da modificação com $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ e da irradiação MDEL nas propriedades do ZnO e sua aplicação na redução eletroquímica de $\text{CO}_2$ . . . . . | 83         |
| 5.2.1    | Propriedades físico-químicas dos materiais . . . . .   | 83         |
| 5.2.2    | Ensaios catalíticos: aplicação na redução eletroquímica de $\text{CO}_2$ . . . . .   | 106        |
| <b>6</b> | <b>Conclusões</b>  | <b>119</b> |
| 6.1      | Conclusões-chave parciais . . . . .  | 119        |
| 6.2      | Conclusões gerais . . . . .  | 122        |
|          | <b>Referências</b>   | <b>124</b> |
|          | <b>A Apêndice</b>  | <b>149</b> |
| A.1      | Primeiro apêndice . . . . .  | 149        |

# 1 Introdução

Desde a Revolução Industrial, os combustíveis fósseis consolidaram-se como a principal base energética responsável pelo desenvolvimento tecnológico e socioeconômico moderno. Ainda hoje, a queima de carvão, petróleo e gás natural responde por cerca de 80% da demanda energética global, sustentando atividades essenciais da vida contemporânea.<sup>1,2</sup> Essa dependência, contudo, estabelece um dilema central: os benefícios energéticos associados ao uso desses recursos são acompanhados por impactos ambientais significativos, cumulativos e de longo alcance.

Entre esses impactos, destaca-se a emissão massiva de gases de efeito estufa, sobretudo o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), amplamente reconhecido como o principal contribuinte antropogênico para o aquecimento global. Ao absorver a radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre e reemitir-la em múltiplas direções, inclusive de volta para a própria superfície, o  $\text{CO}_2$  promove a retenção de calor na atmosfera e contribui para a elevação da temperatura média do planeta. Embora esse mecanismo seja essencial para a manutenção das condições térmicas da Terra, o aumento antrópico da concentração desses gases compromete a dissipação de calor para o espaço, intensificando o efeito estufa e promovendo um desequilíbrio térmico global. As consequências desse desequilíbrio manifestam-se no aumento do nível do mar, na intensificação de eventos climáticos extremos e na degradação progressiva de ecossistemas, com impactos diretos sobre a qualidade de vida humana.<sup>3</sup>

Como consequência do consumo contínuo de combustíveis fósseis, as concentrações atmosféricas de  $\text{CO}_2$  atingiram cerca de 422 ppm em 2024, representando um aumento de aproximadamente 0,8% em relação ao ano anterior.<sup>4</sup> Mantidas as atuais taxas de emissão, projeta-se que esses níveis

possam alcançar aproximadamente 800 ppm até 2100, cenário associado a um aquecimento médio global da ordem de 4 °C.<sup>5</sup> Diante desse panorama, torna-se imperativo reduzir a dependência de combustíveis fósseis, intensificar a adoção de fontes renováveis, como energia solar, eólica e hidrelétrica, e, de forma complementar, desenvolver estratégias para o reaproveitamento do CO<sub>2</sub> residual gerado pelas atividades humanas. Esses objetivos convergem com os princípios da economia circular, amplamente discutidos no Acordo de Paris de 2015<sup>6</sup> e reconhecidos por pesquisadores, formuladores de políticas públicas e setores industriais como pilares centrais para a transição energética e a mitigação das mudanças climáticas.

No cerne desse paradigma encontra-se o conceito de um ciclo fechado de carbono, no qual processos de captura, conversão e utilização do CO<sub>2</sub> são integrados de maneira sustentável. Nesse contexto, diversas tecnologias têm sido propostas para viabilizar a conversão do CO<sub>2</sub>, entre as quais se destaca a redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>. Essa abordagem tem atraído crescente atenção da comunidade científica por permitir o acoplamento direto com fontes renováveis de eletricidade, oferecer elevada flexibilidade operacional e possibilitar a conversão do CO<sub>2</sub> em uma ampla gama de moléculas de interesse químico e energético.<sup>7</sup>

Apesar dos avanços científicos significativos alcançados nas últimas décadas, a implementação da redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> em escala industrial ainda enfrenta desafios relevantes. As emissões antropogênicas globais superam amplamente a capacidade de conversão das tecnologias eletroquímicas atualmente disponíveis, que permanecem, em sua maioria, restritas a escalas laboratoriais ou piloto.<sup>8</sup> Soma-se a isso o caráter intrinsecamente intensivo em energia desse processo,<sup>9</sup> que demanda elevado aporte elétrico para viabilizar reações termodinamicamente desfavoráveis e superar limitações cinéticas associadas à transferência de múltiplos elétrons e à esta-

bilização de intermediários reacionais.

Nesse cenário, o potencial benefício ambiental da redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  está diretamente condicionado à matriz energética que sustenta o processo. Quando integrada a fontes renováveis de baixa intensidade de carbono, como energia solar ou eólica,<sup>10</sup> essa tecnologia pode atuar simultaneamente como uma rota de armazenamento de eletricidade na forma de energia química e como uma estratégia de valorização do carbono. Em contrapartida, quando alimentada por eletricidade de origem fóssil, seu impacto líquido na mitigação das emissões torna-se significativamente limitado. Dessa forma, a redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  deve ser compreendida não como uma solução isolada, mas como uma tecnologia complementar, inserida em um conjunto mais amplo de estratégias voltadas à gestão do carbono e à transição para sistemas energéticos sustentáveis.<sup>11</sup>

A trajetória da redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  é marcada por ciclos de interesse científico que refletem, em grande medida, as transformações do cenário energético global. Embora a ideia de converter  $\text{CO}_2$  em outros produtos químicos por meios eletricamente impulsionados remonte ao início do século XX,<sup>12</sup> foi apenas na década de 1980 que o campo ganhou contornos sólidos, impulsionado pelos trabalhos pioneiros de Hori e colaboradores.<sup>13-15</sup> Esses estudos sistemáticos com metais revelaram, pela primeira vez, padrões claros de seletividade e demonstraram que a superfície catalítica não apenas orienta os caminhos reacionais, mas também determina a natureza dos produtos formados, estabelecendo o princípio, hoje amplamente aceito, de que a identidade do metal governa a identidade do produto.

Com base nessa classificação, os catalisadores metálicos passaram a ser organizados segundo o produto majoritário: (i) pós-metais, como Sn, In e Pb, altamente seletivos para formiato ( $\text{HCOO}^-$ ); (ii) metais nobres e semicondutores, como Au, Ag e Zn, que favorecem a formação de monóxido

de carbono (CO); (iii) Cu, o único metal capaz de gerar uma ampla distribuição de produtos reduzidos, incluindo espécies multicarbonadas ( $C_2^+$ ); e (iv) metais como Pt, Ni, Co e Fe, que apresentam baixa atividade para a redução eletroquímica de  $CO_2$  e promovem predominantemente a reação de desprendimento de hidrogênio.<sup>13-16</sup> Além da composição, fatores como morfologia superficial, facetas cristalinas expostas e carga catalítica influenciam de maneira decisiva a atividade e a seletividade, ampliando o espaço experimental e contribuindo para a diversidade de desempenhos relatados na literatura.<sup>17</sup>

O cenário se altera de forma significativa no início do século XXI, quando a intensificação das discussões sobre aquecimento global e transição energética reposiciona o  $CO_2$  como um recurso químico estratégico. A partir desse momento, o campo passa a se desenvolver sob uma perspectiva mais ampla e interdisciplinar, integrando catálise, ciência de materiais, química teórica e engenharia eletroquímica. Nesse novo paradigma, o desenvolvimento de catalisadores avançados emerge como eixo central, com esforços voltados ao controle racional da composição, morfologia e estrutura eletrônica, visando modular de forma precisa a atividade e a seletividade catalítica. Em paralelo, arquiteturas avançadas de reatores e a engenharia de eletrólitos passam a ser reconhecidas como componentes determinantes, influenciando o transporte de espécies, a disponibilidade de prótons, o pH interfacial e a estabilização de intermediários reacionais.<sup>18</sup> Como consequência dessa convergência, o ritmo de progresso no campo intensifica-se significativamente, com o uso de modelagens computacionais avançadas para elucidar intermediários e caminhos reacionais antes inacessíveis.<sup>19-25</sup>

Nesse contexto, surge uma frente de investigação que conecta ciência de materiais e análise multivariada: a aplicação de métodos quimiométricos para compreender, modelar e otimizar sistemas catalíticos complexos. A quimiometria vem se consolidando como ferramenta estratégica para inter-

pretar sistemas fortemente interdependentes, permitindo identificar variáveis de maior impacto, reduzir o espaço experimental e acelerar o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes.<sup>26,27</sup> O avanço contínuo do campo dependerá dessa integração entre o domínio de interfaces, arquiteturas e microambientes catalíticos e a exploração sistemática por meio de modelos multivariados e técnicas avançadas de caracterização, visando à consolidação da redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> como uma tecnologia madura, escalável e capaz de contribuir de forma mensurável para a mitigação das emissões de CO<sub>2</sub> e para a geração de moléculas de alto valor agregado.

À luz desse panorama, este trabalho propõe a investigação de catalisadores à base de óxido de zinco (ZnO) modificados com Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> como uma estratégia de engenharia catalítica. O ZnO destaca-se como uma plataforma semicondutora versátil e estável, cuja elevada densidade de defeitos, sensibilidade à modificação estrutural por incorporação metálica e afinidade intrínseca pela formação de CO permitem o ajuste fino da interação com intermediários reacionais e da seletividade eletrocatalítica.<sup>28</sup> Do ponto de vista eletrônico, o caráter semicondutor tipo-*n* do ZnO, associado à elevada densidade de doadores, favorece a transferência de elétrons para intermediários da redução de CO<sub>2</sub>, em especial o \*COOH, estabilizando a rota de dois elétrons para a formação de CO. Esse comportamento contribui para suprimir a competição com a reação de desprendimento de hidrogênio, tornando o ZnO intrinsecamente seletivo para CO sob condições apropriadas. Em consonância com os estudos clássicos de Hori, a escolha de Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup> fundamenta-se em seus efeitos contrastantes sobre a adsorção de \*CO e \*H, a estabilização do intermediário \*COOH e a competição com a reação de desprendimento de hidrogênio, criando um espaço químico favorável à exploração de sinergias entre sítios metálicos e a matriz óxida.<sup>29</sup> Nesse sentido, a inserção de íons metálicos na rede cristalina é tratada não como uma sim-

ples modificação composicional, mas como uma ferramenta de engenharia de superfície e de microambientes catalíticos.

Além da natureza e do teor das espécies metálicas incorporadas, a rota de síntese emerge como um fator igualmente determinante na definição das propriedades finais do catalisador, uma vez que governa parâmetros críticos como morfologia, tamanho de partícula, densidade de defeitos, estados de superfície e grau de incorporação das espécies modificadoras na matriz cristalina. Nesse contexto, destaca-se uma rota desenvolvida e aprimorada pelo nosso grupo de pesquisa,<sup>30,31</sup> baseada em sínteses hidrotérmicas assistidas por radiação micro-ondas e UV-Vis, que possibilita aquecimento rápido e homogêneo, maior controle cinético dos processos de nucleação e crescimento cristalino e a modulação da geração de defeitos e estados eletrônicos superficiais.

Ao longo deste trabalho, essa abordagem sintética é explorada de forma sistemática em conjunto com a modificação por incorporação de íons metálicos, como uma estratégia integrada de engenharia de materiais para o ajuste fino das propriedades e do desempenho de catalisadores de ZnO aplicados à redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>. Para lidar com a complexidade inerente a esses sistemas multivariados, este estudo adota abordagens quimiométricas como eixo metodológico, permitindo identificar variáveis-chave, estabelecer correlações robustas e orientar, de forma racional, o desenvolvimento de catalisadores de ZnO modificados com desempenho otimizado.

## 2 Objetivos

O objetivo geral desta pesquisa é investigar, de forma sistemática e integrada, como a modificação do ZnO com  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  aliada à rota de síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas e UV-Vis, modula as propriedades estruturais, eletrônicas e de superfície desses catalisadores. Busca-se, ainda, elucidar de que maneira tais modificações se refletem na atividade, seletividade e estabilidade eletrocatalítica na reação de redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ . A partir desse enfoque, estabelecem-se os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar catalisadores de ZnO modificados com  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por rotas hidrotérmicas assistidas por radiação micro-ondas e UV-Vis, visando o controle da morfologia, da estrutura cristalina e da densidade de defeitos;
- Avaliar os efeitos da natureza dos metais incorporados e da rota sintética sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e de superfície do ZnO;
- Investigar o desempenho catalítico dos materiais na redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ , considerando métricas de atividade, seletividade e competição com a reação de desprendimento de hidrogênio;
- Correlacionar propriedades físico-químicas e desempenho eletrocatalítico, explorando efeitos sinérgicos entre espécies modificadoras e a matriz de ZnO;
- Aplicar ferramentas quimiométricas e de análise multivariada para identificar variáveis determinantes e orientar a otimização dos catalisadores para a redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ .

## 3 Revisão bibliográfica

### 3.1 O ciclo do carbono: um sistema global em desequilíbrio

O carbono é um elemento central para a manutenção da vida no planeta e integra o conjunto dos seis elementos essenciais (C, H, O, N, S, P) que sustentam os principais ciclos biogeoquímicos terrestres.<sup>32,33</sup> Sua relevância decorre tanto da função estrutural em biomoléculas fundamentais quanto do papel energético desempenhado em processos metabólicos e geoquímicos. De maneira análoga, as civilizações humanas, incluindo suas economias, infraestruturas, habitações e sistemas de transporte, foram historicamente construídas com base nesse elemento, tornando o carbono indispensável ao desenvolvimento da sociedade moderna. Nesse sistema, o CO<sub>2</sub> assume papel central, por constituir a principal forma de circulação do carbono entre os compartimentos naturais da Terra.

Presente naturalmente na atmosfera devido a processos como atividade vulcânica, incêndios florestais naturais e respiração biológica, o CO<sub>2</sub> constitui um pilar do ciclo natural do carbono, atuando como insumo primário da fotossíntese e mediando transformações geológicas e biológicas.<sup>34</sup> Em condições naturais, sua concentração atmosférica é regulada por processos geológicos e, sobretudo, pela ação de organismos fotossintéticos. Durante a maior parte da história geológica da Terra, esse ciclo operou em um estado de equilíbrio dinâmico, com fluxos balanceados entre atmosfera, biosfera, hidrosfera e geosfera, contribuindo para a estabilidade climática global. Tal estabilidade depende, em grande medida, do efeito estufa natural, um mecanismo pelo qual gases atmosféricos como CO<sub>2</sub>, metano (CH<sub>4</sub>) e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) absorvem e reemitem parte da radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre após a incidência da radiação solar, preservando temperaturas adequadas ao funcionamento dos ecossistemas.<sup>3</sup>

Entretanto, esse equilíbrio do ciclo do carbono passou a ser progressivamente rompido a partir da Revolução Industrial, em decorrência da intensificação das atividades antrópicas, especialmente a queima de combustíveis fósseis e a mudança no uso da terra. Como consequência, as concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> elevaram-se de valores pré-industriais próximos de 280 ppm para níveis superiores a 420 ppm nas últimas décadas.<sup>35</sup> Dados recentes da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) indicam que, em 2024, a concentração média global de CO<sub>2</sub> atingiu cerca de 422 ppm, com uma taxa média de crescimento de 1,94 ppm por ano entre 1979 e 2024. Como ilustrado na Figura 1, esse aumento não tem ocorrido de forma linear: enquanto nas décadas de 1980 e 1990 as taxas anuais médias situavam-se em torno de 1,5-1,6 ppm, na última década esse valor se elevou para aproximadamente 2,6 ppm por ano. De forma particularmente expressiva, o incremento observado entre janeiro de 2024 e janeiro de 2025 alcançou 3,72 ppm, configurando o maior aumento anual já registrado, cerca de 27% superior ao recorde anterior observado em 2015.<sup>36</sup>

Esse cenário evidencia uma alteração estrutural nas trocas de carbono entre os principais reservatórios do sistema terrestre, resultante da industrialização acelerada, do uso intensivo de combustíveis fósseis e da conversão de ecossistemas naturais. Assim, a centralidade do carbono que sustenta a vida e viabiliza o desenvolvimento humano também o posiciona, de forma paradoxal, no núcleo de um dos desafios mais críticos da contemporaneidade: as mudanças climáticas globais. Esse reconhecimento tem impulsionado, nas últimas décadas, a formulação de acordos internacionais, metas climáticas e estratégias tecnológicas voltadas à mitigação das emissões e à gestão sustentável do carbono, estabelecendo o pano de fundo para a busca por soluções capazes de restaurar o equilíbrio do ciclo global do carbono.

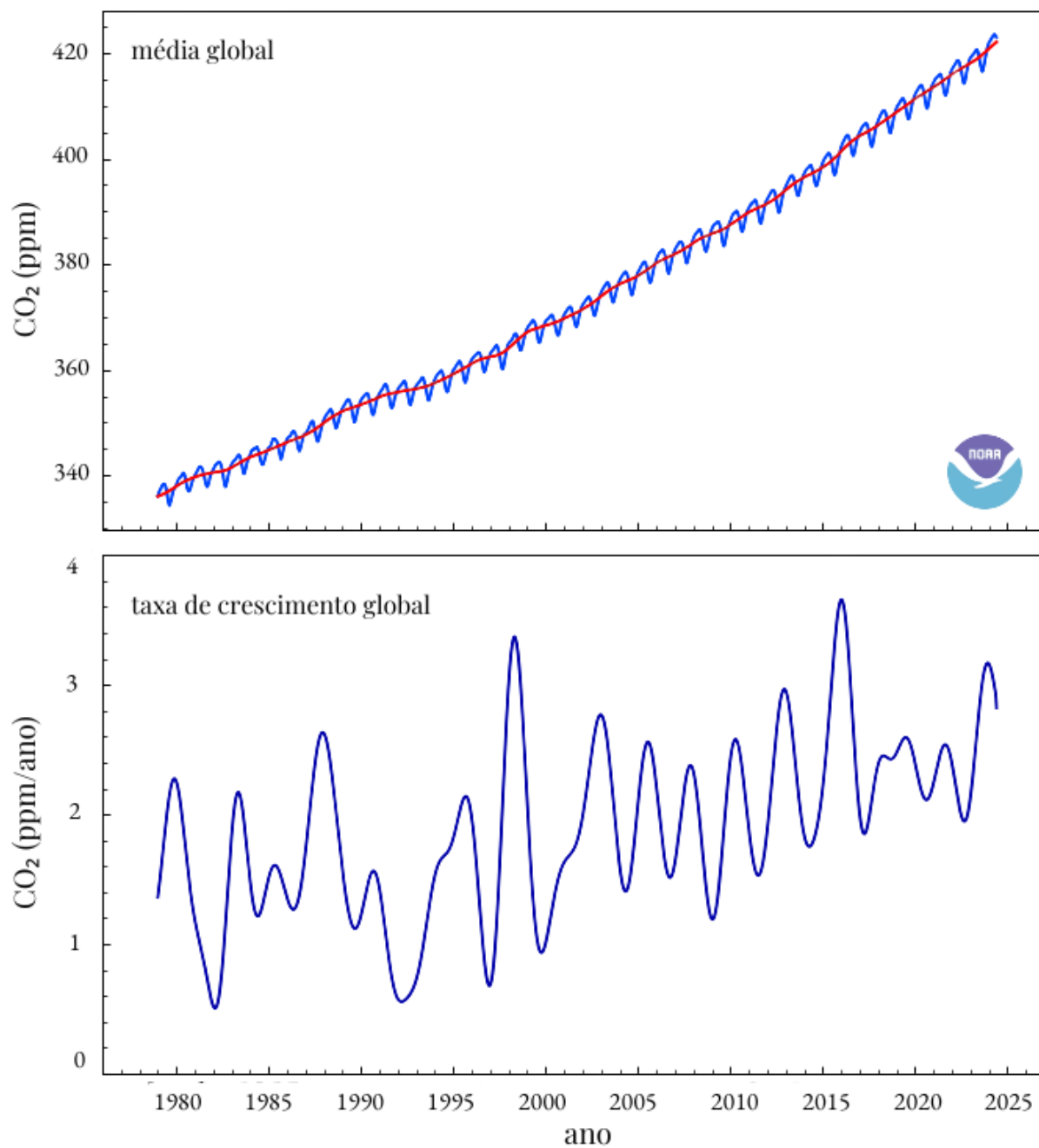


Figura 1: Média mensal da concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> ao longo das últimas cinco décadas e taxa média global de crescimento dessa concentração. Fonte: adaptado de Lan, Tans e Thoning (2026).<sup>36</sup>

### 3.2 Da política climática à economia do CO<sub>2</sub>

O reconhecimento científico inequívoco do desequilíbrio do ciclo global do carbono e de seus impactos climáticos associados levou governos, instituições multilaterais e a sociedade civil a intensificarem esforços para mitigar as emissões de gases de efeito estufa, em particular do CO<sub>2</sub>. Desde o final do século XX, essas iniciativas têm se materializado por meio da formulação de acordos internacionais e agendas globais voltadas à limitação do aquecimento global e à transição para sistemas energéticos e industriais de baixo carbono. Um dos primeiros marcos nesse sentido foi o Protocolo de Kyoto, adotado em 1997 no âmbito da *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC). O acordo estabeleceu, pela primeira vez, metas juridicamente vinculantes de redução de emissões para países industrializados, consolidando a noção de que a mitigação das mudanças climáticas exige coordenação internacional e instrumentos econômicos específicos. Embora limitado em escopo e alcance, o Protocolo de Kyoto representou um passo fundamental na institucionalização da governança climática global.

Em continuidade a essa agenda, o Acordo de Paris, firmado em 2015 por 195 países sob a coordenação da UNFCCC, redefiniu o arcabouço da ação climática internacional. Seu objetivo central é limitar o aumento da temperatura média global a valores abaixo de 2 °C, com esforços adicionais para restringi-lo a 1,5 °C em relação aos níveis pré-industriais. O acordo fundamenta-se em ciclos periódicos de revisão das *Nationally Determined Contributions* (NDCs) e reconhece explicitamente a necessidade de alcançar a neutralidade líquida de carbono até meados do século XXI, o que implica estratégias de descarbonização profunda, transição energética e o fortalecimento de tecnologias de captura, utilização e remoção de CO<sub>2</sub>.<sup>37</sup>

De forma complementar, o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) destaca que a estabilização da temperatura global exige não

apenas a redução acelerada das emissões, mas também a rápida expansão de tecnologias capazes de compensar emissões residuais em setores de difícil descarbonização, como a indústria pesada, o transporte de longa distância e a produção de insumos químicos.<sup>38</sup> No mesmo ano da adoção do Acordo de Paris, as Nações Unidas lançaram a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável,<sup>39</sup> estruturada em 17 objetivos de desenvolvimento sustentável, que integram dimensões econômicas, sociais e ambientais do desenvolvimento. Em particular, os objetivos 7 (energia acessível e limpa), 9 (indústria, inovação e infraestrutura), 12 (consumo e produção responsáveis) e 13 (ação contra a mudança global do clima) estabelecem uma base conceitual direta para o desenvolvimento de tecnologias de baixo carbono e para a reconfiguração sustentável dos sistemas energéticos e industriais, reforçando o papel da inovação tecnológica e da gestão responsável do carbono como pilares do desenvolvimento futuro.

Apesar dos avanços associados à expansão das energias renováveis e à implementação de políticas de mitigação, o ritmo atual das transformações permanece insuficiente para o cumprimento das metas climáticas globais. Esse descompasso evidencia a necessidade de intervenções mais ambiciosas e de transformações estruturais profundas nos sistemas energético e industrial, especialmente no que se refere à elevada dependência de combustíveis fósseis e às rotas convencionais de produção de energia e insumos químicos. Nesse contexto, torna-se essencial reavaliar as rotas de produção de energia e insumos químicos com o objetivo de avançar para uma economia de baixo carbono. A integração entre captura, utilização e reciclagem de carbono destaca-se como uma abordagem estratégica, pois permite tanto o armazenamento de energia renovável quanto a conversão do CO<sub>2</sub> em produtos de maior valor agregado.<sup>40</sup>

Entre as diferentes rotas tecnológicas investigadas, incluindo pro-

cessos biológicos, termoquímicos e fotoquímicos, a redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  tem emergido como uma alternativa particularmente promissora por permitir a conversão direta do carbono em produtos químicos utilizando eletricidade de origem renovável, sob condições relativamente brandas de operação.<sup>10,29,41</sup> Neste sentido, o uso do  $\text{CO}_2$  como matéria-prima certamente se tornará muito mais difundido no futuro, gerando um novo tipo de cadeia produtiva denominada “Economia do  $\text{CO}_2$ ”, conforme descrito por Koytsoumpa e colaboradores.<sup>42</sup> De forma promissora, essa rota tecnológica pode assumir um papel central no enfrentamento das mudanças climáticas, ao favorecer a reconfiguração do paradigma energético e impulsionar a transição para uma sociedade mais sustentável nas próximas décadas. Ainda assim, um dos principais desafios atuais consiste em aprimorar os aspectos técnicos e econômicos desse processo para que ele alcance aplicação em larga escala e gere impacto significativo na redução de emissões globais.

### **3.3 Aspectos fundamentais da redução eletroquímica de $\text{CO}_2$**

A conversão do  $\text{CO}_2$  em commodities químicas de alto valor agregado, frequentemente associada ao conceito de fotossíntese artificial, figura entre os desafios científicos mais relevantes da química moderna, ao integrar simultaneamente demandas energéticas e ambientais. Embora o interesse contemporâneo nesse tema esteja fortemente relacionado às mudanças climáticas e à necessidade de rotas sustentáveis para a utilização do carbono, os primeiros registros da redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  remontam ao início do século XX, com os trabalhos pioneiros de Coehn e Fischer.<sup>12,43</sup> Desde então, a redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  tem sido objeto de intensa investigação, impulsionada pelo avanço da eletrocatalise, da ciência de materiais e da compreensão dos fenômenos interfaciais envolvidos.

O  $\text{CO}_2$  é uma molécula triatômica linear, caracterizada por duas

ligações duplas C=O, cuja elevada energia de dissociação (D), da ordem de  $\approx 745 \text{ kJ mol}^{-1}$ , é significativamente superior às energias típicas de ligações C-H ( $D \approx 413 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ou C-C ( $D \approx 347 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Essa característica confere ao  $\text{CO}_2$  elevada estabilidade termodinâmica e cinética, qualificando-o como a principal forma oxidada do carbono no ciclo global.<sup>44,45</sup> Do ponto de vista termodinâmico, sua redução é intrinsecamente desfavorável, uma vez que envolve a conversão do carbono a partir de seu estado de oxidação máximo (+IV) para espécies progressivamente mais reduzidas. Consequentemente, a clivagem ou o enfraquecimento das ligações C=O, etapa essencial para a formação de produtos mais reduzidos, demanda um aporte energético substancial, configurando um dos principais gargalos da redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ .<sup>46</sup>

Apesar de ser globalmente apolar, o  $\text{CO}_2$  apresenta ligações polares em função da diferença de eletronegatividade entre o carbono e os átomos de oxigênio, resultando em uma distribuição assimétrica de cargas, frequentemente representada como  $\text{O}^{\delta-}-\text{C}^{2\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ . Essa polarização eletrônica define sítios preferenciais de reatividade, tornando o átomo de carbono suscetível a ataques nucleofílicos e os átomos de oxigênio aptos a interações eletrofílicas, característica fundamental para a ativação do  $\text{CO}_2$  em interfaces catalíticas.<sup>47,48</sup> Sob condições adequadas, o  $\text{CO}_2$  pode ser convertido em uma ampla gama de produtos, incluindo álcoois, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos, além de CO e formaldeído. A Tabela 1 reúne as semirreações eletroquímicas e os potenciais de redução padrão associados aos principais produtos da redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ , considerando meios ácido e alcalino.<sup>49</sup>

Como pode ser observado na Tabela 1, a formação dos diferentes produtos envolve múltiplas transferências de elétrons e prótons, exigindo uma sequência de etapas elementares. A rota mecanística adotada depende

fortemente do catalisador empregado e do número de elétrons e prótons envolvidos ao longo do processo. Para alguns catalisadores, múltiplos produtos de reação também são possíveis (por exemplo, tanto CO quanto  $\text{HCOO}^-$  são possíveis em Ag).<sup>50</sup> É então desafiador regular diretamente a seletividade do produto para espécies formadas em potenciais termodinâmicos semelhantes. Muitas abordagens em pesquisa têm buscado superar esse desafio por meio do projeto racional de eletrocatalisadores, nos quais a atividade de redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  pode ser promovida por diferentes vias reacionais viáveis, direcionando-a aos produtos desejados. Contudo, a elucidação de mecanismos reacionais exatos permanece desafiadora, uma vez que múltiplas vias podem coexistir sob condições eletroquímicas semelhantes. Adicionalmente, quando a redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  é realizada em solução aquosa, a reação de desprendimento de hidrogênio pode ocorrer como uma reação competitiva, afetando a seletividade do processo.

Em uma descrição clássica da redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ , a molécula adsorvida na superfície do catalisador sofre inicialmente redução no cátodo, formando a espécie radicalar aniônica  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ , enquanto a oxidação da água ocorre no ânodo. A geração desse intermediário é particularmente desfavorável, pois envolve uma transferência monoelétrica acompanhada por uma reorganização estrutural significativa, associada à conversão da geometria linear do  $\text{CO}_2$  em uma configuração angular. Esse rearranjo resulta em um aumento substancial da energia livre do sistema, exigindo a aplicação de potenciais extremamente negativos, da ordem de  $-1,9$  V em relação ao *Reversible Hydrogen Electrode* (RHE).<sup>51</sup> Em virtude desse elevado custo energético, a formação do  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  é amplamente reconhecida como a etapa determinante da velocidade da reação.<sup>52</sup> Embora a formação do intermediário radicalar aniônico  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  seja classicamente descrita como a etapa determinante da velocidade da reação, evidências experimentais e teóricas mais

Tabela 1: Semirreações de redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> e seus respectivos potenciais padrão de redução (V vs. RHE). Fonte: adaptado de Fan e colaboradores (2020).<sup>49</sup>

| Produto                | Meio ácido   |         | Meio alcalino  |         | $E$ (V) |
|------------------------|--|---------|--|---------|---------|
|                        | Equação  | $E$ (V) | Equação  | $E$ (V) |         |
|                        | <b>2 elétrons</b>  |         |  |         |         |
| Hidrogênio             | $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$  | 0,000   | $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$   | -0,828  |         |
| Monóxido de carbono    | $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$                                      | -0,104  | $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{CO} + 2\text{OH}^-$                                       | -0,932  |         |
| Ácido fórmico/formiato | $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}$  | -0,171  | $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$                                    | -0,639  |         |
|                        | <b>6 elétrons</b>  |         |  |         |         |
| Metanol                | $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$                           | 0,016   | $\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^-$                           | -0,812  |         |
|                        | <b>8 elétrons</b>  |         |  |         |         |
| Metano                 | $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$                                   | 0,169   | $\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8e^- \rightarrow \text{CH}_4 + 8\text{OH}^-$                                    | -0,659  |         |
| Ácido acético/acetato  | $2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$                       | 0,098   | $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 8e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 7\text{OH}^-$                       | -0,653  |         |
|                        | <b>12 elétrons</b>   |         |  |         |         |
| Etileno                | $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$                       | 0,085   | $2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 12e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 12\text{OH}^-$                        | -0,743  |         |
| Etanol                 | $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$            | 0,084   | $2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 12\text{OH}^-$             | -0,744  |         |
|                        | <b>14 elétrons</b>   |         |  |         |         |
| Etano                  | $2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$                       | 0,144   | $2\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 14e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 14\text{OH}^-$                       | -0,685  |         |
|                        | <b>18 elétrons</b>   |         |  |         |         |
| <i>n</i> -Propanol     | $3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$ | 0,095   | $3\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O} + 18e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 18\text{OH}^-$ | -0,733  |         |

recentes indicam que, em muitos sistemas catalíticos, a redução do  $\text{CO}_2$  pode ocorrer por rotas acopladas de transferência próton-elétron, sem a formação explícita desse radical livre, especialmente em catalisadores que estabilizam diretamente o intermediário  $^*\text{COOH}$ .<sup>16,53</sup>

Com base nas teorias propostas por Kuznetsov,<sup>54</sup> a transferência simultânea de prótons e elétrons emerge como um caminho energeticamente mais favorável e mecanisticamente mais plausível, permitindo a formação direta do intermediário protonado  $\text{CO}_2\text{H}^-$ . Adicionalmente, Koper<sup>53</sup> sugere que eventos de transferência multieletrônica (envolvendo até dois elétrons, e raramente três) podem ocorrer quando intermediários formados por transferência monoelétrica são instáveis ou energeticamente desfavoráveis. Esses diferentes cenários mecanísticos evidenciam a complexidade intrínseca da redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ , um processo caracterizado tanto por elevado custo termodinâmico quanto por limitações cinéticas significativas.

A conversão do  $\text{CO}_2$  em espécies químicas de maior valor agregado requer múltiplas etapas de transferência de prótons e elétrons para a geração de intermediários ativos de carbono, o que dificulta o controle preciso da via reacional e da seletividade dos produtos, que podem variar amplamente em função do potencial aplicado.<sup>55,56</sup> Nesse contexto, tanto as propriedades intrínsecas do eletrocatalisador, quanto os parâmetros operacionais da eletrólise desempenham papel decisivo na definição do mecanismo reacional e da velocidade global do processo. Além das propriedades intrínsecas do catalisador, o microambiente reacional na interface eletrodo-eletrólito desempenha papel decisivo na redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ . Parâmetros como pH interfacial, estrutura da dupla camada elétrica, intensidade do campo elétrico local e solvatação dos intermediários influenciam diretamente a estabilidade de espécies como  $\text{HCOOH}$  e  $\text{CO}$ , modulando tanto a cinética quanto a seletividade do processo.<sup>20,57-60</sup> Dessa forma, estratégias para mitigar essas limita-

ções incluem o desenvolvimento de materiais eletrocatalíticos mais eficientes e robustos, bem como a otimização das condições experimentais, envolvendo a escolha do eletrólito e a configuração de reatores eletroquímicos.

### 3.3.1 Eletrocatalisadores metálicos para a redução de CO<sub>2</sub>

A redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> constitui um processo mecanisticamente complexo, caracterizado pela presença de múltiplos caminhos reacionais concorrentes e pela forte influência das propriedades do material catalítico na seletividade dos produtos formados. A identidade e a distribuição dos produtos formados emergem de um equilíbrio dinâmico e altamente interdependente entre a estrutura eletrônica da superfície catalítica, as energias de adsorção e estabilização dos intermediários reacionais e a competição com reações paralelas, em especial a reação de desprendimento de hidrogênio. Nesse contexto intrinsecamente multifacetado, o estabelecimento de correlações sistemáticas entre composição, estrutura e propriedades eletrônicas dos catalisadores e a seletividade resultante assume papel central, não apenas para a elucidação dos mecanismos fundamentais da redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>, mas também para o desenvolvimento de sistemas eletrocatalíticos avançados, capazes de promover a conversão seletiva e energeticamente eficiente do CO<sub>2</sub> em produtos de interesse químico e energético.

Os estudos pioneiros conduzidos por Hori e colaboradores estabeleceram as bases conceituais dessa compreensão ao investigar, de forma comparativa, a redução eletrocatalítica do CO<sub>2</sub> sobre eletrodos metálicos policristalinos.<sup>13,15</sup> Esses trabalhos demonstraram que a natureza eletrônica do metal exerce influência decisiva sobre os produtos majoritários formados, permitindo correlacionar tendências de seletividade com propriedades intrínsecas dos materiais. A partir desses resultados, foi proposta uma classificação dos metais com base em sua afinidade relativa por intermediários-chave da rea-

ção, fornecendo um arcabouço conceitual amplamente adotado e validado na literatura subsequente.<sup>14,16</sup> Essa classificação possui caráter essencialmente fenomenológico, uma vez que se fundamenta em tendências experimentais observadas sob condições eletroquímicas específicas, constituindo uma primeira aproximação para a compreensão da seletividade dos diferentes metais na redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>.

De forma mais abrangente, os catalisadores metálicos empregados na redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> podem ser classificados em quatro grandes categorias, de acordo com a seletividade predominante e os caminhos reacionais favorecidos: (i) materiais que promovem majoritariamente a formação de monóxido de carbono (CO); (ii) catalisadores seletivos para formiato/ácido fórmico (HCOO<sup>-</sup>/HCOOH); (iii) sistemas capazes de viabilizar a redução subsequente de CO ou de intermediários oxigenados à formação de hidrocarbonetos e álcoois de maior valor agregado; e (iv) catalisadores nos quais a reação de desprendimento de hidrogênio é termodinamicamente e cineticamente favorecida.<sup>13-16</sup> Essa classificação é apresentada de forma esquemática na Figura 2,<sup>61</sup> enquanto os dados experimentais que a fundamentam encontram-se resumidos na Tabela 2.

Dentre essas categorias, os catalisadores seletivos para CO ocupam posição estratégica, uma vez que o CO não apenas constitui um produto de redução via dois elétrons, associado a menor complexidade mecanística e energética, mas também representa um intermediário-chave para rotas subsequentes de conversão em combustíveis e produtos químicos de maior valor agregado. A produção eletroquímica de CO permite sua integração direta a processos industriais consolidados, como a síntese Fischer-Tropsch, a produção de metanol e a obtenção de alcoóis superiores, viabilizando cadeias de valor baseadas em carbono renovável.<sup>62,63</sup> Além disso, o CO apresenta elevada versatilidade química, facilidade de separação e compatibilidade com

infraestruturas industriais existentes, o que confere maior viabilidade técnico-econômica à sua produção em comparação com produtos multicarbonados formados diretamente na célula eletroquímica. Dessa forma, o direcionamento seletivo da redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> para CO emerge como uma estratégia particularmente promissora para a integração entre tecnologias eletroquímicas, processos catalíticos térmicos subsequentes e sistemas energéticos sustentáveis, ampliando o potencial de escalonamento e impacto industrial dessas rotas.

|  |                              |                                |                               |                                 |                              |                                |                       |
|--|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| <b>Ti</b><br>Titânio<br>99.7 %                 | <b>Fe</b><br>Ferro<br>94.8 % | <b>Co</b><br>Cobalto           | <b>Ni</b><br>Níquel<br>88.9 % | <b>Cu</b><br>Cobre<br>67.5 %    | <b>Zn</b><br>Zinco<br>79.4 % | <b>Ga</b><br>Gálio<br>79.0 %   | <b>Ge</b><br>Germânio |
| <b>Ru</b><br>Rutênio                           | <b>Rh</b><br>Ródio           | <b>Pd</b><br>Paládio<br>26.2 % | <b>Ag</b><br>Prata<br>81.5 %  | <b>Cd</b><br>Cádmio<br>78.4 %   | <b>In</b><br>Índio<br>94.9 % | <b>Sn</b><br>Estanho<br>88.4 % |                       |
| <b>Os</b><br>Ósmio                             | <b>Ir</b><br>Iridio          | <b>Pt</b><br>Platina<br>95.7 % | <b>Au</b><br>Ouro<br>87.1 %   | <b>Hg</b><br>Mercúrio<br>99.5 % | <b>Tl</b><br>Tálio<br>95.1 % | <b>Pb</b><br>Chumbo<br>97.4 %  |                       |
| <b>Símbolo</b><br>Nome<br>Eficiência Faradaica |                              |                                | <b>H<sub>2</sub></b>          | <b>CO</b>                       | <b>HCOOH</b>                 | <b>Além de *CO</b>             |                       |

Figura 2: A classificação dos principais produtos formados na eletroredução de CO<sub>2</sub> sobre catalisadores metálicos, com base nos experimentos realizados por Hori e colaboradores, é apresentada por meio de uma tabela periódica recortada, na qual diferentes cores indicam o produto majoritário e sua respectiva eficiência faradaica. Nessa abordagem, são identificados quatro grupos principais: produção de H<sub>2</sub> (vermelho), HCOOH (amarelo), CO (roxo) e produtos além do intermediário \*CO (ciano). fonte: adaptado de Bagger e colaboradores (2017).<sup>61</sup>

Do ponto de vista físico-químico, a separação dos metais nesses quatro grupos é comumente atribuída às diferenças nas energias de adsorção de intermediários fundamentais tanto da redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> quanto da reação de desprendimento de hidrogênio. Entre esses intermediários destacam-se \*H, \*OCHO adsorvido à superfície via átomo de oxigênio,

\*COOH ancorado via átomo de carbono e \*CO.<sup>29,61</sup> A estabilidade relativa dessas espécies adsorvidas governa a progressão das etapas elementares da reação, determinando se o sistema favorecerá vias mais simples, como a formação de CO ou HCOO<sup>-</sup>, ou caminhos mais complexos, envolvendo múltiplas transferências eletrônicas e acoplamento de espécies carbonadas. Nesse panorama, metais de transição e seus derivados, incluindo óxidos, sulfetos, fosfetos e sistemas moleculares, figuram entre as classes de materiais mais amplamente exploradas para a redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>.<sup>64-67</sup> O interesse nesses sistemas decorre, em grande parte, da presença de orbitais *d* parcialmente ocupados e de estados eletrônicos acessíveis, que favorecem a adsorção e ativação do CO<sub>2</sub>, a estabilização de intermediários reacionais e a modulação das etapas de transferência de carga e próton.<sup>56</sup> A Tabela 2 reúne exclusivamente catalisadores metálicos, que constituem a base histórica para a compreensão da relação entre estrutura eletrônica, adsorção de intermediários e seletividade na redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>.

A análise comparativa dos sistemas apresentados na Tabela 2 evidencia que, para uma densidade de corrente típica de  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$ , todos os catalisadores requerem a aplicação de potenciais significativamente mais negativos do que os valores termodinâmicos, refletindo a presença de sobrepotenciais elevados inerentes à redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>. De modo geral, os materiais que apresentam maior seletividade para a formação de HCOO<sup>-</sup> são aqueles que requerem os maiores sobrepotenciais, embora exibam, simultaneamente, eficiências faradaicas muito elevadas para a redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>. Um exemplo representativo é o Pb, que alcança cerca de 97% de eficiência faradaica a  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $-1,23 \text{ V vs RHE}$ , correspondendo a um sobrepotencial da ordem de 1,1 V, associado à sua baixa atividade frente à reação de desprendimento de hidrogênio.<sup>29</sup> De forma consistente, outros metais pós-transicionais, como Sn e In, também apresentam elevada

Tabela 2: Eficiências faradaicas dos produtos da redução de CO<sub>2</sub> em eletrodos metálicos em KHCO<sub>3</sub> 0,1 M saturado com CO<sub>2</sub> (pH = 6,8). Fonte: adaptado de Hori e colaboradores.<sup>13-16,68,69</sup>

| Metal | $E$ [V vs RHE]* | $J_{\text{total}}$ [mA cm <sup>-2</sup> ] | CH <sub>4</sub> [%] | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [%] | EtOH [%] | PrOH [%] | CO [%] | HCOO <sup>-</sup> [%] | H <sub>2</sub> [%] | Total [%] |
|-------|-----------------|---|---------------------|-----------------------------------|----------|----------|--------|-----------------------|--------------------|-----------|
| Pb    | -1,24           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 0      | 97,4                  | 5,0                | 102,4     |
| Hg    | -1,12           | -0,5                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 0      | 99,5                  | 0                  | 99,5      |
| Tl    | -1,21           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 0      | 95,1                  | 6,2                | 101,3     |
| In    | -1,16           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 2,1    | 94,9                  | 3,3                | 100,3     |
| Sn    | -1,09           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 7,1    | 88,4                  | 4,6                | 100,1     |
| Cd    | -1,24           | -5,0                                      | 1,3                 | 0                                 | 0        | 0        | 13,9   | 78,4                  | 9,4                | 103,0     |
| Au    | -0,65           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 87,1   | 0,7                   | 10,2               | 98,0      |
| Ag    | -0,98           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 81,5   | 0,6                   | 12,4               | 94,6      |
| Zn    | -1,15           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 79,4   | 6,1                   | 9,9                | 95,4      |
| Pd    | -0,81           | -5,0                                      | 2,9                 | 0                                 | 0        | 0        | 28,3   | 2,8                   | 26,2               | 60,2      |
| Ga    | -0,85           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 23,2   | 0                     | 79,0               | 102,0     |
| Cu    | -1,05           | -5,0                                      | 33,3                | 25,5                              | 5,7      | 3,0      | 1,3    | 9,4                   | 20,5               | 103,5     |
| Ni    | -1,09           | -5,0                                      | 1,8                 | 0,1                               | 0        | 0        | 0      | 1,4                   | 88,9               | 92,4      |
| Fe    | -0,52           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 0      | 0                     | 94,8               | 94,8      |
| Pt    | -0,68           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | 0      | 0,1                   | 95,7               | 95,8      |
| Ti    | -1,21           | -5,0                                      | 0                   | 0                                 | 0        | 0        | tr.    | 0                     | 99,7               | 99,7      |

\* O potencial foi convertido da escala SHE para RHE [T = 18,5 °C, pH = 6,8] pela adição de  $(RT/F) \ln(10) \text{pH} = 0,39 \text{ V}$ .

seletividade para a formação de  $\text{HCOO}^-$ , comportamento frequentemente atribuído à baixa afinidade desses materiais por intermediários adsorvidos de hidrogênio e à estabilização preferencial do intermediário  $^*\text{OCHO}$ . Embora esses sistemas demandem sobrepotenciais mais elevados, eles exibem eficiências faradaicas próximas do ideal para a redução de  $\text{CO}_2$ , o que os torna particularmente relevantes para aplicações voltadas à produção seletiva de compostos  $\text{C}_1$  oxigenados.<sup>29</sup>

O Cu ocupa uma posição singular entre os metais avaliados, sendo o único capaz de promover, de forma significativa, a formação de produtos  $\text{C}_2^+$ , como hidrocarbonetos e álcoois, em uma faixa intermediária de potenciais, tipicamente em torno de  $-1,04$  V vs RHE. Nessa condição, os sobrepotenciais variam de acordo com o produto formado, sendo da ordem de  $0,9$  V para a conversão de  $\text{CO}_2$  em CO e de aproximadamente  $1,2$  V para a formação de metano. Essa singularidade está associada à energia de adsorção intermediária do  $^*\text{CO}$  sobre o Cu, que permite a acumulação superficial desse intermediário sem o bloqueio irreversível dos sítios ativos, viabilizando etapas subsequentes de acoplamento C–C e a formação de espécies mais reduzidas e estruturalmente complexas, como etileno, etanol e propanol.<sup>70–72</sup> Em contraste, metais como Pt, Ni, Fe, Co e Ti apresentam forte afinidade por espécies hidrogenadas, o que direciona a reação predominantemente para a reação de desprendimento de hidrogênio, limitando a formação de produtos de redução de  $\text{CO}_2$ .<sup>73</sup>

Metais nobres, como Au e Ag, e metais pós-transicionais, como Zn, apresentam elevada seletividade para a formação de CO, comportamento amplamente associado à interação relativamente fraca com o intermediário  $^*\text{CO}$ , o que favorece sua dessorção rápida e limita a progressão da reação para produtos mais reduzidos.<sup>74,75</sup> Nesse contexto, o Au é frequentemente adotado como material de referência para a produção seletiva de CO, enquanto a

Ag apresenta desempenho comparável, com a vantagem adicional de operar a sobrepotenciais mais baixos e exibir elevada estabilidade eletroquímica.<sup>76</sup> Em particular, a Ag destaca-se por apresentar o menor sobrepotencial entre os sistemas listados, promovendo a conversão de CO<sub>2</sub> em CO com eficiência faradaica em torno de 87% a  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $-0,7 \text{ V vs RHE}$ . Apesar do desempenho superior desses metais nobres, limitações associadas ao custo, à baixa abundância e à sustentabilidade motivam a busca por alternativas baseadas em elementos mais abundantes.

Nesse cenário, o Zn emerge como um material de especial relevância, combinando abundância, baixo custo e seletividade competitiva para a formação de CO. Conforme observado na Tabela 2, o Zn apresenta seletividade competitiva de 80% para CO a  $-1,15 \text{ V vs RHE}$ , acompanhada por uma contribuição contida de HCOO<sup>-</sup> e uma atividade relativamente baixa para a reação de desprendimento de hidrogênio. Embora opere a sobrepotenciais mais elevados do que Ag e Au, o desempenho do Zn torna-se particularmente atrativo quando se considera seu caráter estruturalmente sensível, permitindo a modulação da seletividade por meio do controle da morfologia, da estrutura superficial e da composição eletrônica, especialmente em sistemas nanoestruturados ou em ligas metálicas.<sup>77</sup> Essas características posicionam o Zn e seus derivados como uma plataforma modelo para o desenvolvimento de catalisadores seletivos à base de elementos abundantes voltados à conversão eletroquímica de CO<sub>2</sub> em CO, alinhando-se diretamente aos objetivos do presente trabalho.

### **3.3.2 Eletrocatalisadores à base de Zn para a redução de CO<sub>2</sub>**

O desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para a redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> tem sido historicamente impulsionado pelo uso de metais nobres, como Au e Ag, e de seus derivados, os quais apresentam

elevada seletividade para a formação de CO e  $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$ , frequentemente acompanhada de altas eficiências faradaicas mesmo em regimes de elevada densidade de corrente.<sup>78-80</sup> Apesar desse desempenho superior, o elevado custo, a escassez e as limitações associadas à sustentabilidade desses materiais impõem barreiras significativas à sua aplicação em larga escala. Nesse contexto, catalisadores baseados em metais abundantes da crosta terrestre emergem como alternativas estratégicas, com destaque para o Zn, que combina baixo custo, ampla disponibilidade e seletividade intrínseca para a formação de CO.<sup>81</sup> No entanto, eletrodos de Zn metálico apresentam limitações importantes, como elevados sobrepotenciais, baixas densidades de corrente e instabilidade sob operação prolongada, atribuídas principalmente à baixa densidade de sítios ativos, à fraca interação com a molécula de  $\text{CO}_2$  e à cinética lenta de formação do intermediário  $^*\text{COOH}$ , etapa determinante da reação.<sup>68</sup>

A superação dessas limitações tem sido viabilizada pelo avanço das estratégias de nanoengenharia, que se consolidaram como eixo central no desenvolvimento racional de catalisadores à base de Zn. De forma abrangente, a nanoengenharia envolve o controle preciso da morfologia, da estrutura cristalina, do estado de oxidação, da composição química e das interfaces do material em escala nanométrica, permitindo otimizar simultaneamente atividade, seletividade e estabilidade catalítica.<sup>82,83</sup> A manipulação desses parâmetros possibilita explorar fenômenos emergentes, como efeitos de confinamento, engenharia de defeitos, redistribuição de carga interfacial e reconstrução dinâmica sob condições eletroquímicas, inexistentes em materiais macroscópicos.

As primeiras abordagens ilustradas na Figura 3 concentraram-se no controle morfológico, por meio da síntese de nanofolhas, nanoflocos, estruturas hexagonais e arquiteturas porosas tridimensionais.<sup>84-88</sup> Essas estra-

tégias permitiram aumentar significativamente a área superficial específica, expor facetas cristalográficas mais reativas e elevar a densidade de bordas, arestas e defeitos, resultando em melhorias expressivas na seletividade para CO, frequentemente superiores a 85 a 90%. Contudo, apesar desses ganhos, tais sistemas ainda operam tipicamente sob elevados sobrepotenciais, com valores de aproximadamente 0,8 a 1,0 V, e densidades de corrente limitadas a cerca de 20 a 30 mA cm<sup>-2</sup>, insuficientes para aplicações industriais contínuas.

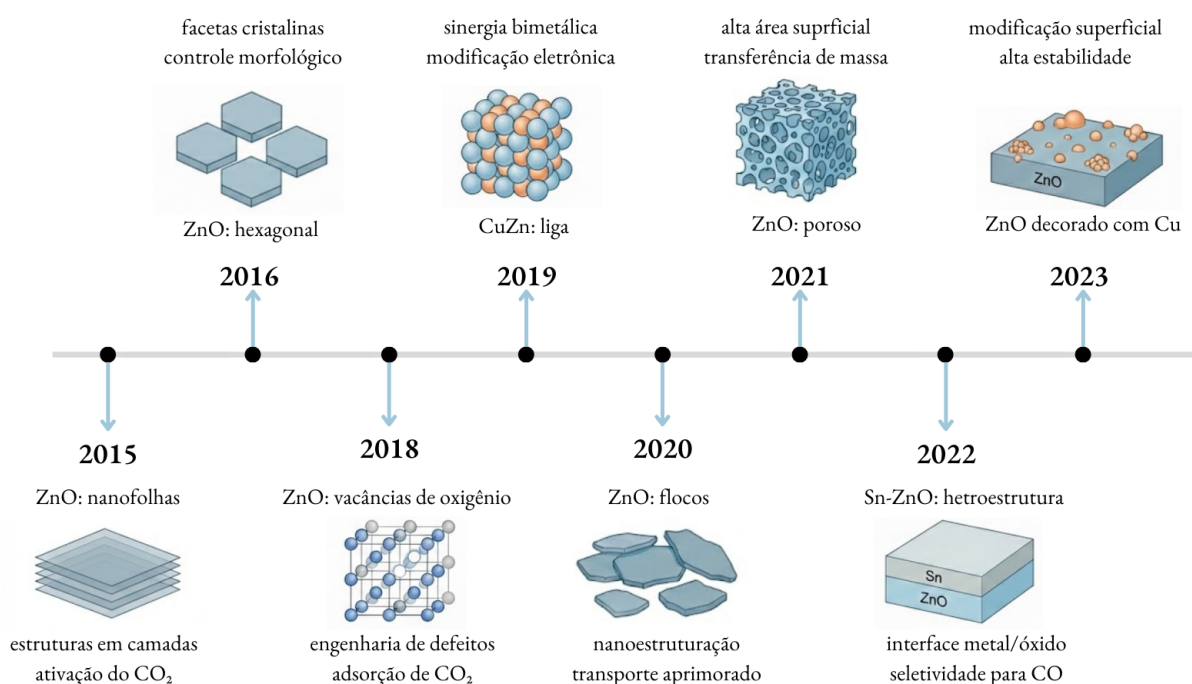


Figura 3: Diagrama temporal das principais conquistas dos catalisadores à base de Zn para a eletroredução de CO<sub>2</sub>. Fonte: adaptado de Wang e colaboradores (2024).<sup>82</sup>

A dopagem e a formação de ligas representam uma extensão natural da engenharia eletrônica aplicada aos catalisadores à base de Zn. A incorporação de elementos como Cu, Co, Ag, Sn e In modifica a estrutura eletrônica do material, ajustando a posição do nível de Fermi e a energia de adsorção de intermediários-chave, como \*COOH, \*CO e \*H.<sup>87,89</sup> Em particular, sistemas baseados em Zn/Cu exibem efeitos sinérgicos marcantes, nos quais a complementaridade entre sítios ricos em Cu, favoráveis à ativação do

CO<sub>2</sub>, e sítios ricos em Zn, que facilitam a dessorção seletiva de CO, resulta em maiores densidades de corrente, menor sobrepotencial e maior estabilidade operacional.<sup>90,91</sup> Ainda assim, observa-se que a dopagem isolada raramente é suficiente para reduzir drasticamente os sobrepotenciais, evidenciando a necessidade de um balanceamento fino entre estabilização dos intermediários e supressão da desprendimento de hidrogênio.

Outra vertente fundamental da nanoengenharia de catalisadores à base de Zn é a engenharia de defeitos. A introdução controlada de vacâncias de oxigênio, defeitos de superfície e desordem estrutural cria centros eletronicamente ativos que favorecem a adsorção e ativação do CO<sub>2</sub>.<sup>92,93</sup> Esses defeitos atuam como sítios preferenciais para a transferência de elétrons, reduzindo a energia de ativação para a formação do intermediário \*COOH e, em muitos casos, suprimindo parcialmente a reação de desprendimento de hidrogênio. Entretanto, a geração excessiva de defeitos pode comprometer a integridade estrutural do material, ressaltando a necessidade de controle rigoroso desses parâmetros. Nos desenvolvimentos mais avançados, a construção de heteroestruturas metal óxido e a engenharia interfacial emergiram como estratégias particularmente eficazes. Interfaces entre ZnO e metais como Cu, Sn ou Ag promovem transferência de carga interfacial, criação de campos elétricos locais e modulação precisa da energia de adsorção dos intermediários reacionais.<sup>89</sup> Essas heteroestruturas intensificam a seletividade para CO e contribuem para maior estabilidade estrutural, ao ancorar nanopartículas metálicas e mitigar processos de sinterização e dissolução.

Além das propriedades intrínsecas do material, avanços recentes demonstram que a arquitetura do eletrodo desempenha papel decisivo no desempenho global. Estruturas tridimensionais porosas e eletrodos baseados em difusão gasosa permitem superar limitações de transporte de massa, viabilizando densidades de corrente superiores a  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ , com eleva-

das eficiências faradaicas e estabilidade operacional prolongada.<sup>85,87</sup> Esses resultados evidenciam que o desempenho dos catalisadores à base de Zn não é determinado apenas por sua composição ou estrutura, mas também pela integração entre material, eletrodo e design do dispositivo eletroquímico. Em conjunto, a evolução das estratégias de nanoengenharia aplicadas aos catalisadores à base de Zn, sintetizada no diagrama temporal apresentado na Figura 3, reflete a crescente sofisticação da área, que passou do controle morfológico para abordagens multiescalares que integram engenharia estrutural, eletrônica e interfacial.

Apesar dos avanços substanciais, persistem desafios críticos relacionados à redução de sobrepotenciais, ao aumento da densidade de corrente sustentada, à estabilidade a longo prazo e à mitigação da reação de desprendimento de hidrogênio. A superação dessas limitações exigirá o desenvolvimento de materiais multifuncionais, aliados a técnicas avançadas de caracterização e modelagem teórica multiescalar, capazes de elucidar a natureza dinâmica dos sítios ativos sob condições eletroquímicas. Em síntese, catalisadores à base de Zn configuram uma classe singular e altamente promissora para a redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>, ao combinar abundância, baixo custo e elevada seletividade intrínseca. A integração progressiva de estratégias avançadas de nanoengenharia tem aproximado esses sistemas dos requisitos práticos para aplicações em larga escala, posicionando o Zn como um dos materiais mais relevantes no cenário atual da conversão eletroquímica de carbono.

À luz das estratégias de nanoengenharia discutidas, o ZnO emerge como uma plataforma particularmente versátil para o desenvolvimento de eletrocatalisadores direcionados à redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>. Além de sua abundância, baixo custo e estabilidade química, o ZnO apresenta caráter semicondutor e elevada flexibilidade estrutural, permitindo o ajuste simultâ-

neo da morfologia, da densidade de defeitos e das propriedades eletrônicas da superfície. Essas características tornam o ZnO especialmente adequado para abordagens que exploram a modulação da estrutura eletrônica, a criação de interfaces ativas e a adaptação da superfície catalítica sob condições eletroquímicas, frequentemente associadas à geração de sítios com maior atividade catalítica em sistemas à base de Zn.

Nesse contexto, a modificação do ZnO com metais de transição e metais nobres, como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , e  $\text{Cu}^{2+}$ , configura uma estratégia promissora para intensificar a atividade e a seletividade catalítica. A incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  pode introduzir estados eletrônicos adicionais e favorecer a formação de centros redox ativos.<sup>94,95</sup> A incorporação de  $\text{Cu}^{2+}$  na rede cristalina do ZnO, por sua vez, tem sido amplamente associada à modulação da energia de adsorção de intermediários-chave da reação de redução do  $\text{CO}_2$ , promovendo sinergias eletrônicas entre sítios ricos em  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  que favorecem a ativação do  $\text{CO}_2$  e a dessorção seletiva de  $\text{CO}$ .<sup>96,97</sup> Já a introdução de  $\text{Ag}^+$  pode atuar tanto na modificação da estrutura eletrônica do ZnO quanto na criação de interfaces metal semicondutor, capazes de induzir redistribuição de carga e campos elétricos locais, efeitos diretamente relacionados ao aumento da seletividade e à supressão da reação de desprendimento de hidrogênio.<sup>98,99</sup>

Nesse cenário, materiais semicondutores têm ganhado destaque por permitir a modulação conjunta de propriedades eletrônicas, estruturais e de superfície. À luz dessas estratégias de nanoengenharia, o ZnO emerge como uma plataforma semicondutora tipo-*n* particularmente versátil para a redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ . A elevada densidade de portadores majoritários (elétrons), associada à presença de defeitos doadores (como vacâncias de oxigênio e intersticiais de Zn) favorece a transferência de carga para intermediários da reação, especialmente o  $^*\text{COOH}$ , estabilizando a rota de dois elétrons e contribuindo para a seletividade intrínseca do ZnO para a forma-

ção de CO. Além disso, a natureza semicondutora do ZnO permite que sua estrutura eletrônica seja ajustada de forma racional por meio da introdução de espécies metálicas e do controle das condições de síntese, possibilitando o ajuste fino da energia de adsorção de intermediários-chave e da competição com a reação de desprendimento de hidrogênio. Nesse contexto, abordagens quimiométricas tornam-se essenciais para lidar com a elevada interdependência entre composição, defeitos, rota sintética e desempenho eletrocatalítico, permitindo identificar efeitos principais, interações sinérgicas e variáveis dominantes em sistemas catalíticos complexos.<sup>82</sup>

Entretanto, a eficácia dessas estratégias de modificação e modulação eletrônica depende de maneira crítica da forma como as espécies metálicas são incorporados à matriz do ZnO. A distribuição espacial dessas espécies, seu estado de oxidação, o grau de substituição na rede cristalina e a eventual formação de fases segregadas ou heteroestruturas são fatores fortemente determinados pela rota de síntese empregada. Dessa forma, a escolha do método sintético não constitui apenas uma etapa preparatória, mas um elemento central do projeto catalítico, uma vez que governa de forma integrada a nanoestrutura, a morfologia, a densidade de defeitos e as propriedades eletrônicas do material final. Assim, torna-se evidente que o desenvolvimento de catalisadores à base de ZnO requer rotas sintéticas capazes de oferecer controle preciso sobre esses parâmetros, permitindo a incorporação eficiente de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , e  $\text{Cu}^{2+}$  sem comprometer a integridade estrutural do semicondutor e, simultaneamente, promovendo a geração controlada de defeitos e interfaces ativas. Nesse sentido, métodos avançados de síntese, capazes de combinar controle morfológico, eficiência de modificação composicional e ajuste fino do estado eletrônico, assumem papel decisivo na viabilização das estratégias discutidas. É nesse cenário que se insere a rota apresentada a seguir, como uma abordagem particularmente promissora para a obtenção de

catalisadores de ZnO com propriedades estruturais e eletrônicas ajustadas de forma racional.

### **3.3.3 Rota hidrotermal assistida por micro-ondas e UV-Vis para catalisadores de ZnO**

O desempenho de catalisadores semicondutores em processos electrocatalíticos está intimamente relacionado a um conjunto de propriedades físico-químicas que governam a interação do material tanto com as espécies reacionais quanto com o campo elétrico aplicado. Dentre essas propriedades, destacam-se a natureza e a densidade de sítios ativos superficiais, a área superficial acessível, a condutividade eletrônica, a estabilidade estrutural sob polarização catódica e a possibilidade de modulação do estado eletrônico da superfície. Essas características não dependem exclusivamente da composição química do material, sendo fortemente determinadas pela rota de síntese adotada, a qual controla de forma integrada a nanoestrutura, a morfologia, a densidade de defeitos e o estado de oxidação dos centros metálicos. Nesse contexto, o desenvolvimento de métodos sintéticos capazes de ajustar essas variáveis com elevado grau de precisão constitui um elemento-chave para a obtenção de catalisadores eficientes e seletivos para reações eletroquímicas, como a redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>.

Diversas rotas sintéticas têm sido exploradas para a obtenção de materiais semicondutores nanoestruturados, incluindo métodos sol-gel, eletrodeposição e eletrofiação, os quais possibilitam a formação de partículas e arquiteturas com controle dimensional em escala nanométrica.<sup>100–102</sup> Entre essas abordagens, o método sol-gel destaca-se pela elevada homogeneidade composicional e pela facilidade de incorporação de espécies secundárias. Contudo, a evolução estrutural do material ao longo das etapas de secagem e tratamento térmico pode impor limitações ao controle morfológico, frequente-

mente promovendo crescimento excessivo de grãos e restringindo a otimização simultânea de elevada área superficial e alta densidade de defeitos ativos.<sup>103</sup> Diante dessas limitações, os métodos de síntese hidrotermal têm assumido papel central na produção de uma ampla variedade de nanomateriais sob condições controladas de temperatura e pressão.<sup>104,105</sup> A cristalização em meio líquido permite substituir rotas multietapas por reações diretas, com menor consumo de reagentes e maior eficiência sintética. Além disso, a natureza do solvente e suas propriedades físico-químicas exercem influência decisiva sobre os mecanismos de nucleação e crescimento cristalino, favorecendo o crescimento preferencial ao longo de direções cristalográficas específicas (x, y e z), a incorporação controlada de co-catalisadores e o ajuste refinado da morfologia final do material.

Entre as variações dessa rota, a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas tem se destacado por combinar simplicidade operacional, elevada rapidez na formação de nanoestruturas, eficiência de incorporação de íons metálicos e controle preciso de polimorfos em semicondutores multifásicos.<sup>106,107</sup> Diferentemente do aquecimento convectivo convencional, as micro-ondas promovem aquecimento volumétrico uniforme por meio da interação direta do campo eletromagnético com espécies polares e iônicas presentes no meio reacional.<sup>108,109</sup> Esse mecanismo resulta em aumento significativo da taxa de reação, maior homogeneidade térmica e melhor controle do processo de cristalização. Nesse cenário, a constante dielétrica do solvente desempenha papel fundamental, uma vez que governa a eficiência de absorção da radiação de micro-ondas e, conseqüentemente, a distribuição de energia no sistema. Assim, cada rota sintética empregada é capaz de induzir propriedades específicas nos nanomateriais obtidos, direcionando sua aplicabilidade tecnológica.

Mais recentemente, uma evolução conceitual da síntese hidroter-

mal assistida por micro-ondas tem sido explorada com o objetivo de ampliar ainda mais o controle estrutural e eletrônico dos materiais formados. Essa abordagem integrada, de forma simultânea, radiação de micro-ondas, ultravioleta e luz visível durante o processo de cristalização, estabelecendo um ambiente sintético multifísico capaz de promover modificações estruturais inacessíveis por métodos convencionais. Essa nova estratégia, proposta inicialmente em 2022 por Moreira e colaboradores<sup>30</sup> no âmbito do nosso grupo de pesquisa, foi denominada método hidrotérmal assistido por micro-ondas, radiação ultravioleta e visível *Microwave, Ultraviolet, Visible radiation-assisted Hydrothermal Method* (MW-UV-Vis HM). A utilização de uma lâmpada de descarga sem eletrodos acionada por micro-ondas *Microwave Discharge Electrodeless Lamp* (MDEL) diretamente no reator possibilita que a síntese ocorra sob condições hidrotérmicas concomitantemente à irradiação luminosa. Como consequência, processos fotoquímicos secundários passam a atuar de maneira sinérgica com os mecanismos de nucleação e crescimento cristalino, influenciando de forma significativa as propriedades físicas e químicas das nanoestruturas formadas (Figura 4).<sup>30,110,111</sup>

Durante a etapa de cristalização, a interação da radiação UV-Vis com o meio reacional pode promover a fotólise da água, gerando espécies altamente reativas, como radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), prótons e elétrons aquosos. Essas espécies participam de reações redox envolvendo os íons metálicos precursores, conduzindo à oxidação ou redução parcial desses centros durante a formação da rede cristalina. Como consequência, podem ser obtidos materiais contendo uma distribuição de estados de oxidação distintos, o que resulta em elevada densidade de defeitos estruturais e eletrônicos. A presença de múltiplos estados de oxidação em metais de transição tem sido amplamente associada à melhoria da atividade fotocatalítica, uma vez que esses sistemas apresentam maior capacidade de aprisionar elétrons fotoexci-

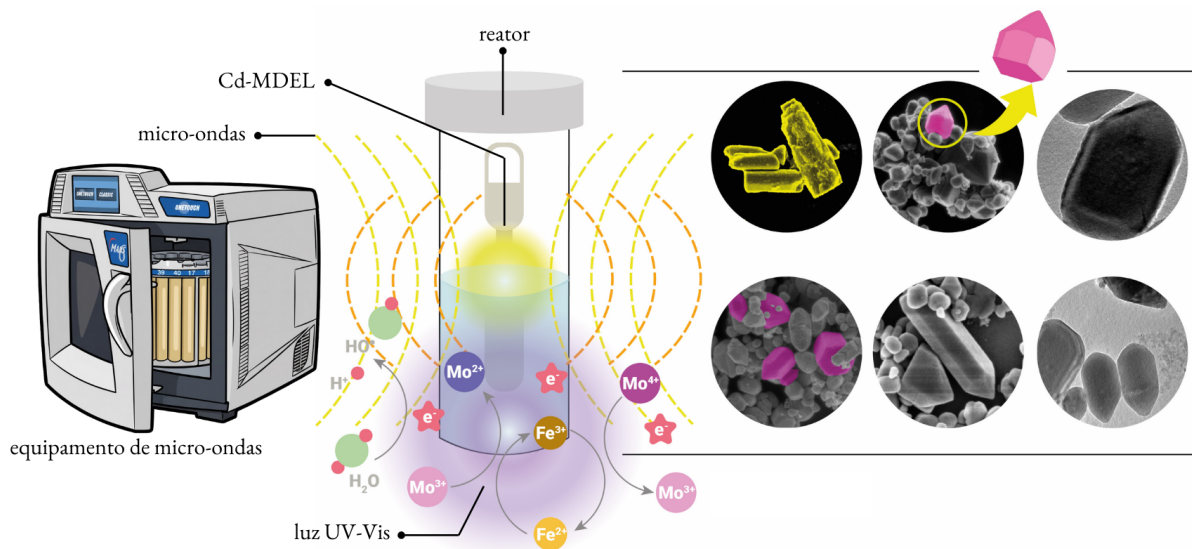


Figura 4: MW-UV-Vis HM: uma nova abordagem para a síntese de nanoestruturas. Possíveis reações químicas induzidas e nanoestruturas obtidas. Fonte: adaptado de Moreira e colaboradores (2025).<sup>31</sup>

tados e de minimizar processos de recombinação. Materiais contendo espécies como  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{5+}$  exemplificam esse comportamento, no qual a coexistência de diferentes números de oxidação favorece a separação de cargas e a eficiência dos processos fotoinduzidos. Fenômenos análogos também são observados em sistemas à base de Ti, nos quais a interconversão entre  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Ti}^{3+}$  modula as propriedades eletrônicas do semicondutor.<sup>112</sup>

Adicionalmente, em rotas sintéticas oxidativas baseadas no uso de peróxidos, a combinação entre radiação luminosa e temperatura elevada pode acelerar a decomposição fotoquímica dessas espécies, resultando na formação de superfícies altamente reativas e ricas em sítios ativos. A aplicação do método MW-UV-Vis HM potencializa esse efeito sinérgico, possibilitando o ajuste simultâneo da composição superficial, da densidade de defeitos e da estrutura eletrônica do material.<sup>113,114</sup> Uma vantagem adicional do uso de MDEL reside na flexibilidade associada à composição química da lâmpada, permitindo a emissão controlada de diferentes regiões do espectro eletro-

magnético. Sistemas baseados em Hg promovem irradiação predominante no ultravioleta, enquanto lâmpadas à base de Cd emitem intensamente na região do visível.<sup>115</sup>

Embora o uso de MDEL seja amplamente consolidado em processos de degradação de contaminantes em meio aquoso, sua aplicação na síntese de nanomateriais ainda se encontra em estágio inicial, abrindo amplo espaço para a exploração sistemática de novas combinações de radiação, composição química e parâmetros operacionais. A possibilidade de controlar de forma precisa, e de maneira independente, a potência de micro-ondas e a irradiância luminosa durante a síntese hidrotermal confere a essa metodologia um caráter particularmente promissor para o desenvolvimento racional de materiais de eletrodo à base de ZnO. Nesse contexto, as modificações induzidas pelo método MW-UV-Vis HM (incluindo a geração controlada de defeitos estruturais, alterações composicionais e a engenharia do estado eletrônico e da superfície) são diretamente relevantes para aplicações em eletrocatalise. Em particular, para a redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>, essas características podem influenciar de forma decisiva a adsorção e ativação da molécula de CO<sub>2</sub>, a estabilização de intermediários reacionais, e a supressão competitiva da reação de desprendimento de hidrogênio, posicionando os eletrodos de ZnO produzidos por essa rota como um caminho estratégico e promissor para o desenvolvimento de catalisadores altamente seletivos.

## 4 Metodologia

### 4.1 Procedimento de síntese

Todas as nanoestruturas tridimensionais de ZnO, puras e modificadas, foram sintetizadas por rota hidrotérmica assistida por micro-ondas, na presença ou ausência de irradiação UV-Vis proveniente de uma fonte MDEL. O procedimento sintético foi similar para todos os sistemas investigados, de modo a assegurar a comparabilidade entre os materiais obtidos, sendo variáveis apenas a espécie responsável pela modificação e, em casos específicos, as condições operacionais do processo. As sínteses foram conduzidas utilizando dois sistemas distintos de micro-ondas, um equipamento comercial e um sistema adaptado, resultando em variações controladas de potência aplicada e temperatura de reação entre os diferentes experimentos. Essas variações foram introduzidas de forma sistemática, com o objetivo de avaliar sua influência sobre a incorporação das espécies modificadoras, a evolução morfológica e a formação de defeitos estruturais na matriz de ZnO.

Adicionalmente, essa abordagem foi integrada ao uso de ferramentas quimiométricas, visando explorar, mapear e modelar a resposta dos materiais dentro de um espaço experimental previamente definido. Essa estratégia possibilitou a obtenção de um conjunto robusto de informações a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, contribuindo para a otimização do tempo, do consumo de reagentes e dos recursos laboratoriais. Essa estratégia sintética foi deliberadamente escolhida visando modular a densidade de defeitos doadores e, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas do ZnO, particularmente seu caráter semicondutor tipo-*n*. O controle da incorporação de íons metálicos na estrutura do ZnO, aliado à irradiação UV-Vis durante a síntese, permite ajustar a densidade de portadores majoritários (elétrons), aspecto diretamente relacionado ao desempenho ele-

trocatalítico na redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ .

#### 4.1.1 Sistema ZnO modificado com $\text{Co}^{2+}$

As nanoestruturas de ZnO, puras e modificadas com  $\text{Co}^{2+}$ , foram obtidas por meio de uma adaptação do procedimento previamente reportado por Silva e colaboradores.<sup>116</sup> As sínteses foram conduzidas com base em um planejamento fatorial completo  $2^2$ , empregado para avaliar de forma sistemática a influência de dois fatores principais sobre as características dos materiais sintetizados: (A) a presença ou ausência de  $\text{Co}^{2+}$ , empregada em uma proporção de 3% em relação ao  $\text{Zn}^{2+}$ , e (B) a presença ou ausência de irradiação UV-Vis durante a síntese, proveniente de uma fonte MDEL (Anton Paar, nº de catálogo 16847). A combinação desses fatores em dois níveis resultou em quatro experimentos, permitindo a avaliação eficiente dos efeitos principais e de suas interações com um número reduzido de ensaios.

Nesta etapa do trabalho, a variável resposta associada ao planejamento experimental foi a geração de doadores de carga nos materiais obtidos. Essa abordagem foi adotada com o objetivo de explorar e modelar o comportamento do sistema dentro de um espaço experimental previamente definido, possibilitando a obtenção de informações relevantes com consequente otimização de tempo e recursos laboratoriais. O cobalto foi selecionado por se tratar de um metal de transição capaz de assumir diferentes estados de oxidação ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ), envolvendo elétrons dos orbitais  $d$ , que podem ser ativados sob irradiação UV-Vis. A utilização da fonte luminosa MDEL durante o processo sintético pode favorecer tanto a incorporação controlada dessas espécies quanto a geração de defeitos estruturais na rede cristalina do ZnO. A Tabela 3 apresenta o conjunto de amostras obtidas a partir das combinações dos fatores avaliados.

Tabela 3: Planejamento experimental e identificação das amostras de ZnO puras e modificadas com  $\text{Co}^{2+}$ .

| Identificação | Modificação com $\text{Co}^{2+}$ | MDEL |
|---------------|----------------------------------|------|
| ZnO           | não                              | não  |
| ZnO(Co)       | sim                              | não  |
| ZnO[MDEL]     | não                              | sim  |
| ZnO(Co)[MDEL] | sim                              | sim  |

Para a etapa sintética, ilustrada na Figura 5, 1,32 g de acetato de zinco (99%, Sigma-Aldrich, Burlington, EUA) e 0,051 g de acetato de cobalto diidratado (99%, Synth, Diadema, Brasil) foram inicialmente dissolvidos em 10 mL de uma mistura etilenoglicol:água, na proporção de 75:25 (v/v), utilizando-se etilenoglicol (99%, Sigma-Aldrich, Burlington, EUA) como solvente orgânico. Essas quantidades correspondem a um percentual teórico de  $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  de 3%. Nos experimentos assistidos simultaneamente por radiação de micro-ondas e UV-Vis, os precursores químicos e a fonte luminosa MDEL foram acondicionados em um reator de politetrafluoretileno (PTFE) com volume de 75 mL.<sup>30</sup> Em sínteses conduzidas na ausência da radiação UV-Vis, a MDEL não foi inserida no reator. O reator, devidamente selado, foi posicionado em um forno de micro-ondas Mars 6 (CEM, 60 Hz, Matthews, EUA) e submetido à irradiação a uma temperatura aproximada de 190 °C, sob potência constante de 600 W, durante 10 min. Um esquema gráfico do arranjo experimental empregado na síntese é apresentado na Figura 39, disponível no Apêndice A.1, facilitando a compreensão do procedimento sintético adotado. Após a síntese, os materiais obtidos foram submetidos à centrifugação e, em seguida, lavados sucessivamente com água ultrapura e isopropanol, visando à remoção de resíduos de precursores e subprodutos da reação. Posteriormente, os sólidos foram secos em estufa a 60 °C por 24 h. Por meio dessa abordagem, foi possível obter quatro amostras distintas, iden-

tificadas como ZnO, ZnO(Co), ZnO[MDEL] e ZnO(Co)[MDEL], permitindo a avaliação isolada e combinada dos efeitos da irradiação e da incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e o desempenho catalítico dos materiais, os quais foram posteriormente aplicados em estudos de redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ .

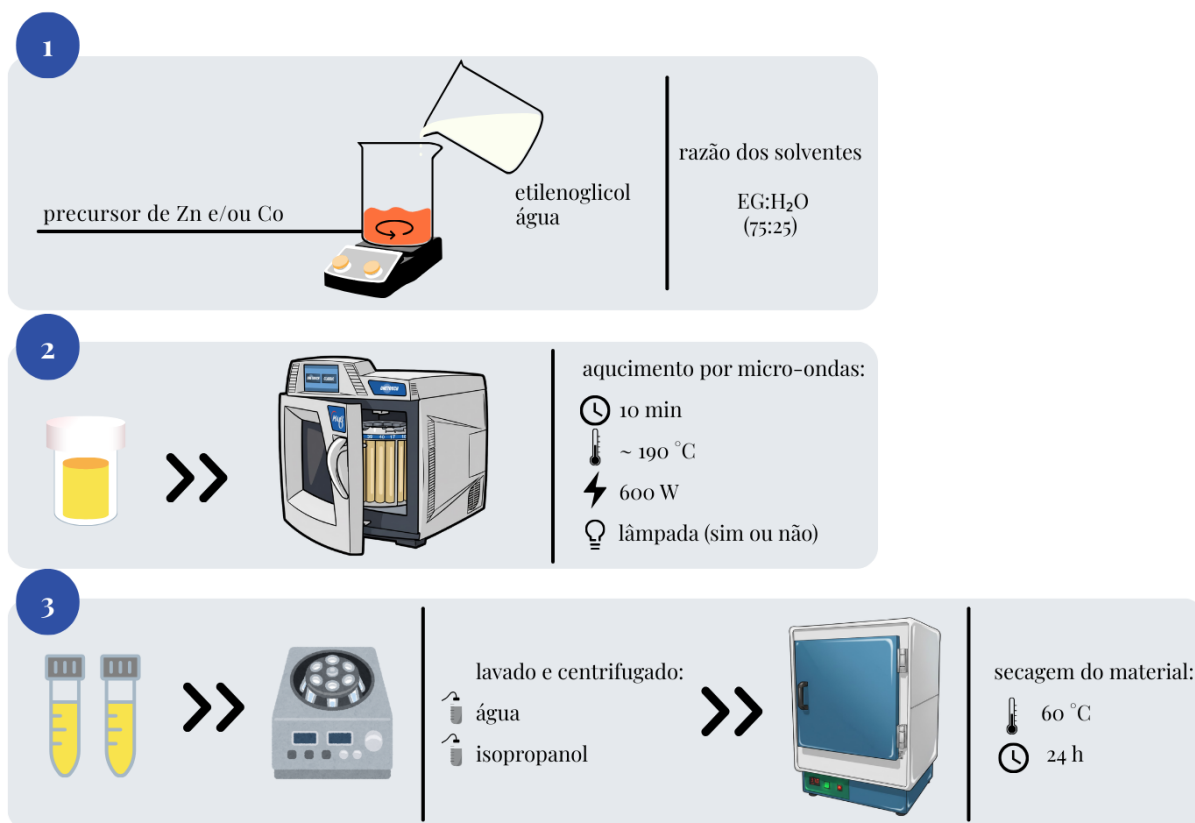


Figura 5: Fluxograma da síntese de nanopartículas de ZnO puro e ZnO modificado com  $\text{Co}^{2+}$ , via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, com ou sem irradiação UV-Vis.

#### 4.1.2 Sistema ZnO modificado com $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$

As nanoestruturas de ZnO puras, modificadas com  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Cu}^{2+}$  e co-modificadas com  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$  foram sintetizadas por meio de uma adaptação do procedimento previamente reportado por Silva e colaboradores.<sup>116</sup> As sínteses foram conduzidas segundo um planejamento fatorial completo  $2^3$ , empregado para avaliar de forma sistemática a influência de três fatores principais sobre as propriedades dos materiais obtidos: (A) a presença ou

ausência de  $\text{Ag}^+$ , (B) a presença ou ausência de  $\text{Cu}^{2+}$  e (C) a presença ou ausência de irradiação UV-Vis durante a síntese, fornecida por uma fonte MDEL (Anton Paar, nº de catálogo 16847). Para as amostras modificadas com um único metal, o teor de metal incorporado foi fixado em 5 mol% em relação ao  $\text{Zn}^{2+}$ . No caso das amostras com incorporação combinada de dois metais, empregaram-se frações equimolares de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  (2,5 mol% cada), mantendo-se constante o teor total de 5 mol% em relação ao  $\text{Zn}^{2+}$ . A combinação de três fatores em dois níveis resultou em um total de oito experimentos, permitindo a avaliação eficiente dos efeitos principais e de suas interações com um número reduzido de ensaios. Esta etapa do trabalho, a variável resposta associada ao planejamento experimental foi a geração de doadores de carga nos materiais obtidos. Essa abordagem foi adotada com o objetivo de explorar e modelar o comportamento do sistema dentro de um espaço experimental previamente definido, permitindo a obtenção de informações relevantes a partir de um número reduzido de ensaios, com consequente otimização de tempo e recursos laboratoriais.

A escolha de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  como espécies modificadoras fundamenta-se em sua relevância reconhecida em sistemas catalíticos para redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ . A prata é reportada como um dos materiais mais seletivos para a conversão de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ , devido à sua afinidade moderada por intermediários  $^*\text{CO}$  e à capacidade de favorecer a via reacional de dois elétrons, suprimindo reações competitivas, como a reação de desprendimento de hidrogênio. O cobre destaca-se por sua capacidade de promover a formação de produtos  $\text{C}_2^+$ , associada à estabilização e ao acoplamento de intermediários adsorvidos ( $^*\text{CO}$ ), bem como à participação de seus orbitais  $d$  nos processos de transferência eletrônica. A coexistência de diferentes estados de oxidação do cobre ( $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ) pode favorecer mecanismos dinâmicos de transferência de carga e modulação da estrutura eletrônica do catalisador. A Tabela 4

reúne as amostras obtidas, possibilitando a análise sistemática dos efeitos individuais e combinados das variáveis de síntese.

Tabela 4: Planejamento experimental e identificação das amostras de ZnO puras e modificadas com  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

| Identificação    | Modificação com $\text{Ag}^+$ | Modificação com $\text{Cu}^{2+}$ | MDEL |
|------------------|-------------------------------|----------------------------------|------|
| ZnO              | não                           | não                              | não  |
| ZnO(Ag)          | sim                           | não                              | não  |
| ZnO(Cu)          | não                           | sim                              | não  |
| ZnO(Ag/Cu)       | sim                           | sim                              | não  |
| ZnO[MDEL]        | não                           | não                              | sim  |
| ZnO(Ag)[MDEL]    | sim                           | não                              | sim  |
| ZnO(Cu)[MDEL]    | não                           | sim                              | sim  |
| ZnO(Ag/Cu)[MDEL] | sim                           | sim                              | sim  |

Para a etapa sintética, esquematizada na Figura 6, as amostras foram preparadas a partir da dissolução de 5,40 g de acetato de zinco (99%, Sigma-Aldrich, Burlington, EUA) e, conforme o sistema avaliado, 0,2089 g de nitrato de prata (99%, Sigma-Aldrich, Burlington, EUA) ou 0,2456 g de acetato de cobre (99%, Sigma-Aldrich, Burlington, EUA) em 50 mL de uma mistura etilenoglicol:(isopropanol:água), na proporção de 75:25 (v/v), sendo a fase isopropanol:água previamente preparada na razão 50:50 (v/v). O etilenoglicol (99%, Sigma-Aldrich, Burlington, EUA) foi empregado como solvente orgânico principal do sistema. O isopropanol foi empregado como agente sequestrante de radicais hidroxila, atuando como *scavenger* dessas espécies altamente reativas. Essa função contribui para o deslocamento do equilíbrio das reações fotoquímicas no meio, favorecendo a formação de elétrons hidratados, os quais desempenham papel fundamental na redução das espécies metálicas presentes em solução. Como consequência, esse ambiente redutor pode facilitar a incorporação das espécies na rede cristalina e promover a formação de estados de oxidação mistos, influenciando diretamente

as propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais obtidos.

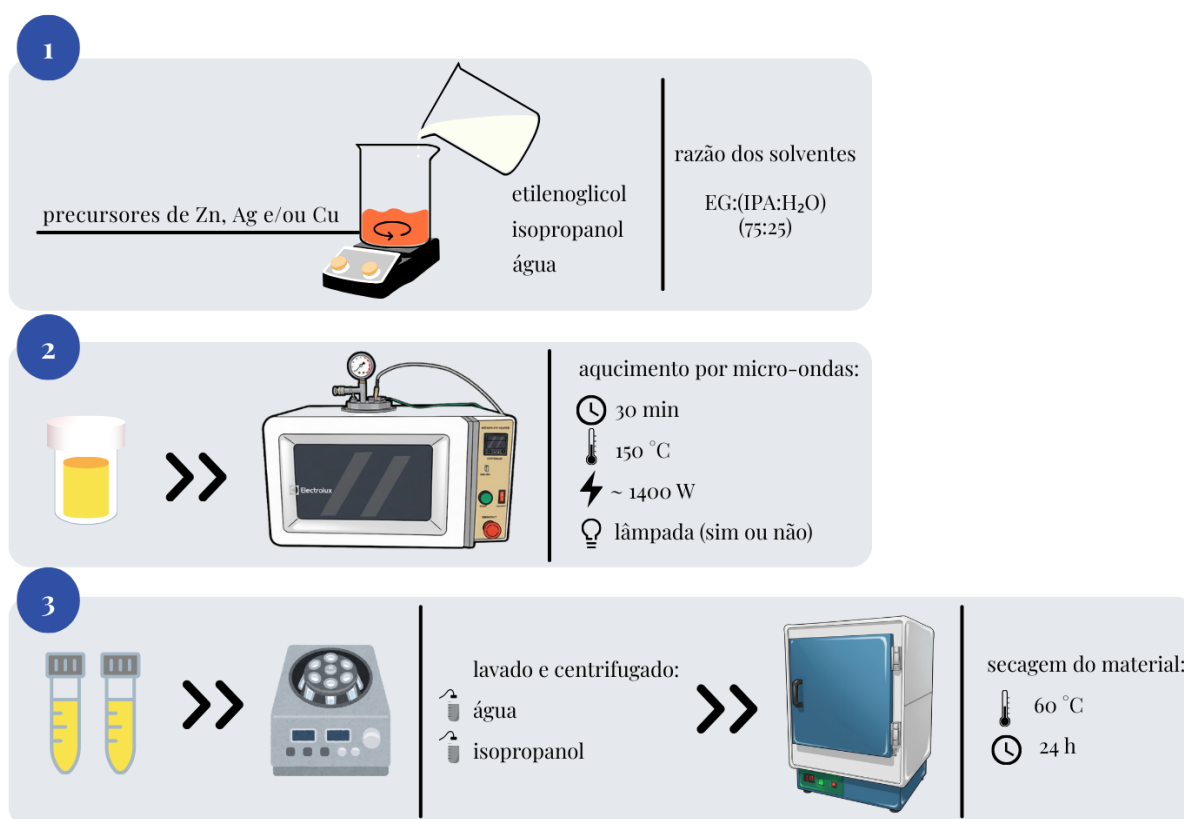


Figura 6: Fluxograma da síntese de nanopartículas de ZnO puras e modificadas com Ag<sup>+</sup> e/ou Cu<sup>+</sup>, via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, com ou sem irradiação UV-Vis.

Nas amostras modificadas com um único metal, as quantidades de Ag<sup>+</sup> ou Cu<sup>2+</sup> utilizadas corresponderam a um teor metálico teórico de 5 mol% em relação ao Zn<sup>2+</sup>. Para as amostras modificadas com dois metais combinados, manteve-se a mesma quantidade de acetato de zinco, empregando-se 0,1045 g de nitrato de prata e 0,1228 g de acetato de cobre, equivalentes a 2,5 mol% de cada metal, de modo a preservar o teor total em 5 mol% em relação ao Zn<sup>2+</sup>. Nos experimentos conduzidos sob irradiação simultânea de micro-ondas e UV-Vis, os precursores químicos e a fonte luminosa MDEL foram acondicionados em um reator de PTFE, conforme descrito por Moreira e colaboradores.<sup>30</sup> Em sínteses conduzidas apenas com micro-ondas, a MDEL não foi inserida no reator. O reator, devidamente selado, foi posicionado em um forno de micro-ondas adaptado MEO44 (Elec-

trolux, 60 Hz, Manaus, Brasil) e submetido à irradiação a uma temperatura aproximada de 150 °C, mantida por controle automático de potência, por um período de 30 min. A potência máxima do equipamento é de 1400 W, sendo modulada por acionamento intermitente do *magnetron* a fim de assegurar a estabilidade térmica do sistema.

Após a síntese, os materiais obtidos foram submetidos à centrifugação e, em seguida, lavados sucessivamente com água ultrapura e isopropanol, visando à remoção de resíduos de precursores e subprodutos da reação. Posteriormente, os sólidos foram secos em estufa a 60 °C por 24 h. A temperatura do sistema foi continuamente monitorada por meio de um termopar acoplado ao equipamento, permitindo o acompanhamento em tempo real das condições reacionais. Por meio dessa abordagem, foi possível obter oito amostras distintas, identificadas como ZnO, ZnO(Ag), ZnO(Cu), ZnO(Ag/Cu), ZnO[MDEL], ZnO(Ag)[MDEL], ZnO(Cu)[MDEL] e ZnO(Ag/Cu)[MDEL], permitindo a avaliação isolada e combinada dos efeitos da irradiação e da incorporação das espécies modificadoras sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e o desempenho catalítico dos materiais, os quais foram posteriormente aplicados em estudos de redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>.

## 4.2 Caracterização dos materiais

Todas as amostras sintetizadas, independentemente da modificação realizada ou das condições de síntese, foram submetidas a um conjunto padronizado e completo de técnicas físico-químicas e eletroquímicas, permitindo comparação direta entre os diferentes sistemas e isolando os efeitos da espécie modificadora metálica e da irradiação UV-Vis sobre as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e eletrônicas dos materiais. Essa abordagem integrada é fundamental para correlacionar a estrutura e composição dos nanomateriais com seu desempenho em redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>.

A estrutura cristalina foi investigada por *X-ray diffraction* (XRD) em um difratômetro Rigaku D/Max-2500PC (Rigaku, Tóquio, Japão), operando com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm). Os difratogramas foram coletados no intervalo de 10° a 110° ( $2\theta$ ), com passo de 0,02° e tempo de contagem de 1 min por passo. O refinamento estrutural foi realizado pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS-EXPGUI,<sup>117</sup> permitindo a determinação precisa dos parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho médio de cristalito e fração de defeitos estruturais. Essa caracterização fornece informações essenciais sobre a influência da espécie modificadora e da irradiação UV-Vis na distorção da rede cristalina, a qual impacta diretamente na densidade de sítios ativos e na eficiência catalítica.

A morfologia, tamanho e distribuição das partículas foram avaliados por *Transmission Electron Microscopy* (TEM). As micrografias foram adquiridas em um microscópio FEI TECNAI F20 (FEI, Hillsboro, EUA), operando a 200 kV. O tamanho médio das nanopartículas foi obtido por análise estatística de aproximadamente 150 partículas representativas. Análises complementares de *High-Resolution TEM* (HR-TEM) e *Selected Area Electron Diffraction* (SAED) permitiram avaliar a cristalinidade, medir distâncias interplanares e identificar as fases cristalinas presentes, além de revelar defeitos, bordas de grão e heteroestruturas induzidas pela modificação. Essas informações são críticas para compreender a atividade eletrocatalítica e a seletividade de produtos na redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>, pois a presença de defeitos e bordas de grão influencia diretamente a adsorção de intermediários reativos. A morfologia superficial e a organização tridimensional das nanoestruturas foram examinadas por *Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy* (FEG-SEM) utilizando um microscópio Supra 35-VP (Carl Zeiss, Oberkochen, Alemanha), operando a 5 kV. A composição elementar e distribuição das espécies modificadoras foram determinadas por *Energy Dis-*

*persive X-ray Spectroscopy* (EDS) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM4000 Plus (Hitachi, Tóquio, Japão), operando a 15 kV no modo de elétrons retroespalhados, com ampliações de até 15.000 $\times$ . Essas análises permitem avaliar a homogeneidade da incorporação metálica, fator crítico para a estabilidade e seletividade catalítica.

As propriedades ópticas foram investigadas por *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS), utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2600 (Shimadzu, Quioto, Japão) equipado com esfera integradora, na faixa de 200 a 800 nm. As energias de bandgap foram estimadas por meio da transformação de Kubelka-Munk e construção de gráficos de Tauc, considerando transições diretas permitidas. Essa caracterização permite correlacionar modificações eletrônicas induzidas pela modificação com metais selecionados e UV-Vis com a geração de doadores de carga, o que influencia a cinética de transferência eletrônica nos processos de redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>.

A caracterização eletroquímica foi realizada por meio de curvas de Mott-Schottky, obtidas a partir de medidas de capacitância em função do potencial em uma célula de três eletrodos associada a um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm, Herisau, Suíça). Filmes finos dos materiais foram depositados sobre substratos de *Fluorine-doped Tin Oxide* (Sigma-Aldrich, EUA) por *spin-coating*, a partir de dispersões alcoólicas dos pós sintetizados. As medições foram conduzidas em solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, com amplitude de perturbação de 10 mV e frequência de 1 kHz, no intervalo de potenciais de 0,85 a -0,15 V versus RHE. O eletrodo de referência foi Ag/AgCl/KCl saturado (Sigma-Aldrich, Burlington, EUA), e o contraeletrodo consistiu em uma placa de platina. Os potenciais foram convertidos para a escala do *Reversible Hydrogen Electrode* (RHE) por meio da Equação 1, garantindo comparabilidade dos dados eletroquímicos.

Essa análise fornece informações essenciais sobre a densidade de portadores de carga, tipo de condutividade e potencial de banda plana, parâmetros cruciais para explicar diferenças de desempenho catalítico entre os materiais estudados. A escolha das curvas de Mott-Schottky como ferramenta de caracterização eletrônica fundamenta-se na necessidade de quantificar a densidade de portadores de carga e o tipo de condutividade dos materiais sintetizados. Esses parâmetros são particularmente relevantes para catalisadores à base de ZnO, uma vez que variações no caráter semicondutor tipo-*n* influenciam diretamente a eficiência de transferência eletrônica para intermediários da redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>.

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,198 + (0,059 \times \text{pH}_{\text{eletrólito}}) \quad (1)$$

Em resumo, a integração dessas técnicas permite estabelecer correlações diretas entre modificação de ZnO por metais de transição, defeitos estruturais, propriedades eletrônicas e atividade catalítica, fornecendo uma base robusta para a interpretação dos resultados de redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>.

### 4.3 Avaliação eletroquímica das nanoestruturas de ZnO

#### 4.3.1 Preparação dos eletrodos

Os catalisadores foram incorporados na forma de *Gas Diffusion Electrodes* (GDEs) por meio da deposição de uma tinta catalítica sobre papel carbono, com área geométrica controlada de 2 cm × 1 cm. A preparação da tinta catalítica consistiu na dispersão de 8 mg de material sólido, sendo 4 mg de carbono condutor (Vulcan XC-72, Fuel Cell Store, Bryan, EUA) e 4 mg do catalisador à base de ZnO (puro ou modificado). Para os sistemas ZnO modificado com Co<sup>2+</sup>, foram adicionados 17 µL de ionômero aniônico Sustainion

XA-95% (em etanol, Dioxide Materials Inc., Boca Raton, EUA) e 1 mL de uma solução água:isopropanol (1:1, v/v), visando otimizar a condução iônica e a adesão da camada catalítica ao substrato. Para os sistemas de ZnO modificado com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ , foram adicionados 17  $\mu\text{L}$  de solução de Nafion<sup>-117</sup> (5% em álcool) e 1 mL de isopropanol, garantindo propriedades análogas de ligação e transporte iônico compatíveis com a configuração de célula utilizada. As suspensões foram submetidas à ultrassonicação por 1 h, assegurando homogeneização eficiente e dispersão uniforme das partículas catalíticas e do agente ligante. Em seguida, as tintas catalíticas foram depositadas sobre papel carbono (Sigracet 39BB, Bonn, Alemanha) por meio da técnica de *spray-coating*, permitindo o controle da espessura e da uniformidade da camada ativa. Para os sistemas de ZnO modificado com  $\text{Co}^{2+}$ , obteve-se uma carga mássica de  $0,75 \text{ mg cm}^{-2}$ , enquanto para os sistemas de ZnO modificado com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$  a carga mássica foi de  $1,5 \text{ mg cm}^{-2}$ . Após a deposição, os eletrodos foram mantidos em dessecador à temperatura ambiente por, no mínimo, 24 h, com o objetivo de promover a completa evaporação dos solventes, garantir a estabilização da camada catalítica e evitar contaminações residuais por álcool antes da realização dos ensaios eletroquímicos. As Figuras 7 e 8 ilustram o procedimento de fabricação dos eletrodos.

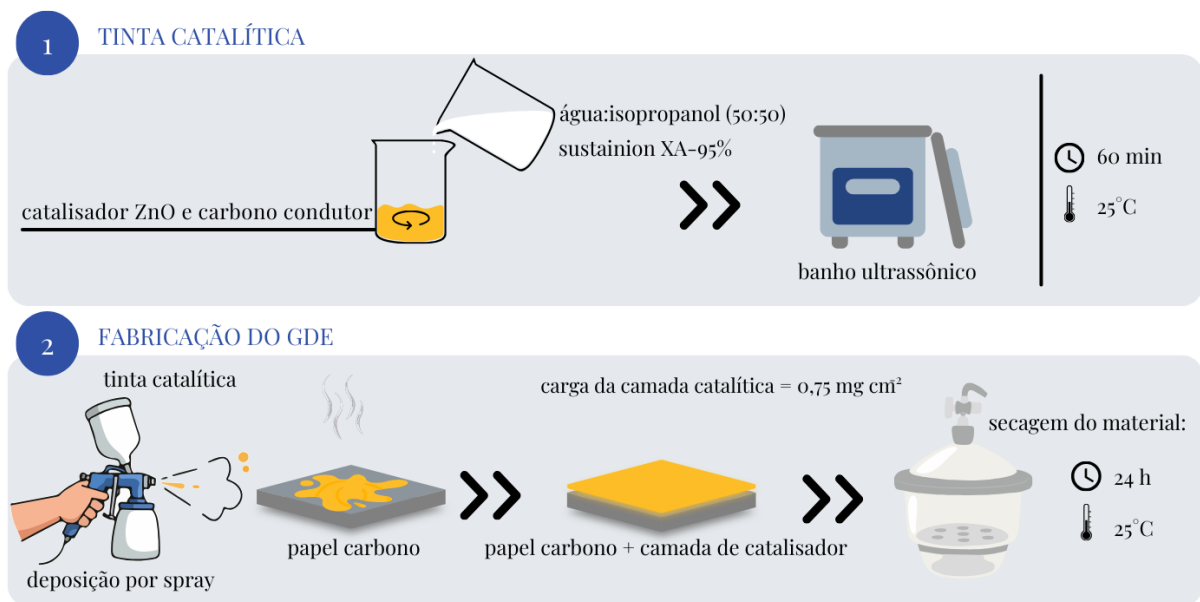


Figura 7: Procedimento de fabricação de eletrodos usando nanopartículas à base de ZnO modificado com  $\text{Co}^{2+}$ .

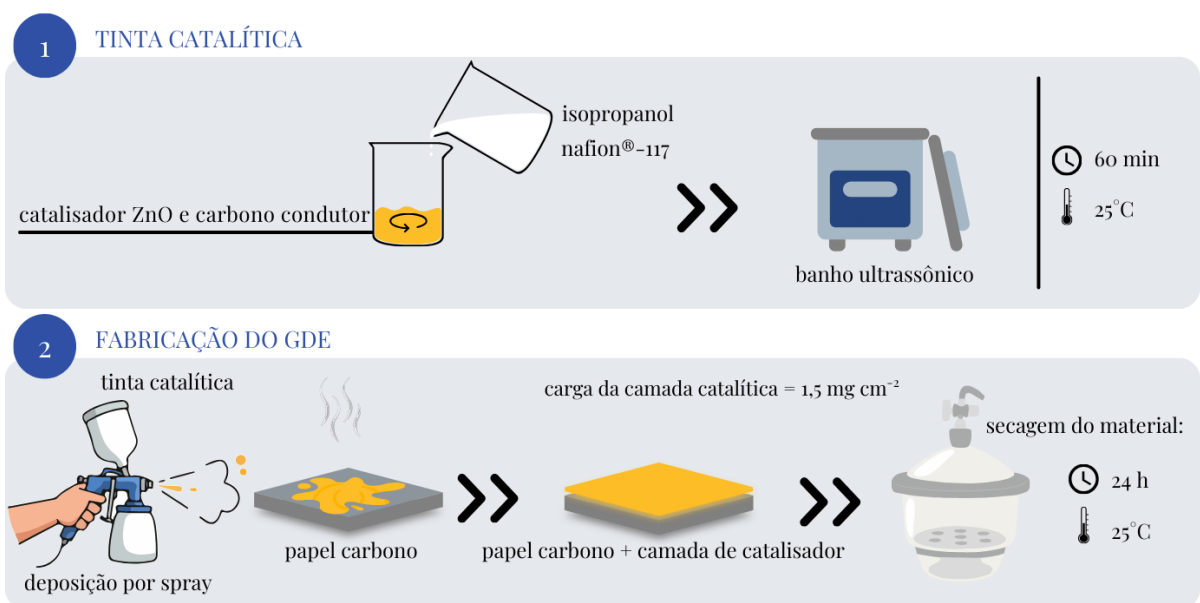


Figura 8: Procedimento de fabricação de eletrodos usando nanopartículas de ZnO puro e ZnO modificado com  $\text{Ag}^+$  e/ou  $\text{Cu}^{2+}$

#### 4.3.2 Configuração da célula e condições experimentais

Os experimentos de redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  foram conduzidos utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204 (Metrohm, Herisau, Suíça), controlado pelo software NOVA 2.1.4, acoplado a

uma célula eletroquímica de fluxo (micro flow cell, Electrocell, Amherst, EUA) ou a uma célula do tipo *membrane electrode assembly* (MEA), fabricação própria, Brasil, conforme o sistema avaliado, a fim de garantir regime estacionário de operação e controle preciso das condições reacionais.

Para os sistemas ZnO modificados com  $\text{Co}^{2+}$  (Figura 9), empregou-se uma célula de fluxo com compartimentos catódico e anódico separados por uma membrana de troca aniônica (AEM, FAB-PK-130, Fuel Cell Store, Bryan, EUA), prevenindo a mistura dos produtos formados e assegurando o transporte seletivo de íons. O eletrodo de trabalho consistiu no GDE preparado com os catalisadores à base de ZnO ou ZnO(Co), com área geométrica de  $2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  ( $2 \text{ cm}^2$ ). Uma espuma de níquel foi utilizada como contraeletrodo, enquanto um eletrodo de referência Ag/AgCl *leak-free* foi empregado para o controle preciso do potencial. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de KOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (Sigma-Aldrich, Burlington, EUA), preparada com água ultrapura (resistividade  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ). A solução foi continuamente circulada em ambos os compartimentos a uma vazão de  $6 \text{ mL min}^{-1}$  por meio de uma bomba peristáltica. Durante os ensaios, o compartimento catódico foi alimentado com  $\text{CO}_2$  gasoso de alta pureza (99,99%, White Martins, Brasil), a uma vazão constante de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , controlada por um rotâmetro manual Supelco, assegurando saturação adequada do eletrodo e condições reacionais reproduzíveis. As eletrólises foram realizadas sob controle potenciostático, em potenciais aplicados variando de  $-0,6$  a  $-1,0 \text{ V vs RHE}$ , com monitoramento contínuo da corrente e dos parâmetros operacionais por meio do software NOVA. Os produtos gasosos formados foram coletados e analisados em intervalos regulares de 30 min ao longo dos experimentos, permitindo a determinação das eficiências faradaicas, taxas de produção e estabilidade operacional dos eletrodos.

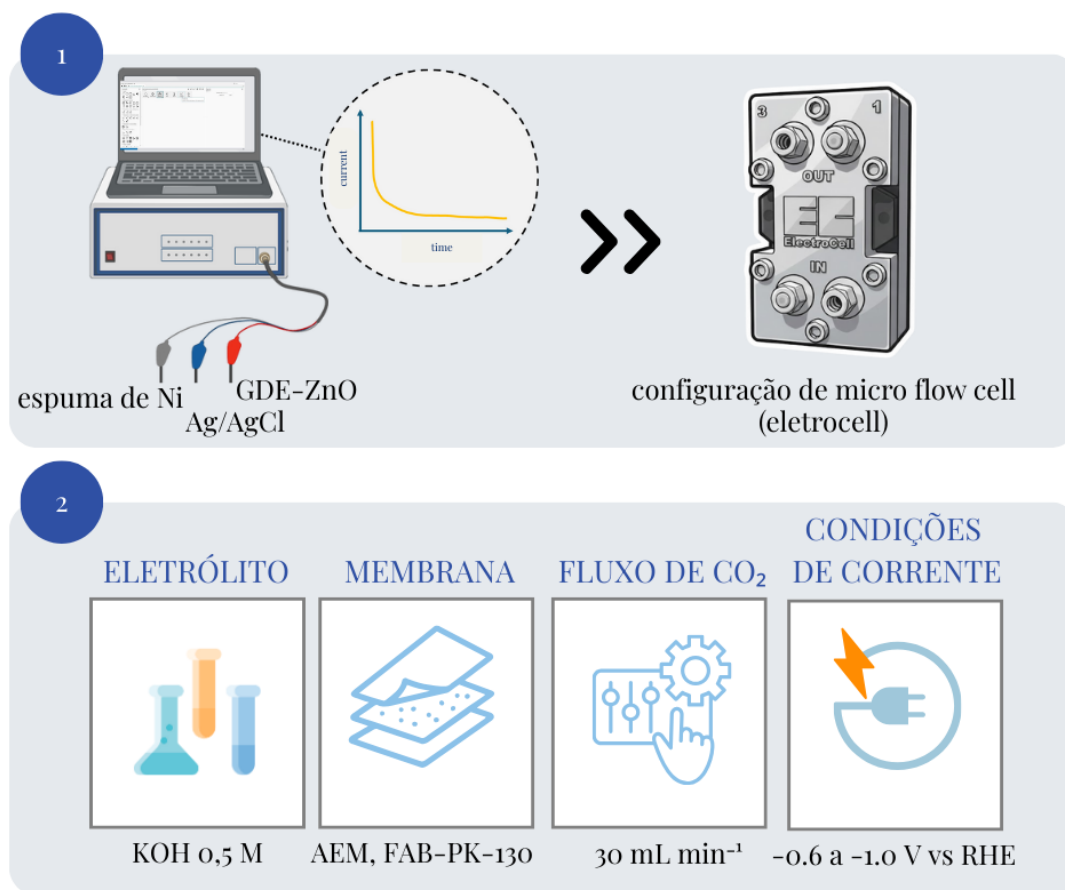


Figura 9: Configuração e condições experimentais para aplicação de eletrodos usando nanopartículas de ZnO puras e modificadas com Co<sup>2+</sup>.

Para os sistemas ZnO modificados com Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e com incorporação combinada de dois metais Ag<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> (Figura 10), os experimentos foram conduzidos em célula do tipo MEA, operando em configuração de dois eletrodos. O eletrodo de trabalho consistiu no GDE preparado com os materiais à base de ZnO, com área geométrica de 2 cm × 1 cm (2 cm<sup>2</sup>), enquanto espuma de níquel foi utilizada como contraeletrodo. Os compartimentos foram separados por uma membrana de troca aniônica Sustainion<sup>®</sup>, assegurando a condução seletiva de íons e a separação física entre os eletrodos. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, Burlington, EUA), preparada com água ultrapura (resistividade 18,2 MΩ cm). A solução foi continuamente circulada apenas no compartimento do anólito a uma vazão de 6 mL min<sup>-1</sup> por meio de uma

bomba peristáltica. Durante os ensaios, o compartimento catódico foi alimentado com CO<sub>2</sub> gasoso de alta pureza (99,99%, White Martins, Brasil), a uma vazão constante de 30 mL min<sup>-1</sup>, regulada por um controlador de fluxo (SFC600, Sensirion AG, Suíça). Não foi utilizado católito líquido, caracterizando operação em regime de célula seca no lado catódico. As eletrólises foram conduzidas sob controle galvanostático, com densidades de corrente variando de -5 a -100 mA cm<sup>-2</sup>, visando avaliar o desempenho eletrocatalítico dos eletrodos sob diferentes regimes de operação. Os produtos gasosos formados foram coletados e analisados em intervalos regulares de 30 min, permitindo a determinação das eficiências faradaicas, taxas de produção e estabilidade operacional dos sistemas.

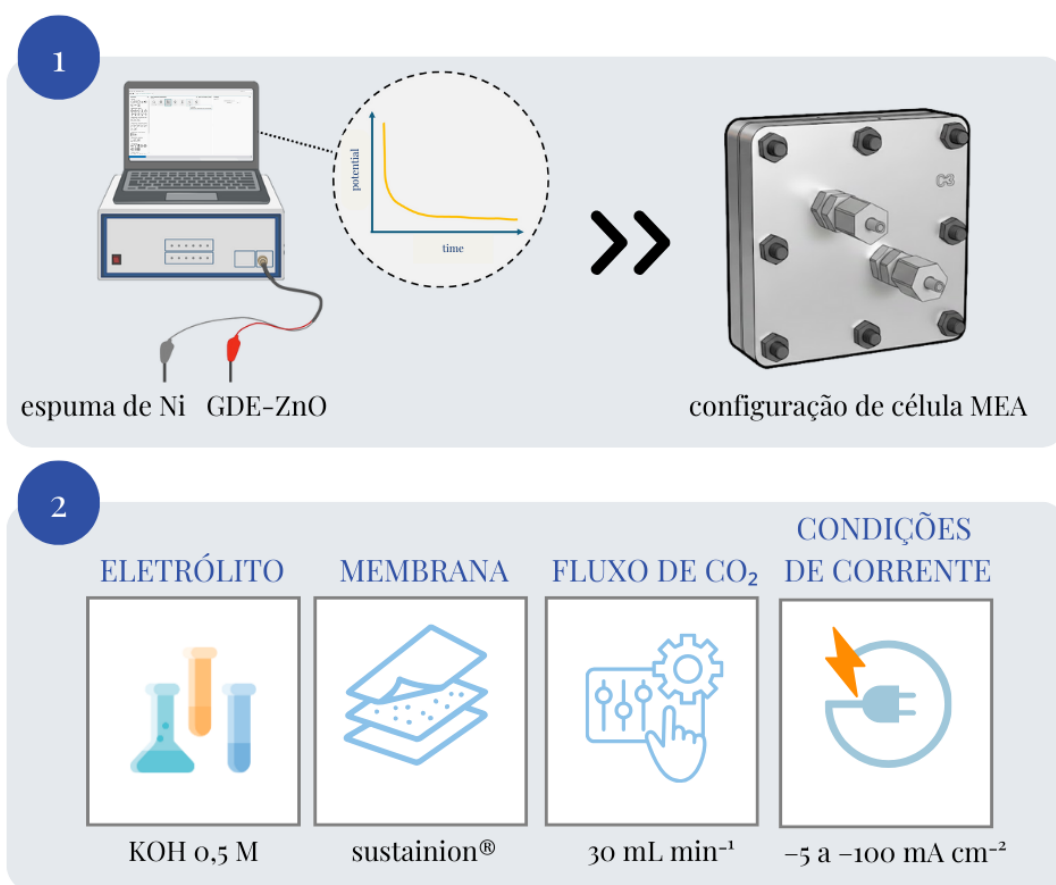


Figura 10: Configuração e condições experimentais para aplicação de eletrodos usando nanopartículas de ZnO puras e modificadas com Ag<sup>+</sup> e/ou Cu<sup>2+</sup>.

### 4.3.3 Expansão do planejamento experimental para ensaios eletroquímicos

Para avaliar de forma sistemática o desempenho eletrocatalítico das nanoestruturas de ZnO obtidas, o planejamento experimental inicialmente definido para a síntese de cada sistema foi expandido para incluir variáveis operacionais associadas às eletrólises de CO<sub>2</sub>. Essa abordagem permitiu correlacionar não apenas a modificação metálica e a irradiação UV-Vis, mas também as condições de operação dos eletrodos com a eficiência faradaica na formação do produto CO. As Tabelas 5 e 6 apresentam as combinações de fatores avaliadas em cada planejamento expandido.

Tabela 5: Planejamento experimental expandido para ZnO puro e ZnO modificado com Co<sup>2+</sup>.

| Amostra         | Modificação com Co <sup>2+</sup> | MDEL | Potencial aplicado [V vs RHE] |
|-----------------|----------------------------------|------|-------------------------------|
| ZnO-1           | não                              | não  | -0,8                          |
| ZnO(Co)-2       | sim                              | não  | -0,8                          |
| ZnO[MDEL]-3     | não                              | sim  | -0,8                          |
| ZnO(Co)[MDEL]-4 | sim                              | sim  | -0,8                          |
| ZnO-5           | não                              | não  | -1,0                          |
| ZnO(Co)-6       | sim                              | não  | -1,0                          |
| ZnO[MDEL]-7     | não                              | sim  | -1,0                          |
| ZnO(Co)[MDEL]-8 | sim                              | sim  | -1,0                          |

No caso do sistema ZnO modificado com Co<sup>2+</sup>, o planejamento original 2<sup>2</sup>, baseado na presença/ausência de Co<sup>2+</sup> e na presença/ausência de irradiação UV-Vis, foi expandido para um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. A terceira variável selecionada foi o potencial aplicado durante a eletrólise, com dois níveis representativos dentro da faixa experimental utilizada (-0,8 e -1,0 V vs RHE). A variável resposta deste planejamento expandido foi a eficiência faradaica para a formação de CO, permitindo identificar de forma sistemática as condições operacionais que maximizam a produção do produto desejado. De forma análoga, para o sistema ZnO modificado com Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e

Tabela 6: Planejamento experimental expandido 2<sup>4</sup> para ZnO puro e ZnO modificado com Ag<sup>+</sup> e/ou Cu<sup>2+</sup>.

| Amostra             | Modificação com Ag <sup>+</sup> | Modificação com Cu <sup>2+</sup> | MDEL | Densidade de corrente [mA cm <sup>-2</sup> ] |
|---------------------|---------------------------------|----------------------------------|------|--|
| ZnO-1               | não                             | não                              | não  | -50  |
| ZnO(Ag)-2           | sim                             | não                              | não  | -50  |
| ZnO(Cu)-3           | não                             | sim                              | não  | -50  |
| ZnO(Ag/Cu)-4        | sim                             | sim                              | não  | -50  |
| ZnO[MDEL]-5         | não                             | não                              | sim  | -50  |
| ZnO(Ag)[MDEL]-6     | sim                             | não                              | sim  | -50  |
| ZnO(Cu)[MDEL]-7     | não                             | sim                              | sim  | -50  |
| ZnO(Ag/Cu)[MDEL]-8  | sim                             | sim                              | sim  | -50  |
| ZnO-9               | não                             | não                              | não  | -100   |
| ZnO(Ag)-10          | sim                             | não                              | não  | -100   |
| ZnO(Cu)-11          | não                             | sim                              | não  | -100   |
| ZnO(Ag/Cu)-12       | sim                             | sim                              | não  | -100   |
| ZnO[MDEL]-13        | não                             | não                              | sim  | -100   |
| ZnO(Ag)[MDEL]-14    | sim                             | não                              | sim  | -100   |
| ZnO(Cu)[MDEL]-15    | não                             | sim                              | sim  | -100   |
| ZnO(Ag/Cu)[MDEL]-16 | sim                             | sim                              | sim  | -100   |

incorporação simultânea  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ , o planejamento original 2<sup>3</sup> (modificação com  $\text{Ag}^+$ , modificação com  $\text{Cu}^{2+}$  e irradiação UV-Vis) foi expandido para 2<sup>4</sup>, incorporando como quarta variável a densidade de corrente aplicada durante a eletrólise, com níveis representativos de  $-50$  e  $-100$   $\text{mA cm}^{-2}$ . A resposta do planejamento também foi a eficiência faradaica para CO, possibilitando a análise integrada dos efeitos da modificação, da irradiação e das condições operacionais na seletividade catalítica.

#### 4.3.4 Análise dos produtos e cálculo da eficiência faradaica

Os produtos gasosos formados durante a eletrólise foram transportados continuamente pelo fluxo de  $\text{CO}_2$  diretamente ao cromatógrafo gasoso para análise em linha, permitindo a quantificação em tempo real das espécies produzidas, sem necessidade de coleta intermediária. As análises foram realizadas por *Gas Chromatography* (GC), (Agilent 8860, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA), equipada com *Flame Ionization Detector* (FID) e *Thermal Conductivity Detector* (TCD), utilizando coluna capilar Carboxen 1010 PLOT (Supelco, Bellefonte, PA, EUA) e hélio como gás de arraste.

A eficiência faradaica (EF) de cada produto foi determinada a partir da relação entre a carga elétrica efetivamente empregada na formação do produto e a carga total transferida durante a eletrólise, conforme a Equação 2:

$$\text{EF}(\%) = \frac{n F N_{\text{produto}}}{Q_{\text{total}}} \times 100 \quad (2)$$

em que  $n$  é o número de elétrons envolvidos na formação do produto,  $F$  é a constante de Faraday,  $N_{\text{produto}}$  é o número de mols do produto formado e  $Q_{\text{total}}$  é a carga total medida durante o experimento.

Os produtos líquidos formados durante a eletrólise, no caso em

que havia católito (sistema 1, correspondente ao estudo com cobalto), foram coletados a partir do eletrólito e analisados por espectroscopia de *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR), empregando padrões internos apropriados para quantificação e correção do deslocamento químico. Essa abordagem permitiu a identificação precisa das espécies líquidas e a determinação de suas concentrações, complementando os dados obtidos por cromatografia gasosa. Em todos os casos, os produtos foram coletados em intervalos regulares de 30 min, possibilitando a avaliação da atividade catalítica dos sistemas.

## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Influência da dopagem com $\text{Co}^{2+}$ e da irradiação MDEL nas propriedades do ZnO e sua aplicação na redução eletroquímica de $\text{CO}_2$

#### 5.1.1 Propriedades físico-químicas dos materiais

As condições energéticas do sistema MW-UV-Vis HM são apresentadas na Figura 11(a). A aplicação de uma potência de micro-ondas de 600 W durante 10 min promoveu um aumento contínuo da temperatura do sistema até aproximadamente 190 °C, estabelecendo um regime térmico adequado para a formação do ZnO cristalino. Esses parâmetros foram intencionalmente selecionados de modo a assegurar a operação contínua da MDEL ao longo de todo o processo de síntese. Nessas condições, a MDEL apresentou um espectro de emissão amplo, abrangendo a faixa de 193 a 867 nm, conforme ilustrado na Figura 11(b).

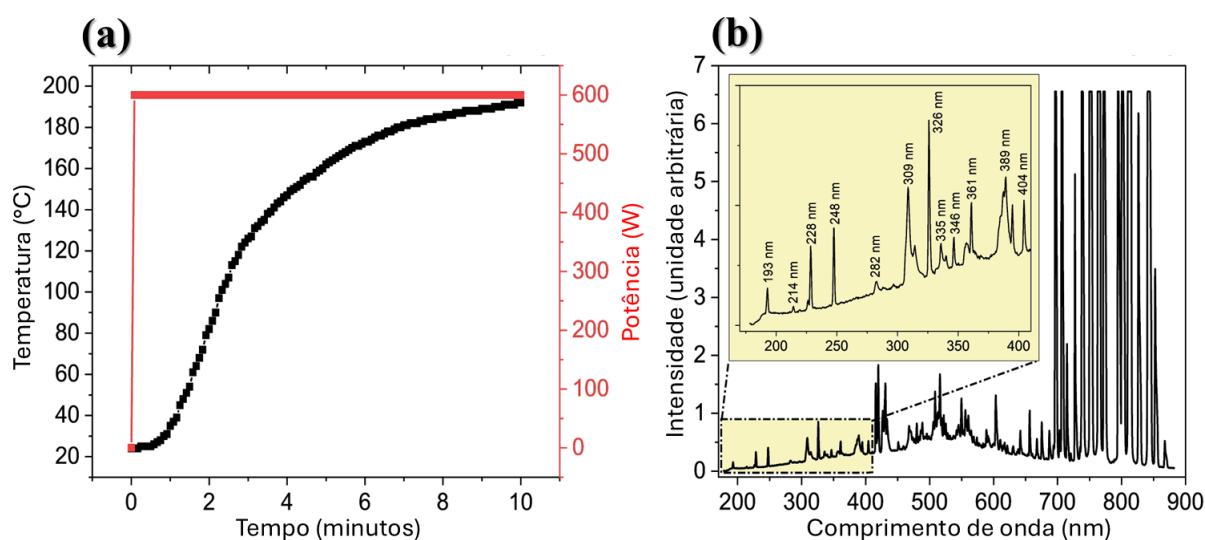


Figura 11: Variação de potência e temperatura no sistema de micro-ondas (a) e espectro de emissão da MDEL quando operado a 600 W (b).

As emissões na região do ultravioleta são particularmente rele-

vantes, uma vez que podem ser capazes de modificar de forma significativa o ambiente energético associado à formação de estruturas nanométricas de ZnO. A incidência dessa radiação não apenas interage com facetas específicas das nanoestruturas tridimensionais do óxido, influenciando sua energia superficial e cinética de crescimento, como também favorece a fotólise da mistura etilenoglicol/água presente no meio reacional, resultando na geração de diferentes espécies oxidantes.<sup>118</sup> A atuação conjunta da energia térmica, eletromagnética e luminosa cria um ambiente de síntese altamente reativo, no qual a dinâmica de nucleação e crescimento do ZnO pode ser significativamente modulada. Como consequência, espera-se que o processo de síntese influencie a estrutura cristalina e a morfologia dos materiais obtidos, aspectos que serão analisados e discutidos com base nos resultados de XRD a seguir.

O padrão de difração de raios X das amostras de ZnO puro e de ZnO modificado com  $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença e na ausência da MDEL, evidencia a formação de materiais monofásicos em todos os casos analisados, conforme apresentado na Figura 12(a). Todos os picos de difração observados foram indexados exclusivamente à fase cristalina do ZnO, em conformidade com os dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) nº 1011258, correspondente a uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita, pertencente ao grupo espacial  $P63mc$ , com duas unidades formulares por célula unitária ( $Z = 2$ ).<sup>119</sup> Não foram detectadas fases secundárias atribuídas ao cobalto metálico ou a óxidos de cobalto, indicando que a modificação não comprometeu a formação da fase hexagonal característica do ZnO.

A ampliação da região compreendida entre  $34^\circ$  e  $37^\circ$  revela um leve deslocamento dos picos associados aos planos cristalográficos (002), em  $34,4^\circ$ , e (101), em  $36,2^\circ$ , para ângulos ligeiramente maiores, com variações de até  $0,05^\circ$ , conforme mostrado na Figura 12(b). Esse deslocamento é mais pronunciado quando a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  é combinada ao uso da MDEL

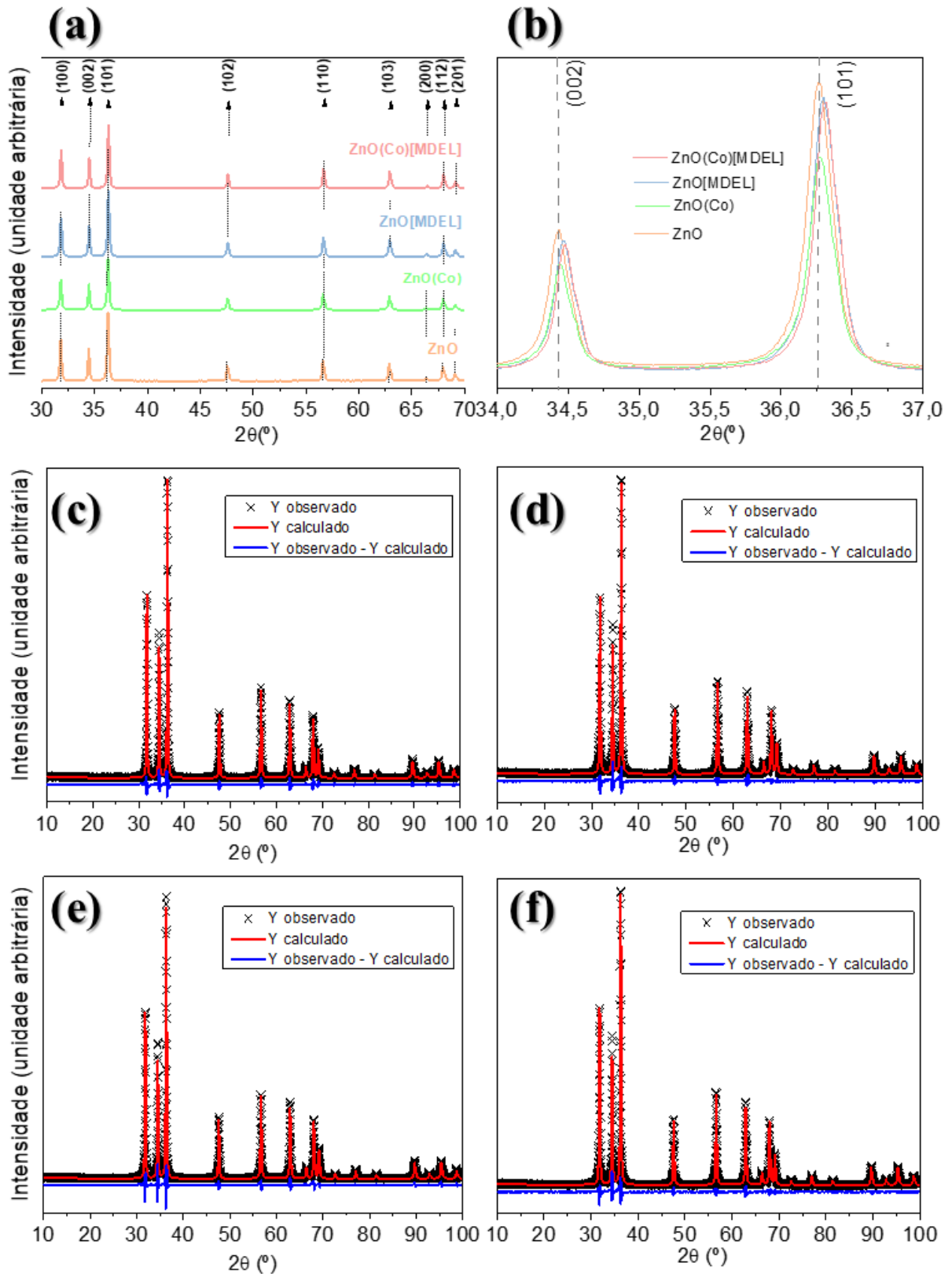


Figura 12: Padrão XRD das amostras de ZnO puro e dopado com  $\text{Co}^{2+}$ , sintetizados na presença ou ausência da MDEL (a), aproximação da região entre  $34^\circ$  e  $37^\circ$  (b) e resultados dos picos de difração refinados individualmente pela técnica de Rietveld (c-f). (c) ZnO, (d) ZnO(Co), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Co)[MDEL].

durante a síntese, sugerindo uma modulação mais intensa da rede cristalina sob essas condições. A utilização exclusiva da MDEL (ZnO[MDEL]) também promove alterações na posição dos picos, embora com menor magnitude quando comparada à amostra ZnO(Co)[MDEL].

De acordo com a literatura, a introdução de dopantes pode modificar as características da rede cristalina do material hospedeiro em função de diferenças nos raios iônicos ou atômicos.<sup>120</sup> No presente caso, a preservação da simetria hexagonal do ZnO indica que os íons  $\text{Co}^{2+}$  são incorporados predominantemente por substituição isovalente dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  na rede cristalina, e não por ocupação de sítios intersticiais. Esse comportamento é coerente com a similaridade entre os raios iônicos do  $\text{Co}^{2+}$  (0,072 nm) e do  $\text{Zn}^{2+}$  (0,074 nm), o que permite a substituição sem a introdução de deformações estruturais severas.<sup>121</sup> Além disso, a incidência de radiação UV-Vis durante a síntese atua como um fator adicional de modulação da rede cristalina, influenciando tanto a incorporação do dopante quanto a distribuição de defeitos estruturais.

Os resultados do refinamento de Rietveld são apresentados nas Figuras 12(c-f) e sumarizados na Tabela 7. Os baixos valores dos parâmetros de ajuste  $R_w$  indicam excelente concordância entre os difratogramas experimentais e os padrões calculados, confirmando a confiabilidade do refinamento para todas as amostras analisadas. A presença de picos de difração intensos e estreitos é indicativa de elevado grau de cristalinidade, embora a análise da microdeformação revele variações sutis em função das condições de síntese empregadas. Observa-se uma redução da microdeformação nas amostras sintetizadas sob irradiação da MDEL e na presença de  $\text{Co}^{2+}$ , efeito que pode ser atribuído à reorganização local da rede cristalina promovida por esses parâmetros. Esse processo favorece a formação de partículas com diferentes densidades de defeitos estruturais, tensões residuais e distorções locais da

rede, impactando diretamente as propriedades eletrônicas e superficiais dos materiais obtidos.<sup>122,123</sup> Tais modificações estruturais são particularmente relevantes no contexto da redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>, uma vez que a densidade e a natureza dos defeitos podem influenciar o transporte eletrônico e a estabilização de intermediários reacionais.

Para aprofundar a análise das modificações estruturais induzidas pela dopagem e pelo método de síntese, o tamanho de cristalito e a microdeformação da rede foram estimados a partir da abordagem de Williamson-Hall, que permite separar as contribuições de alargamento de pico associadas ao tamanho de domínio cristalino e às tensões internas da rede. O tamanho médio de cristalito ( $D$ ) e a microdeformação ( $\varepsilon$ ) foram determinados utilizando a relação:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (3)$$

em que  $\beta$  corresponde à largura à meia altura *full width at half maximum* (FWHM) dos picos de difração corrigida pelo alargamento instrumental,  $\theta$  é o ângulo de Bragg,  $k$  é o fator de forma (0,9),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raios X,  $D$  representa o tamanho médio de cristalito e  $\varepsilon$  está associado à microdeformação da rede cristalina. Os valores obtidos para esses parâmetros, juntamente com os demais resultados estruturais derivados do refinamento de Rietveld, são apresentados na Tabela 7.

A análise dos parâmetros de rede revela uma redução progressiva do volume da célula unitária na sequência ZnO  $\rightarrow$  ZnO(Co)  $\rightarrow$  ZnO[MDEL]  $\rightarrow$  ZnO(Co)[MDEL], indicando uma contração sutil da rede cristalina. Esse comportamento é consistente com a incorporação substitucional de Co<sup>2+</sup> nos sítios ocupados por Zn<sup>2+</sup>, bem como com a influência do ambiente energético proporcionado pela MDEL, que favorece uma reorganização estrutural mais compacta e energeticamente estável. Em relação ao tamanho de cristalito,

Tabela 7: Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld das amostras de ZnO, tamanho de cristalito, microdeformação, tamanho radial e energia de bandgap ( $E_g$ ) das nanoestruturas 3D de ZnO.

| Amostra       | Parâmetros de rede / Å |            |             | Vol. célula / Å <sup>3</sup> | Cristalito / nm | Microdef. $R_w$ | Radial / nm |
|---------------|------------------------|------------|-------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-------------|
|               | $a = b$                | $c$        |             |                              |                 |                 |             |
| ZnO           | 3,25088(5)             | 5,20770(7) | 47,6626(9)  | 83,7                         | 1004,1          | 11,7            | 82,8 ± 17,3 |
| ZnO(Co)       | 3,25025(6)             | 5,20644(7) | 47,6327(10) | 67,0                         | 836,7           | 11,8            | 86,6 ± 21,6 |
| ZnO[MDEL]     | 3,24896(6)             | 5,20497(7) | 47,5815(10) | 75,3                         | 836,5           | 12,3            | 76,8 ± 16,4 |
| ZnO(Co)[MDEL] | 3,248008(0)            | 5,20352(0) | 47,5400(0)  | 87,3                         | 844,6           | 14,2            | 84,6 ± 16,3 |

observa-se que a dopagem isolada com  $\text{Co}^{2+}$  promove uma redução (83,7 para 67,0 nm), indicando que a presença do dopante pode vir a aumentar a densidade de defeitos e de sítios de nucleação, dificultando o crescimento dos domínios cristalinos. A amostra sintetizada apenas sob ação da MDEL apresenta cristalitos ligeiramente menores (75,3 nm) em comparação ao ZnO puro, sugerindo que, nessas condições, há predominância da nucleação sobre o crescimento cristalino. Entretanto, quando a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  é combinada à síntese sob irradiação MDEL, verifica-se um aumento do tamanho de cristalito (87,3 nm), resultando nos maiores domínios cristalinos entre as amostras analisadas. Esse comportamento evidencia um efeito sinérgico entre dopagem e ambiente energético, no qual a energia térmica, eletromagnética e luminosa fornecida durante a síntese pode aumentar a mobilidade atômica e favorece processos de difusão e reorganização estrutural, superando o efeito limitante da dopagem sobre o crescimento cristalino. Em conjunto, os resultados evidenciam que tanto a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  quanto a aplicação da MDEL não apenas preservam a fase wurtzita do ZnO, mas modulam de forma significativa o regime de nucleação e crescimento cristalino, a densidade de defeitos e o grau de ordem estrutural. Essas alterações microestruturais são particularmente relevantes para a redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ , uma vez que o tamanho de domínio cristalino e a distribuição de defeitos influenciam diretamente o transporte eletrônico, a energia superficial e a estabilização de intermediários reacionais na superfície catalítica.

As características morfológicas das amostras de ZnO puro e dopado com  $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença e na ausência da MDEL, foram investigadas por SEM e TEM, com o objetivo de elucidar os efeitos combinados da dopagem metálica e da irradiação UV-Vis sobre a nucleação, o crescimento cristalino e a organização tridimensional das partículas. As micrografias obtidas por SEM são apresentadas na Figura 13. Em todas

as amostras, observa-se a formação predominante de nanobastões de ZnO com morfologia hexagonal e extremidades afiladas, frequentemente descritas como do tipo *pencil-like*, típicas de sistemas de ZnO crescidos anisotropicamente.<sup>124</sup> Essas nanoestruturas apresentam uma base prismática hexagonal, com dimensões radiais distribuídas entre 50 e 86 nm, além de uma ampla variação nos comprimentos e espessuras, indicando que os processos de nucleação e crescimento são fortemente influenciados pelos parâmetros de síntese. A presença dessa distribuição dimensional sugere a coexistência de diferentes regimes de crescimento, possivelmente associados a variações locais na supersaturação e na disponibilidade de espécies reativas durante o processo hidrotérmico assistido. Além das estruturas bem definidas, observa-se a presença de nanobastões que não sofreram auto-organização completa, permanecendo na forma de partículas hexagonais irregulares. Também são identificadas regiões contendo estruturas aglomeradas compostas por bastões com dimensões inferiores a 10 nm, o que indica a formação simultânea de populações nanométricas distintas. Esse comportamento pode ser atribuído à competição entre processos de crescimento orientado e nucleação secundária, intensificada pela atuação combinada do campo eletromagnético das microondas e da radiação UV-Vis proveniente da MDEL.

As imagens TEM apresentadas na Figura 14, bem como as micrografias HR-TEM indicadas nos *insets*, corroboram os resultados obtidos por SEM, evidenciando a formação predominante de partículas hexafacetadas com dimensões superiores a 50 nm e morfologia do tipo *pencil-like*. Adicionalmente, observa-se a presença de partículas com dimensões inferiores a 10 nm, também delimitadas por faces hexagonais. A análise das distâncias interplanares obtidas a partir dos padrões de difração ao longo do eixo longitudinal dos nanobastões revelou espaçamentos de 0,295; 0,272; 0,252; 0,232 e 0,167 nm, correspondentes aos planos cristalográficos (100), (100), (101),

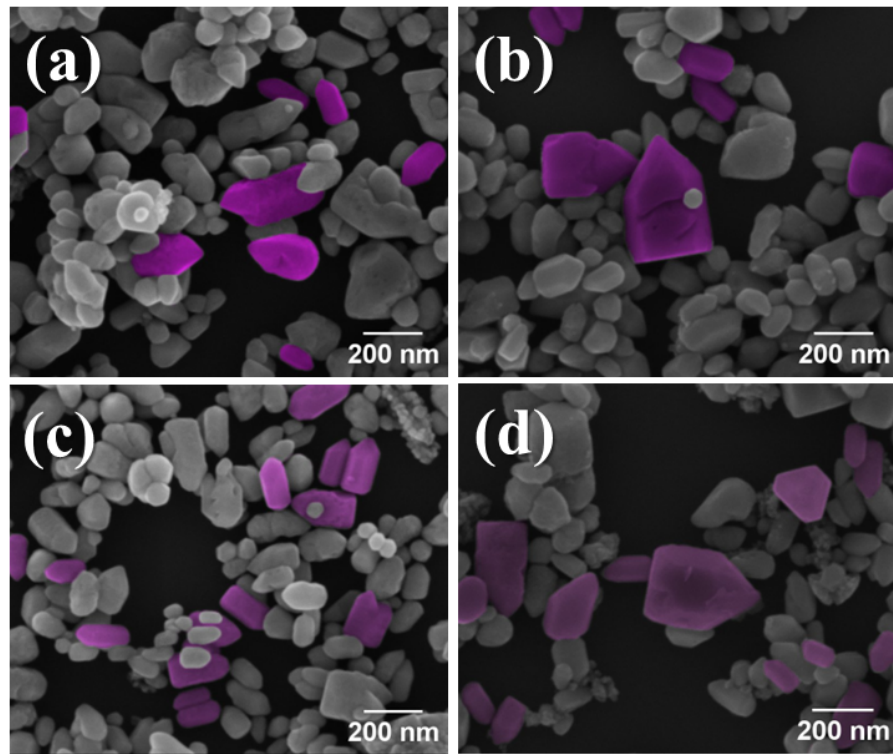


Figura 13: Imagens SEM de amostras de ZnO puro e dopado com  $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença ou ausência da MDEL (a-d). (a) ZnO, (b) ZnO(Co), (c) ZnO[MDEL], (d) ZnO(Co)[MDEL].

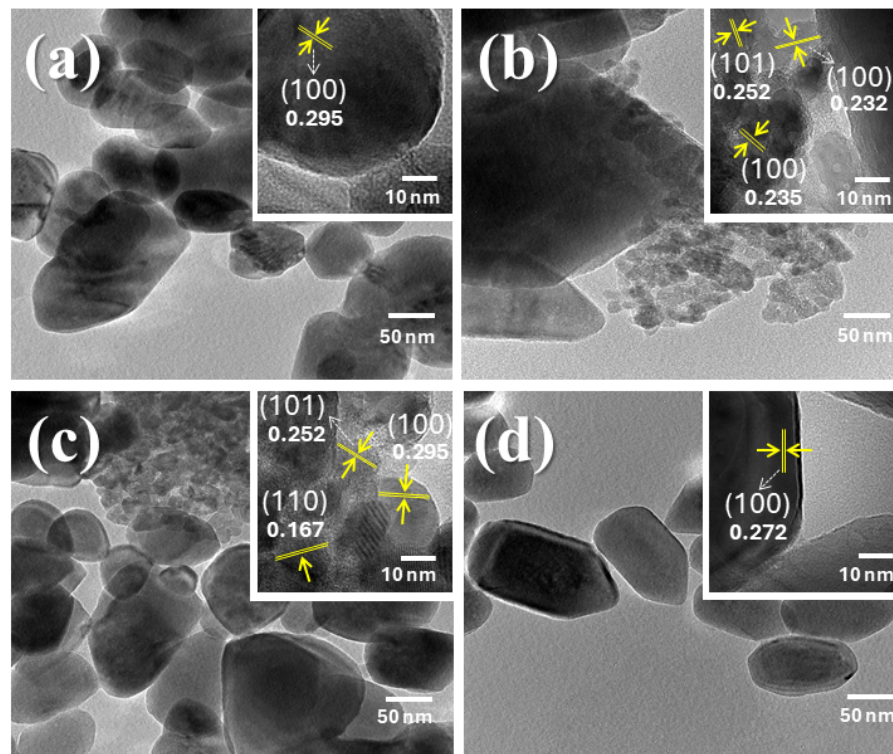


Figura 14: Imagens de TEM e HR-TEM (*insets*) de amostras de ZnO puro e dopado com  $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença ou ausência da MDEL (a-d). (a) ZnO, (b) ZnO(Co), (c) ZnO[MDEL], (d) ZnO(Co)[MDEL].

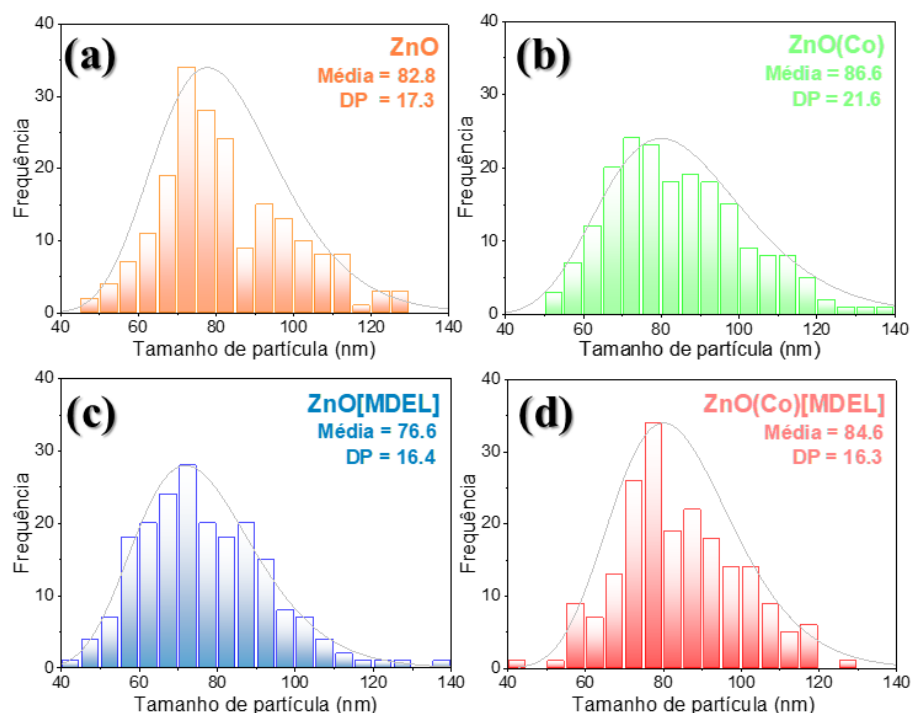


Figura 15: Histogramas de distribuição do tamanho de partículas de amostras de ZnO puro e dopado com  $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença ou ausência da MDEL (a-d). (a) ZnO, (b) ZnO(Co), (c) ZnO[MDEL], (d) ZnO(Co)[MDEL].

(100) e (110), respectivamente. Esses resultados confirmam que as nanopartículas apresentam orientação preferencial ao longo da direção cristalográfica  $c$ , característica do crescimento anisotrópico do ZnO.<sup>119</sup> A concordância entre os resultados de XRD e HR-TEM indica que os íons  $\text{Co}^{2+}$  estão efetivamente incorporados à rede cristalina do ZnO, sem a formação de fases segregadas. Os histogramas utilizados para determinar o tamanho médio das partículas, construídos a partir de 150 medições por amostra com o software de código aberto *ImageJ*<sup>125</sup> e apresentados na Figura 15, revelam um tamanho radial médio da ordem de 85 nm. Esse valor está em boa concordância com os tamanhos de cristalito obtidos por meio do refinamento de Rietveld (Tabela 7), o que reforça a consistência e a confiabilidade dos parâmetros estruturais determinados por técnicas complementares.

A análise composicional revelou porcentagens mássicas de aproximadamente 75% de Zn e 25% de O para o ZnO puro, 79% de Zn e 21%

de O para o ZnO[MDEL], 88% de Zn, 11% de O e 1% de Co para o Zn(Co), e 68% de Zn, 31% de O e 0,6% de Co para o Zn(Co)[MDEL] (Figura 40 disponível no Apêndice A.1). A presença de  $\text{Co}^{2+}$  nas amostras dopadas foi confirmada, embora os teores experimentais determinados sejam inferiores ao valor nominal esperado ( $<3\%$ ). Essa discrepância pode ser associada à limitada profundidade de penetração do feixe de elétrons durante a análise, o que restringe a detecção do  $\text{Co}^{2+}$  incorporado em regiões mais internas da rede cristalina. A coloração azulada observada nos pós dopados com  $\text{Co}^{2+}$  fornece uma evidência macroscópica adicional da incorporação do metal na estrutura do ZnO.

O padrão SAED, mostrado na Figura 41, Apêndice A.1, exhibe anéis de difração bem definidos associados à estrutura hexagonal do ZnO, evidenciando o elevado grau de cristalinidade das amostras. Observa-se que os materiais dopados com  $\text{Co}^{2+}$  apresentam anéis de difração mais nítidos e bem resolvidos, seguidos pelas amostras sintetizadas sob irradiação da MDEL. Esse comportamento sugere que a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  promove uma reorganização da rede cristalina do ZnO, aumentando o grau de ordenamento estrutural e reduzindo a densidade de defeitos cristalinos. A utilização da MDEL também contribui para a diminuição da densidade de defeitos, embora de forma menos pronunciada, indicando que ambos os fatores atuam de maneira complementar na modulação da microestrutura do material. Essas modificações morfológicas e estruturais são particularmente relevantes, uma vez que a densidade de defeitos, a orientação cristalográfica e o grau de ordenamento da rede influenciam diretamente as propriedades eletrônicas e superficiais do ZnO, impactando de forma decisiva o desempenho catalítico e funcional dos materiais obtidos.

A Figura 16 ilustra os espectros de refletância difusa das amostras de ZnO tridimensional, tanto na forma pura quanto modificada pela incor-

poração de  $\text{Co}^{2+}$ , e com ou sem uso da MDEL na síntese. Ao considerar a região de maior energia como ponto inicial da varredura espectral, verifica-se que todos os materiais exibem uma transição eletrônica fundamental localizada em torno de 370 nm, característica intrínseca do ZnO não dopado e amplamente reportada na literatura.<sup>116,126</sup>

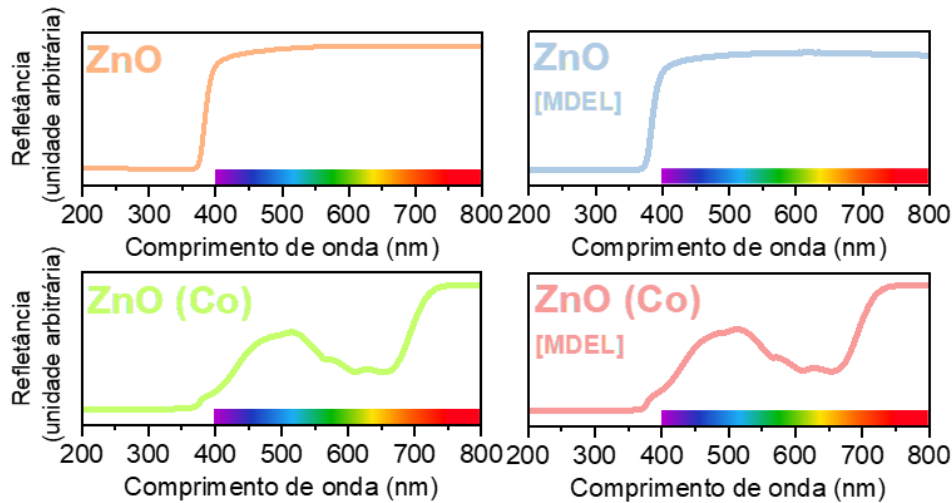


Figura 16: Espectros de reflectância difusa UV-Vis de amostras de ZnO puro e dopado com  $\text{Co}^{2+}$ , sintetizados na presença ou ausência da MDEL.

À medida que se avança para menores energias de fóton, as amostras modificadas com  $\text{Co}^{2+}$  passam a exibir bandas de absorção adicionais centradas em 516, 572 e 630 nm, enquanto o ZnO puro atinge sua máxima refletância nessa região. Essas bandas são atribuídas a transições eletrônicas internas do tipo  $d-d$  dos íons  $\text{Co}^{2+}$ , coordenados na rede do ZnO por substituição ao  $\text{Zn}^{2+}$ . Tais transições decorrem do desdobramento dos orbitais  $3d$  do cobalto sob o campo cristalino do hospedeiro, evidenciando a formação de estados eletrônicos e confirmando a incorporação bem-sucedida do dopante na estrutura do ZnO.<sup>127</sup>

Os valores de energia de *bandgap* ( $E_g$ ), variaram entre 3,08 e 3,22 eV para os diferentes materiais, indicando que, embora a transição eletrônica fundamental do ZnO seja preservada, a incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  promove uma modulação sutil da estrutura de bandas do semicondutor (Figura

17). Esses valores foram obtidos a partir dos espectros de refletância difusa utilizando o formalismo de Kubelka–Munk, no qual a refletância difusa ( $R$ ) é convertida na função de pseudo-absorção  $F(R_\infty)$  segundo:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4)$$

Considerando transições diretas permitidas para o ZnO ( $n = 1/2$ ), os valores de  $E_g$  foram determinados pela extrapolação da região linear do gráfico de Tauc, descrito por:

$$[F(R_\infty) \cdot h\nu]^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton e  $A$  uma constante relacionada à probabilidade de transição óptica.

A redução discreta do *bandgap* observada nas amostras dopadas está associada à introdução de estados eletrônicos derivados dos orbitais  $3d$  do  $\text{Co}^{2+}$ , que interagem com a estrutura eletrônica do ZnO e podem promover a formação de níveis energéticos adicionais. Esses estados podem ser responsáveis pela absorção de fótons de menor energia na região do visível e indicam a modificação do ambiente eletrônico da matriz hospedeira. Por um lado, podem funcionar como armadilhas temporárias para portadores de carga fotoexcitados, prolongando o tempo de vida dos elétrons e favorecendo sua transferência subsequente para a banda de condução, o que contribui para a intensificação da atividade fotocatalítica. Por outro lado, quando a recombinação radiativa ocorre predominantemente por meio desses níveis, as estruturas formadas podem apresentar elevada eficiência fotoluminescente, em decorrência de processos de recombinação interna entre elétrons e lacunas.<sup>122,128</sup>

As curvas resultantes da análise de Mott-Schottky, referentes às diferentes amostras de ZnO investigadas, são apresentadas na Figura 18. A

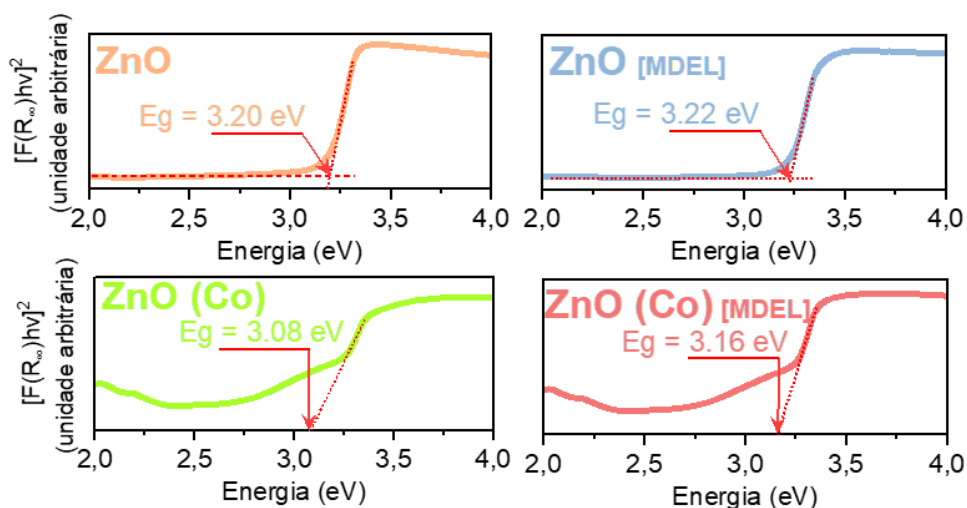


Figura 17: Energias de *bandgap* de amostras de ZnO puro e dopado com  $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença ou ausência da MDEL.

inclinação positiva observada em todos os casos confirma de forma inequívoca o comportamento semiconductor do tipo-*n*, independentemente da rota de síntese empregada ou da presença do dopante. A extrapolação linear da região de resposta capacitiva permitiu a determinação dos potenciais de banda plana ( $E_{\text{FB}}$ ), cujos valores médios foram estimados em 0,124; 0,106; 0,131; e 0,117 V vs. RHE para as amostras ZnO, ZnO(Co), ZnO[MDEL], e ZnO(Co)[MDEL], respectivamente. A posição do  $E_{\text{FB}}$  do ZnO apresenta ampla variabilidade nos dados reportados na literatura, sendo fortemente influenciada por múltiplos fatores, como morfologia, orientação cristalográfica, grau de cristalinidade, concentração de defeitos estruturais e, de maneira particularmente relevante, pela densidade de doadores de carga ( $N_{\text{D}}$ ) presentes no material.<sup>129,130</sup> Nesse sentido, a densidade de portadores foi estimada a partir da equação de Mott-Schottky, resultando em valores de  $2,41 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  para ZnO,  $1,64 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  para ZnO(Co),  $2,62 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  para ZnO[MDEL], e  $1,79 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  para ZnO(Co)[MDEL].

A análise comparativa desses resultados evidencia dois efeitos principais. Primeiramente, observa-se um aumento sistemático da  $N_{\text{D}}$  nas amostras sintetizadas sob a ação da MDEL quando comparadas àquelas ob-

tidas exclusivamente pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, indicando que a irradiação adicional favorece a geração de defeitos doadores ou melhora a organização eletrônica do material. Em segundo lugar, constata-se que as amostras não dopadas apresentam valores de  $N_D$  superiores aos observados nos materiais modificados com  $\text{Co}^{2+}$ . Esse comportamento sugere que a incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  tende a reduzir a concentração efetiva de portadores livres, possivelmente em decorrência da formação de defeitos eletrônicos profundos que atuam como centros de captura de carga.<sup>131,132</sup> Do ponto de vista estrutural e eletrônico, a substituição parcial de íons  $\text{Zn}^{2+}$  por  $\text{Co}^{2+}$  na rede cristalina do ZnO leva à introdução de estados eletrônicos localizados no interior da banda proibida, situados energeticamente entre as bandas de valência e de condução. Esses níveis intermediários modificam a dinâmica de geração, transporte e recombinação de portadores de carga, podendo tanto limitar a densidade de elétrons livres quanto atuar como sítios ativos para processos fotoinduzidos, impactando diretamente o desempenho fotoeletroquímico e fotocatalítico do material.

Considerando que, para semicondutores tipo- $n$ , o  $E_{FB}$  pode ser utilizado como uma boa aproximação da posição da borda da banda de condução ( $\text{CB}_{edge}$ ), foi possível estimar também a posição da borda da banda de valência ( $\text{VB}_{edge}$ ) a partir dos valores de  $E_{FB}$  e das energias de *bandgap* previamente determinadas. Esses parâmetros encontram-se sumarizados na Tabela 8, enquanto o diagrama esquemático da estrutura de bandas correspondente é apresentado na Figura 18.

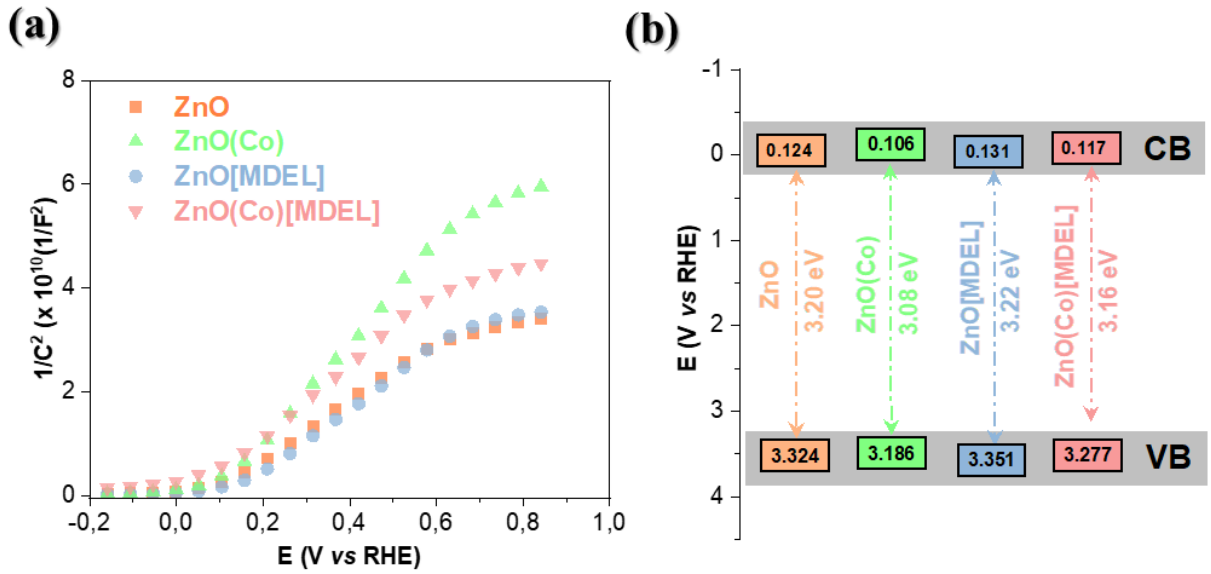


Figura 18: Gráficos de Mott-Schottky e posições das bandas de condução e valência de amostras de ZnO puro e dopado com  $\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas na presença ou ausência da MDEL.

Tabela 8: Parâmetros obtidos a partir da análise de Mott-Schottky das amostras de ZnO.

| Amostra      | $E_{\text{FB}}$ (V vs. RHE) | $E_{\text{VB}}$ (V vs. RHE) | $N_{\text{D}}$ ( $10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| Zn           | 0,124                       | 3,324                       | 2,41  |
| Zn(Co)       | 0,106                       | 3,186                       | 1,64  |
| Zn[MDEL]     | 0,131                       | 3,351                       | 2,62  |
| Zn(Co)[MDEL] | 0,117                       | 3,277                       | 1,79  |

RHE: eletrodo reversível de hidrogênio;  $E_{\text{FB}}$ : potencial de banda plana;  $E_{\text{VB}}$ : borda da banda de valência;  $N_{\text{D}}$ : densidade de doadores.

Observa-se que o posicionamento da banda de condução para as amostras de ZnO puro, especialmente aquelas sintetizadas sob irradiação MDEL, pode ser energeticamente mais favorável à transferência eletrônica para o  $\text{CO}_2$  adsorvido, facilitando a formação do intermediário chave em potenciais menos negativos. Em contraste, a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  desloca a banda de condução para energias menos redutoras e reduz a densidade de portadores, impondo uma barreira adicional à ativação do  $\text{CO}_2$ . Esse efeito eletrônico ajuda a explicar a menor seletividade para CO observada experimentalmente nas amostras dopadas, bem como a intensificação da reação de

desprendimento de hidrogênio. De forma integrada, os resultados de caracterização físico-química indicam que a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  e a síntese assistida por irradiação MDEL não apenas modificam parâmetros estruturais do ZnO, mas impactam diretamente a natureza da interface eletrodo/eletrólito. Alterações no tamanho médio das nanopartículas, na distribuição de defeitos e na densidade de portadores de carga governam a disponibilidade de sítios ativos, o transporte eletrônico e o microambiente reacional durante a redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ . Assim, essas modificações estruturais e eletrônicas devem ser analisadas não como propriedades isoladas, mas como fatores interdependentes que condicionam a adsorção, ativação e conversão do  $\text{CO}_2$  sob polarização catódica.

A  $N_D$  constitui um parâmetro eletroquímico diretamente relacionado a processos catalíticos que dependem do transporte de elétrons entre a VB e CB. Com o objetivo de avaliar a influência do uso da MDEL e da incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  sobre essa propriedade, foi empregado um planejamento experimental fatorial completo do tipo  $2^2$ . Em razão da natureza não replicada do conjunto de dados, o método de Lenth foi adotado para a avaliação da significância estatística dos efeitos estimados.<sup>133</sup> Esse método baseia-se no conceito de efeitos esparsos e utiliza o erro padrão pseudoestimado (*Pseudo Standard Error*, PSE) para a definição dos valores críticos estatísticos, permitindo uma análise confiável da relevância dos fatores mesmo na ausência de replicatas experimentais. O gráfico de Pareto (Figura 19) fornece uma representação visual da magnitude e da significância dos efeitos principais e de suas interações na geração de doadores de carga.

A incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  (efeito A) foi identificada como o fator de maior impacto sobre a resposta analisada, contribuindo com aproximadamente 80% do efeito total. Observa-se que os maiores valores de densidade de doadores estão associados ao nível inferior desse fator, indicando que a adição

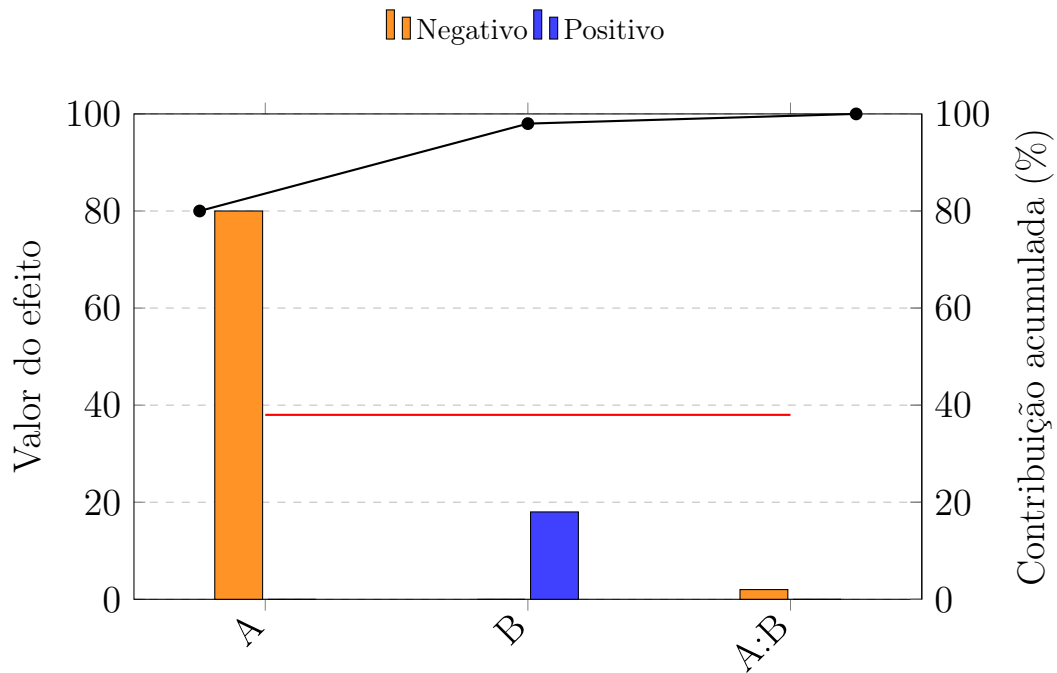


Figura 19: Gráfico de Pareto dos efeitos principais e de interação do planejamento fatorial  $2^2$  para a resposta de geração de doadores de carga. Barras laranjas indicam efeitos negativos e barras azuis indicam efeitos positivos. A linha vermelha representa o valor de  $t$ -crítico para um nível de confiança de 95%. A:  $\text{Co}^{2+}$  e B: MDEL.

de  $\text{Co}^{2+}$  resulta na obtenção de amostras com menor concentração de doadores de carga. Por outro lado, a presença da MDEL durante a síntese (efeito B), assim como o efeito combinado entre MDEL e  $\text{Co}^{2+}$  (efeito AB), exibiram influência limitada, posicionando-se abaixo do limiar de significância estatística, a um nível de confiança estatística de 95%, com contribuições inferiores a 18% e 2% da resposta, respectivamente. Esses resultados indicam que, nas condições avaliadas, a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  exerce papel predominante na modulação da densidade de portadores, enquanto a irradiação adicional atua de forma secundária. De acordo com a literatura, a presença de íons  $\text{Co}^{2+}$  na estrutura de semicondutores pode induzir a formação de defeitos eletrônicos rasos ou profundos, os quais atuam como níveis intermediários no transporte de carga. Defeitos rasos tendem a facilitar a transferência de elétrons para a banda de condução, favorecendo processos catalíticos, enquanto defeitos profundos podem atuar como armadilhas, restringindo o fluxo de

portadores entre a VB e a CB e promovendo recombinação eletrônica.<sup>132</sup> Assim, a redução observada na densidade de doadores nas amostras dopadas pode ser atribuída à predominância de defeitos profundos introduzidos pela incorporação do  $\text{Co}^{2+}$ .

### 5.1.2 Ensaios catalíticos: aplicação na redução eletroquímica de $\text{CO}_2$

Ensaios eletroquímicos foram conduzidos com o objetivo de avaliar, de maneira sistemática, (A) o impacto da incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  na matriz cristalina do ZnO e (B) a influência do emprego da MDEL durante o processo de síntese, além de condições operacionais sobre o desempenho catalítico na reação de redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ . A Figura 20 apresenta a correlação entre os potenciais aplicados e a eficiência faradaica para a formação de CO, principal produto gasoso de interesse, obtido na conversão eletroquímica do  $\text{CO}_2$  utilizando os quatro catalisadores de ZnO sintetizados. Complementarmente, a Figura 21 reúne as distribuições relativas dos produtos formados para cada material nas diferentes condições de potencial investigadas. De modo geral, o ZnO puro apresentou elevada seletividade para a formação de CO, especialmente em potenciais mais negativos ( $-0,8$  e  $-1,0$  V vs. RHE), evidenciando que esse material favorece a rota de redução do  $\text{CO}_2$  em detrimento da reação de desprendimento de hidrogênio. Esse desempenho pode ser atribuído à natureza eletrônica e superficial dos sítios ativos presentes no ZnO não dopado, os quais apresentam afinidade adequada para a adsorção e ativação do  $\text{CO}_2$ , favorecendo a formação e estabilização do intermediário chave, amplamente reconhecido como a etapa determinante na conversão de  $\text{CO}_2$  em CO.<sup>95</sup>

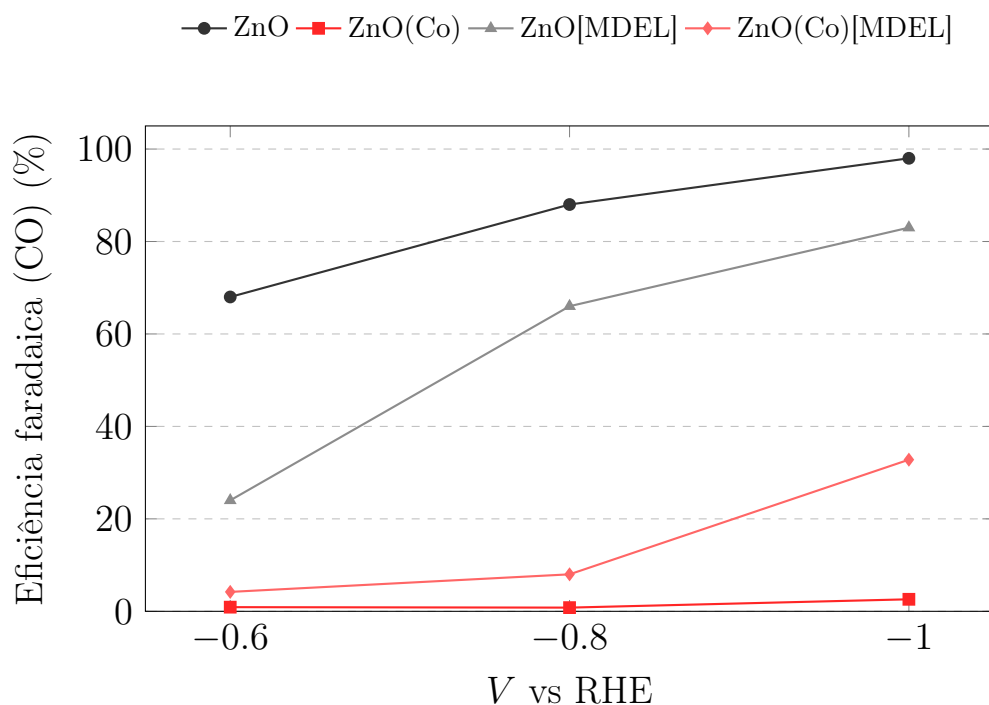


Figura 20: Eficiência faradaica para a produção de CO em função do potencial aplicado de  $-0,6$ ,  $-0,8$  e  $-1,0$  V vs RHE para catalisadores à base de ZnO com ou sem dopagem de  $\text{Co}^{2+}$  e com ou sem tratamento MDEL.

A modificação do ZnO por meio da síntese assistida pela MDEL resultou em alterações significativas no desempenho eletroquímico. A amostra ZnO[MDEL] manteve elevada eficiência faradaica para CO, sobretudo em potenciais mais negativos, como  $-1,0$  V vs. RHE. Embora essa rota de síntese promova um aumento na  $N_D$ , a posição da banda de condução da amostra ZnO[MDEL] encontra-se ligeiramente deslocada para potenciais mais positivos quando comparada ao ZnO puro. Como consequência, em potenciais menos negativos ( $-0,6$  V vs. RHE), a transferência eficiente de elétrons para a banda de condução é parcialmente limitada, resultando em uma eficiência faradaica inferior (24%) em relação ao ZnO não modificado (68%). Essa diferença, entretanto, torna-se menos pronunciada à medida que potenciais mais negativos são aplicados, atingindo valores elevados de eficiência faradaica de aproximadamente 83% e 97% para ZnO[MDEL] e ZnO, respectivamente, em  $-1,0$  V vs. RHE.

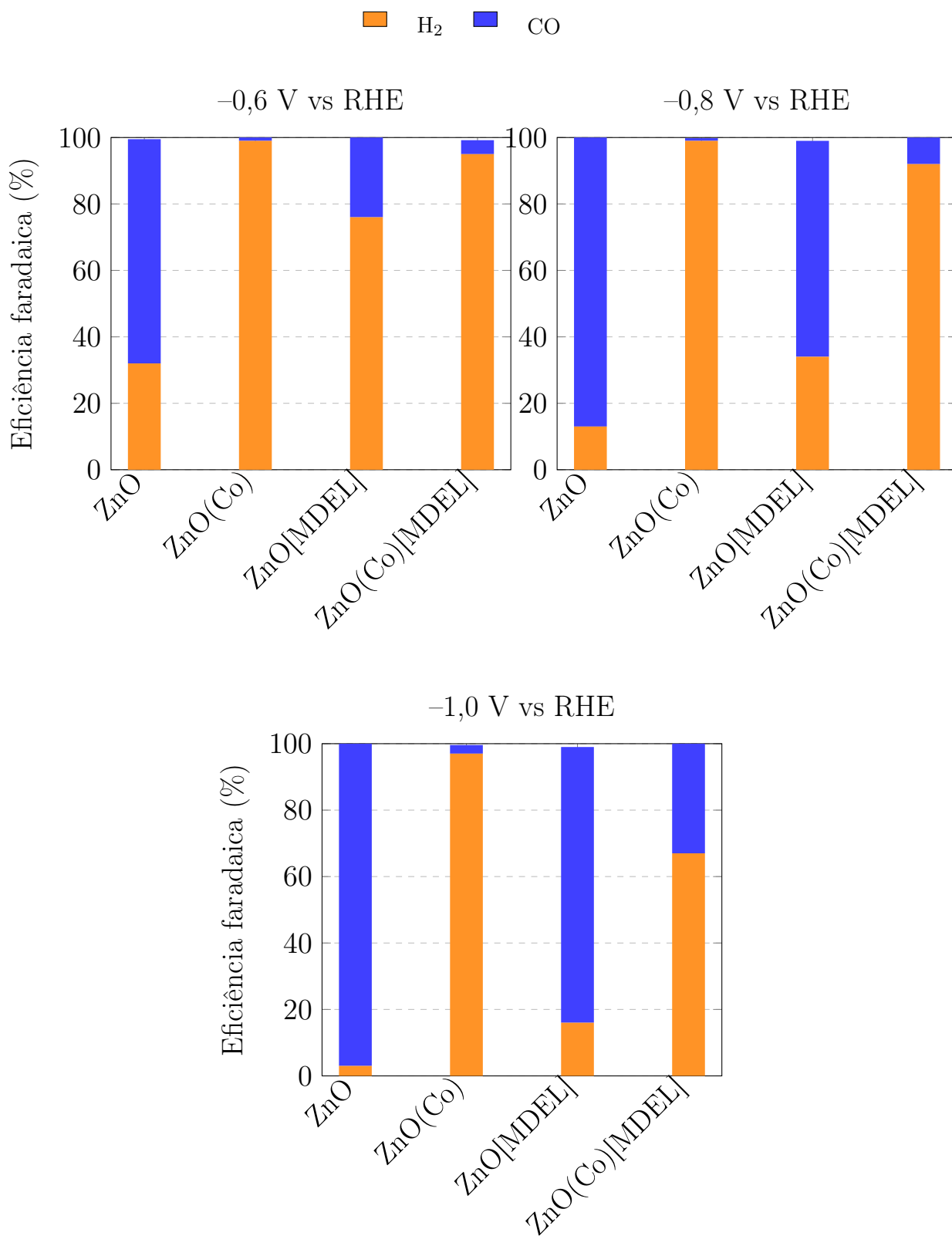


Figura 21: Distribuição da eficiência faradaica associada à formação de H<sub>2</sub> e CO em catalisadores à base de ZnO, em função do potencial aplicado de -0,6, -0,8 e -1,0 V vs RHE.

A dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  exerceu um efeito ainda mais pronunciado sobre o desempenho catalítico. Em potenciais menos negativos, a presença de  $\text{Co}^{2+}$  levou a uma redução acentuada da eficiência faradaica para CO, com valores de apenas 4,2% para a amostra  $\text{ZnO}(\text{Co})[\text{MDEL}]$  e 1,0% para  $\text{ZnO}(\text{Co})$  em  $-0,6$  V vs. RHE. Esse comportamento pode ser atribuído à diminuição significativa do número de doadores de carga disponíveis, uma vez que a incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  introduz níveis eletrônicos profundos associados a defeitos estruturais que atuam como armadilhas de carga. Esses estados intermediários dificultam a migração eficiente de elétrons para a banda de condução, comprometendo a ativação eletroquímica do  $\text{CO}_2$ .

Com o aumento do sobrepotencial, observa-se uma recuperação parcial da eficiência faradaica para CO nas amostras dopadas com  $\text{Co}^{2+}$ , particularmente naquelas sintetizadas na presença da MDEL. Para a amostra  $\text{ZnO}(\text{Co})[\text{MDEL}]$ , a eficiência faradaica para CO aumenta de 2,6% para aproximadamente 33% em  $-1,0$  V vs. RHE. Esse resultado indica que a MDEL altera a natureza e a distribuição dos defeitos eletrônicos introduzidos pelo  $\text{Co}^{2+}$ , possivelmente reduzindo a profundidade das armadilhas de carga ou promovendo um alinhamento energético mais favorável dos estados eletrônicos. Como consequência, em regimes de potencial mais negativos, o transporte eletrônico torna-se mais eficiente, permitindo a ativação parcial das rotas de redução do  $\text{CO}_2$ . De forma geral, a eficiência faradaica para CO aumenta sistematicamente com a aplicação de potenciais mais negativos para todas as amostras, favorecendo a transferência de elétrons e a estabilização dos intermediários reacionais nessas condições. O desempenho global dos catalisadores segue a ordem  $\text{ZnO} > \text{ZnO}[\text{MDEL}] > \text{ZnO}(\text{Co})[\text{MDEL}] > \text{ZnO}(\text{Co})$ , evidenciando que tanto a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  quanto as condições de síntese exercem influência decisiva sobre a eficiência e a seletividade da conversão eletroquímica de  $\text{CO}_2$  em CO.

Com o objetivo de quantificar as contribuições individuais e os efeitos combinados das variáveis investigadas sobre o desempenho catalítico na redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ , foi empregado um planejamento experimental do tipo fatorial completo  $2^3$ . Os fatores considerados foram: (A) a presença ou ausência de dopagem com  $\text{Co}^{2+}$ , (B) a condição de síntese associada ao uso da MDEL e (C) o potencial aplicado ( $-0,8$  e  $-1,0$  V vs. RHE) nos ensaios de eletroredução do  $\text{CO}_2$ . A eficiência faradaica para a formação de CO foi adotada como variável resposta, por representar um parâmetro direto e sensível da seletividade da reação de redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ . A análise estatística dos efeitos, sumarizada por meio do gráfico de Pareto na Figura 22, foi realizada considerando um nível de confiança de 95%.

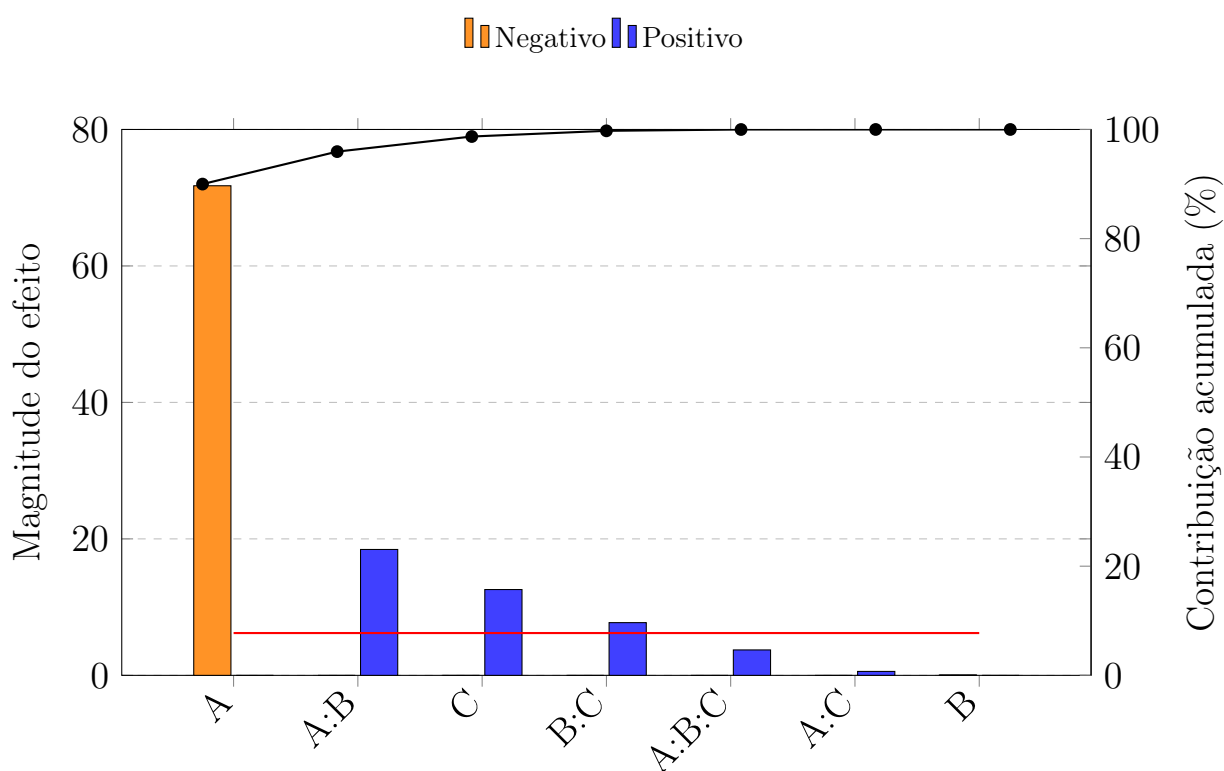


Figura 22: Gráfico de Pareto dos efeitos principais e de interação do planejamento fatorial  $2^3$  para a resposta de eficiência faradaica para CO. Barras laranjas indicam efeitos negativos e barras azuis indicam efeitos positivos. A linha vermelha representa o valor de  $t$ -crítico que determina a significância estatística dos efeitos avaliados. A:  $\text{Co}^{2+}$ , B: MDEL e C: potencial aplicado.

Os resultados evidenciaram que o fator associado à dopagem com

$\text{Co}^{2+}$  exerce a influência mais pronunciada sobre a resposta, apresentando um efeito negativo estatisticamente significativo sobre a eficiência faradaica para CO. Esse achado corrobora quantitativamente as tendências observadas experimentalmente e reforça o papel da incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  na modulação desfavorável da seletividade, associada à introdução de níveis eletrônicos profundos e à redução da densidade efetiva de doadores de carga. Adicionalmente, a interação entre a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  e o uso da MDEL mostrou-se estatisticamente significativa nesse mesmo nível de confiança, indicando que o impacto da radiação UV-Vis durante a síntese não é independente, mas fortemente condicionado pela composição do material. Esse efeito cruzado sugere que a MDEL pode atenuar, ainda que parcialmente, os efeitos adversos da dopagem com  $\text{Co}^{2+}$ , possivelmente por promover modificações na natureza e na distribuição dos defeitos eletrônicos introduzidos no sistema. O potencial aplicado apresentou efeito positivo estatisticamente significativo sobre a eficiência faradaica para CO, em concordância com a cinética da reação de redução de  $\text{CO}_2$ , uma vez que potenciais mais negativos favoreceram a transferência eletrônica e a estabilização dos intermediários reacionais. Por outro lado, o efeito isolado da MDEL não se mostrou estatisticamente significativo no nível de confiança de 95%, resultado atribuído à compensação entre contribuições positivas e negativas observadas em diferentes composições, reforçando o caráter dependente do sistema dessa variável de síntese.

Os gráficos de superfície 3D obtidos a partir do planejamento fatorial completo  $2^3$ , apresentados na Figura 23, permitem uma visualização clara e intuitiva das interações entre os fatores investigados, complementando a análise estatística sumarizada no gráfico de Pareto. Os gráficos estão organizados em duas condições distintas de síntese dos catalisadores de ZnO: na ausência de irradiação associada à MDEL (painel à esquerda) e na sua presença (painel à direita). Em cada superfície, duas variáveis são explo-

radas simultaneamente — o potencial aplicado e a condição de modificação com  $\text{Co}^{2+}$  — enquanto a terceira variável (uso ou não da MDEL) é mantida constante, o que possibilita avaliar de forma comparativa o efeito dessa condição de síntese sobre o comportamento do sistema. As variáveis independentes são expressas em termos de níveis codificados, conforme prática usual em planejamento experimental e quimiometria. Nessa abordagem, as variáveis experimentais são representadas em uma escala adimensional padronizada, variando entre  $-1$  e  $+1$ , em que  $-1$  corresponde ao nível inferior do fator,  $+1$  ao nível superior e  $0$  ao ponto central do intervalo investigado. Especificamente, para o potencial aplicado, o nível  $-1$  corresponde a  $-0,8$  V vs. RHE e o nível  $+1$  a  $-1,0$  V vs. RHE. Para a variável associada à dopagem, o nível  $-1$  representa a ausência de  $\text{Co}^{2+}$ , enquanto o nível  $+1$  indica sua presença. A utilização de níveis codificados permite a padronização de variáveis com diferentes naturezas e unidades, facilitando a comparação direta entre os efeitos estimados, além de simplificar o tratamento estatístico e a identificação de interações entre os fatores. A resposta do sistema é representada tanto pela altura da superfície quanto pela escala de cores, na qual tonalidades próximas ao verde indicam maiores valores de eficiência faradaica, enquanto cores mais quentes, como amarelo, laranja e vermelho, correspondem a menores valores.

De modo geral, observa-se que as maiores eficiências faradaicas para a formação de CO são obtidas na ausência de dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  e sob potenciais mais negativos, independentemente da condição de síntese associada ao uso da MDEL. Na condição com ausência da MDEL na síntese, o mapa da superfície evidencia um gradiente pronunciado de eficiência faradaica ao longo do eixo de dopagem, com valores elevados de eficiência faradaica para CO concentrados na região correspondente ao ZnO não dopado. A introdução de  $\text{Co}^{2+}$  resulta em uma queda acentuada da eficiência faradaica, mesmo

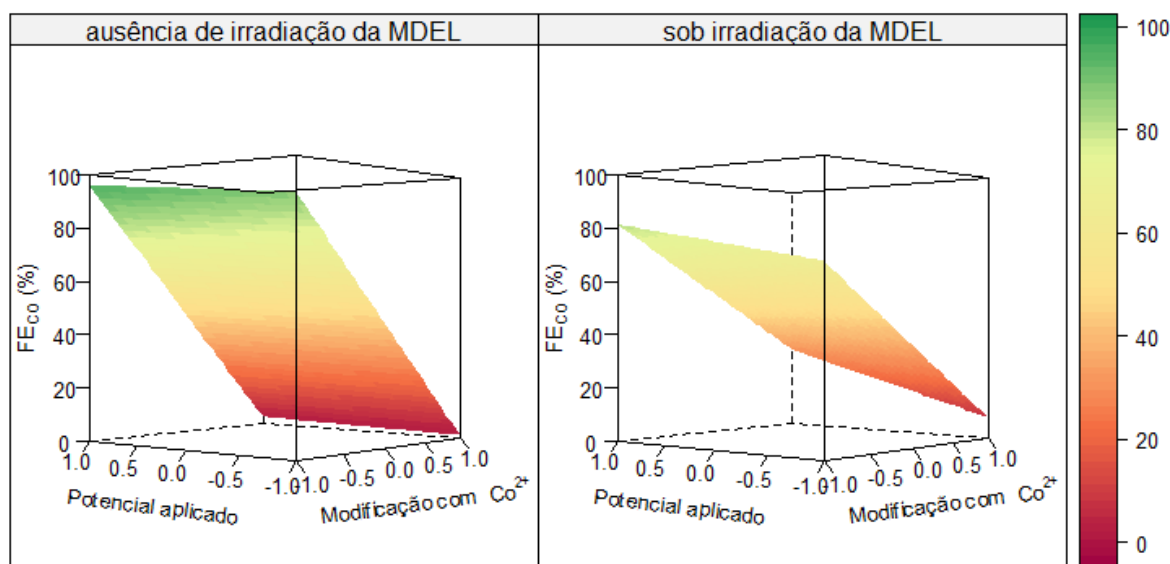


Figura 23: Gráficos de superfície de resposta 3D da eficiência faradaica para CO, obtidos a partir do planejamento fatorial completo  $2^3$ , em função do potencial aplicado e da dopagem com  $\text{Co}^{2+}$ , para catalisadores de ZnO sintetizados na ausência e na presença da MDEL.

em potenciais mais negativos, indicando que o efeito da dopagem domina o comportamento catalítico do sistema. Esse resultado está em plena concordância com o efeito negativo estatisticamente significativo do fator associado à dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  identificado no gráfico de Pareto, refletindo modificações desfavoráveis na estrutura eletrônica do ZnO decorrentes da introdução de níveis eletrônicos profundos e armadilhas de carga.

Quando a síntese é conduzida na presença da MDEL, verifica-se uma redistribuição das regiões de eficiência faradaica, especialmente em potenciais mais negativos. Embora a presença de  $\text{Co}^{2+}$  continue promovendo uma redução significativa da eficiência faradaica para CO, observa-se que esse efeito é parcialmente mitigado na condição em que a MDEL é empregada na síntese dos materiais, sobretudo sob maiores sobrepotenciais. Esse comportamento corrobora a significância estatística observada para a interação entre a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  e o uso da MDEL, indicando que o impacto da radiação UV-Vis durante a síntese é fortemente dependente da composição do material. A MDEL parece modificar a natureza e a distribuição dos defeitos

eletrônicos introduzidos pelo  $\text{Co}^{2+}$ , reduzindo a profundidade das armadilhas de carga ou promovendo um alinhamento energético mais favorável para o transporte eletrônico em regimes de potencial mais negativos.

As superfícies também reforçam o efeito positivo do potencial aplicado, evidenciado pelo deslocamento das regiões de maior eficiência faradaica em direção a potenciais mais negativos. Por outro lado, a análise conjunta dos gráficos explica a ausência de significância estatística do fator associado à MDEL quando considerado de forma isolada. Em determinadas regiões do espaço experimental, especialmente na ausência de  $\text{Co}^{2+}$ , o uso da MDEL resulta em uma redução da faradaica para CO em potenciais menos negativos, enquanto em outras condições (notadamente na presença de  $\text{Co}^{2+}$  e sob potenciais mais negativos) observa-se um efeito benéfico. Essa compensação entre contribuições opostas reduz o impacto global da MDEL quando avaliada isoladamente, embora seu papel modulador se torne evidente na presença de interações com a composição do material.

De forma integrada, a análise conjunta das superfícies de resposta apresentadas na Figura 23 evidencia que a seletividade da redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  em catalisadores à base de ZnO é fortemente governada pela composição do material, pela estrutura eletrônica induzida por defeitos e pelas condições operacionais. A dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  mostrou-se desfavorável à produção seletiva de CO em baixos potenciais, enquanto a aplicação de potenciais mais negativos e o uso da MDEL contribuem para mitigar parcialmente esse efeito. A integração entre caracterização eletrônica, análise eletroquímica detalhada e planejamento fatorial mostrou-se, portanto, fundamental para a identificação dos fatores críticos do sistema, fornecendo bases sólidas para o desenvolvimento racional de catalisadores mais eficientes e seletivos para a conversão eletroquímica de  $\text{CO}_2$ .

## 5.2 Influência da modificação com $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ e da irradiação MDEL nas propriedades do ZnO e sua aplicação na redução eletroquímica de $\text{CO}_2$

### 5.2.1 Propriedades físico-químicas dos materiais

Nesta etapa do trabalho, a síntese foi conduzida em um sistema de micro-ondas adaptado (MEO44, Electrolux, 60 Hz, Manaus, Brasil). Nesse equipamento, a potência aplicada e a temperatura do processo não apresentam relação direta e proporcional, devido às particularidades do acoplamento energético do reator. A temperatura de síntese foi definida diretamente no equipamento (150 °C), e o tempo de reação passou a ser contabilizado apenas após o sistema atingir esse valor. Não foi realizado o monitoramento contínuo do perfil térmico durante a etapa de aquecimento. Diferentemente de um regime de potência fixa, o equipamento opera em modo de controle por temperatura, no qual a potência de micro-ondas é automaticamente modulada ao longo da reação para manter a temperatura de reação constante. Assim, o valor de 1400 W descrito na metodologia corresponde à potência máxima configurada no equipamento, e não à potência efetivamente aplicada de forma constante durante todo o processo. Dessa forma, a energia fornecida ao sistema varia dinamicamente conforme a resposta térmica do meio reacional, monitorada por meio de um termopar. Embora não tenha sido realizada a caracterização espectral da MDEL nessas condições, a utilização da mesma lâmpada e da configuração experimental similar permite assumir que a faixa espectral de emissão tenha sido mantida. Assim, a principal diferença entre as etapas de síntese é atribuída ao aumento da intensidade potencial da radiação emitida e não a alterações qualitativas no espectro da MDEL.

O padrão de difração de raios X das amostras de ZnO puro e

de ZnO modificado com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou modificado simultaneamente com  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ , sintetizadas na presença e na ausência da MDEL são apresentadas na Figura 24. Para as amostras de ZnO obtidas por diferentes métodos de síntese, observam-se picos de difração bem definidos, característicos da fase hexagonal do tipo wurtzita, em concordância com o padrão cristalográfico de referência (PDF n<sup>o</sup> 05-0664, grupo espacial  $P63mc$ ). Os principais planos cristalográficos identificados foram indexados como (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112), confirmando a formação de ZnO monofásico com estrutura cristalina bem estabelecida e alto grau de cristalinidade. Nos materiais dopados com  $\text{Cu}^{2+}$ , os difratogramas mantiveram o mesmo conjunto de reflexões associado à estrutura wurtzita, sem o surgimento de picos adicionais atribuíveis a fases secundárias, como óxidos ou compostos de cobre segregados. Esse comportamento indica que o  $\text{Cu}^{2+}$  foi incorporado predominantemente na rede cristalina do ZnO, possivelmente por substituição isomórfica de  $\text{Zn}^{2+}$ , sem evidências de segregação detectáveis por XRD. A ausência de fases secundárias está de acordo com a literatura, que reporta que concentrações de dopante inferiores a aproximadamente 15% tendem a favorecer a formação de soluções sólidas substitucionais, preservando a integridade estrutural da matriz hospedeira.<sup>134</sup>

Em contraste, as amostras de ZnO modificadas nominalmente com 5% de  $\text{Ag}^+$  apresentaram, além dos picos típicos da wurtzita, reflexões adicionais em  $2\theta = 38,10^\circ$ ,  $44,26^\circ$  e  $66,52^\circ$ , correspondentes aos planos cristalográficos do padrão PDF n<sup>o</sup> 65-2871, associados à fase secundária de prata metálica ( $\text{Ag}^0$ ). A presença dessas reflexões nos difratogramas nessas amostras sugere que, durante o processo de síntese, parte dos íons prata não foi incorporada de forma substitucional à rede cristalina do ZnO, mas foi reduzida e segregada na forma de nanopartículas metálicas. Assim, levanta-se a hipótese de que, nas condições empregadas, ocorre a formação *in situ* de na-

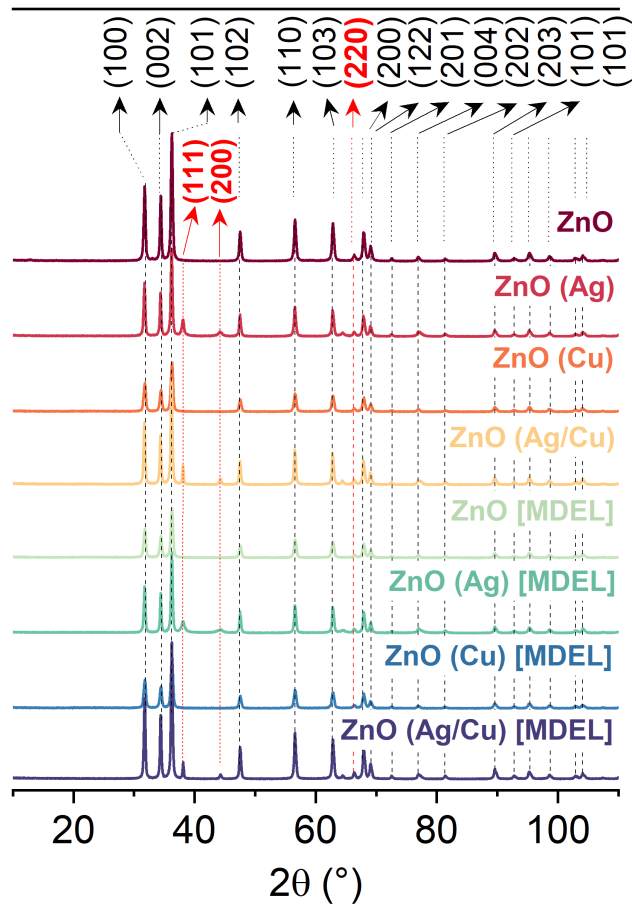


Figura 24: Padrões de difração de raios X de amostras de ZnO puro, modificadas com  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ , e co-modificadas com  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ , obtidas por um processo hidrotérmico assistido por radiação de micro-ondas na presença ou ausência de irradiação proveniente de MDEL.

nanopartículas de prata durante a síntese, resultando em um sistema heterogêneo constituído por ZnO e Ag<sup>0</sup>, em vez de uma solução sólida homogênea.<sup>135</sup> Esse comportamento pode ser racionalizado considerando as características químicas do meio reacional. O etilenoglicol, amplamente utilizado em rotas de síntese do tipo polioliol, atua não apenas como solvente de alto ponto de ebulição, mas também como agente redutor moderado. Em temperaturas elevadas ou sob irradiação (como no caso da MDEL), o etilenoglicol pode sofrer oxidação, gerando espécies intermediárias capazes de reduzir íons metálicos, como Ag<sup>+</sup>, à sua forma metálica Ag<sup>0</sup>. Esse mecanismo é bem documentado na literatura para a síntese controlada de nanopartículas metálicas, especialmente de prata, ouro e cobre, em sistemas baseados em polioliol.<sup>136–138</sup>

No sistema em estudo, o comportamento distinto dos precursores metálicos pode ser compreendido a partir de suas propriedades termodinâmicas e químicas. Enquanto o Zn<sup>2+</sup> apresenta forte tendência à formação da fase hexagonal do tipo wurtzita do ZnO sob condições hidrotérmicas, a Ag<sup>+</sup> possui potencial de redução relativamente elevado ( $E^\circ \approx +0,80$  V vs. SHE), o que a torna termodinamicamente suscetível à redução em ambientes contendo agentes redutores suaves, como o etilenoglicol. Como consequência, parte dos íons Ag<sup>+</sup> pode ser reduzida antes de sua incorporação na rede cristalina, nucleando e crescendo como nanopartículas metálicas dispersas na matriz de ZnO. Adicionalmente, fatores como a diferença significativa de raio iônico entre Ag<sup>+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, bem como diferenças nas preferências de coordenação e na energia de formação de defeitos, dificultam a incorporação substitucional estável da prata na estrutura wurtzita do ZnO.<sup>139</sup> Esse cenário favorece a segregação da prata na forma metálica, especialmente quando a concentração de dopante se aproxima ou ultrapassa o limite de solubilidade na matriz hospedeira. Portanto, a formação de nanopartículas de Ag<sup>0</sup> durante a síntese no meio estudado é consistente tanto com os resultados experimen-

tais de difração de raios X quanto com os mecanismos descritos na literatura para sistemas do tipo poliol. Esse fenômeno tem implicações relevantes nas propriedades finais do material, uma vez que a presença de nanopartículas metálicas pode influenciar a resposta eletrônica e catalítica do sistema, frequentemente promovendo efeitos de heteroestrutura e transferência de carga entre o metal e o semicondutor.

Com o objetivo de compreender de forma mais aprofundada o impacto da modificação com  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  e a co-modificação na rede cristalina do ZnO obtido por diferentes métodos de síntese, as fases cristalinas foram analisadas por meio do método de refinamento de Rietveld. Os padrões de difração calculados e observados, apresentados na Figura 25(a-h), bem como os valores de qui-quadrado ( $\chi^2$ ) apresentados na Tabela 9, foram utilizados como indicadores da qualidade do ajuste, evidenciando a boa concordância entre os dados experimentais e o modelo estrutural adotado. O primeiro parâmetro avaliado a partir dos dados de refinamento foi o volume da célula unitária, o qual, do ponto de vista estrutural, tende a aumentar com a introdução de agentes modificadores na rede cristalina. Conforme observado nos resultados de refinamento apresentados na Tabela 9, esse aumento é mais pronunciado nas amostras modificadas com  $\text{Ag}^+$  do que naquelas com  $\text{Cu}^{2+}$ . Esse comportamento pode ser explicado pela maior diferença entre os raios iônicos de  $\text{Ag}^+$  (0,126 nm) e  $\text{Zn}^{2+}$  (0,074 nm), quando comparada à diferença entre  $\text{Cu}^{2+}$  (0,073 nm) e  $\text{Zn}^{2+}$ .<sup>140,141</sup> Assim, a substituição de  $\text{Zn}^{2+}$  por  $\text{Ag}^+$  impõe maior distorção local à rede wurtzita, resultando em uma expansão mais significativa dos parâmetros de rede e, conseqüentemente, do volume da célula unitária.

No que se refere ao método de síntese empregado, a comparação dos volumes de célula unitária das amostras  $\text{ZnO}(\text{Ag}/\text{Cu})$  e  $\text{ZnO}(\text{Ag}/\text{Cu})[\text{MDEL}]$  indica um volume ligeiramente superior para a amostra sintetizada utilizando

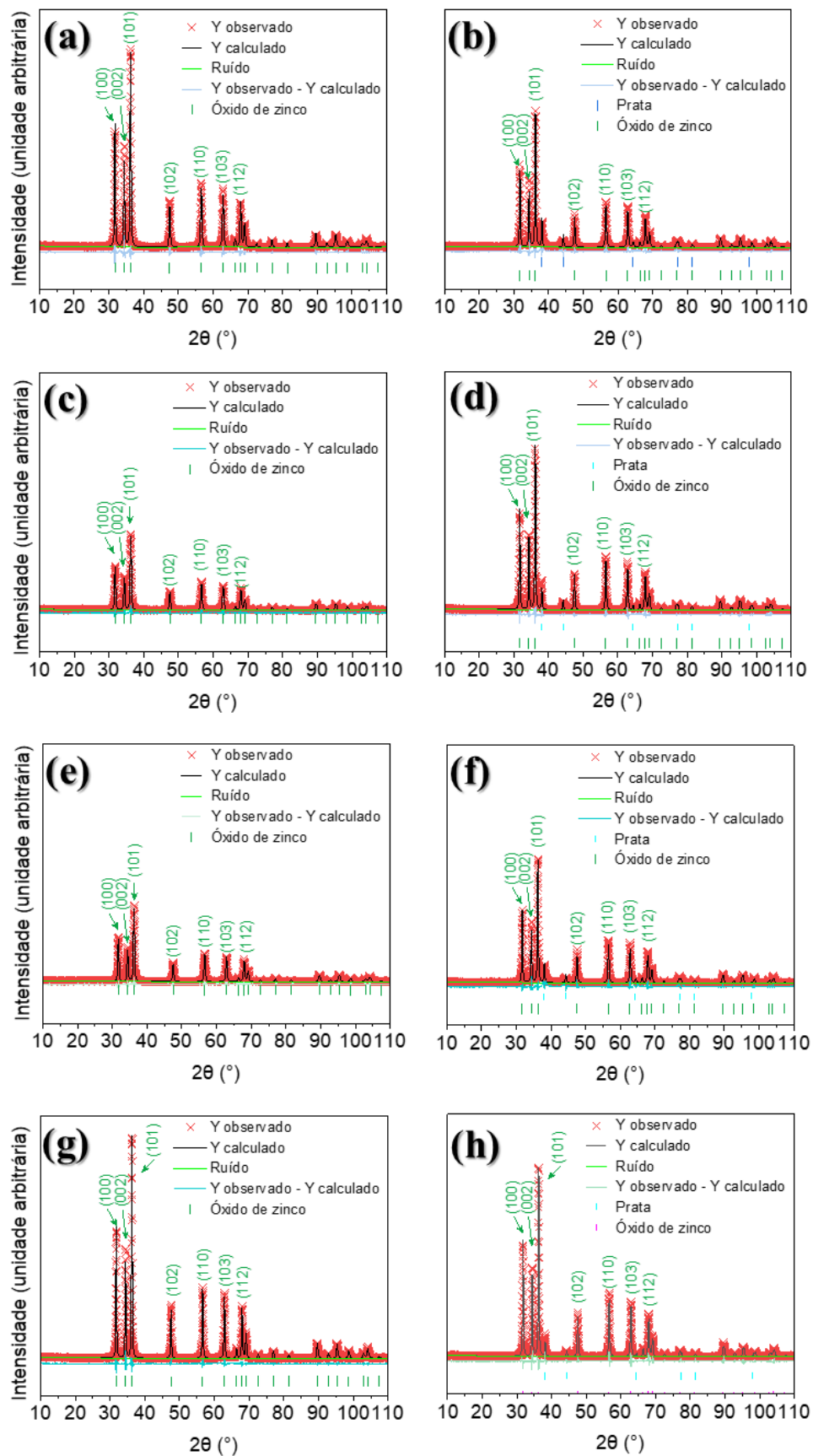


Figura 25: Resultados dos picos de difração de raios X refinados individualmente pela técnica de Rietveld (a-h). (a) ZnO, (b) ZnO(Ag), (c) ZnO(Cu), (d) ZnO(Ag/Cu), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Ag)[MDEL], (g) ZnO(Cu)[MDEL], (h) ZnO(Ag/Cu)[MDEL].

a MDEL como fonte de energia adicional. Esse aumento pode estar associado a um maior grau de acomodação estrutural da rede, o que potencialmente favorece uma incorporação mais efetiva ou uma distribuição mais homogênea da  $\text{Ag}^+$  nos sítios originalmente ocupados por  $\text{Zn}^{2+}$ . Esse comportamento é ainda corroborado, de forma preliminar, pelo aumento da fração de fase ZnO observado para a amostra  $\text{ZnO}(\text{Ag}/\text{Cu})[\text{MDEL}]$ , sugerindo que o método de síntese influencia não apenas os parâmetros de rede, mas também a estabilidade relativa das fases presentes no material.

Para aprofundar a análise das modificações estruturais induzidas pela modificação e pelo método de síntese, o tamanho de cristalito e a microdeformação da rede foram estimados a partir da abordagem de Williamson–Hall. Os valores de tamanho de cristalito apresentados na Tabela 9 indicam que, em comparação com a amostra de ZnO puro, a adição de  $\text{Ag}^+$  ao sistema promove um aumento no tamanho dos cristalitos, enquanto a dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  resulta em uma redução desse parâmetro. No que diz respeito ao método de síntese, a amostra pura obtida por meio do método utilizando a MDEL apresentou o menor tamanho de cristalito dentre as amostras analisadas.

Os dados indicam que, dentro de cada conjunto de amostras obtidas pelo mesmo método de síntese, as variações no tamanho de cristalito em função do tipo de agente modificador são, em geral, moderadas, sugerindo que a estrutura wurtzita do ZnO acomoda a incorporação de  $\text{Cu}^{2+}$  sem provocar alterações severas no tamanho dos domínios cristalinos coerentes. Ainda assim, tendências específicas podem ser observadas. Para as amostras sintetizadas sem MDEL, a dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  conduz ao menor tamanho de cristalito (18,98 nm), podendo indicar que esse dopante atua como promotor de defeitos e centros de nucleação, dificultando o crescimento dos domínios cristalinos. Em contraste, a amostra  $\text{ZnO}(\text{Ag}/\text{Cu})$  apresenta o maior valor

Tabela 9: Dados estruturais ( $a$  e  $c$ ) do ZnO obtidos por refinamento de Rietveld.  $V$  representa o volume da célula unitária e  $\chi^2$  é o quadrado do indicador de qualidade do ajuste.

| Amostra          | $a = b$ (Å) | $c$ (Å) | $V$ (Å <sup>3</sup> ) | % fase | Tamanho do cristalito (nm)** | Tamanho de partícula (nm)*** | $\chi^2$ |
|------------------|-------------|---------|-----------------------|--------|------------------------------|------------------------------|----------|
| ZnO              | 3,245       | 5,199   | 47,437                | 100    | 22,87 ± 2,27                 | 39,50 ± 8,32                 | 1,92     |
| ZnO(Ag)          | 3,253       | 5,213   | 47,801                | 94,7*  | 23,47 ± 3,67                 | 38,71 ± 11,28                | 3,07     |
| ZnO(Cu)          | 3,253       | 5,212   | 47,775                | 100    | 18,98 ± 0,42                 | 38,87 ± 11,04                | 1,84     |
| ZnO(Ag/Cu)       | 3,253       | 5,212   | 47,774                | 96,2*  | 25,79 ± 3,53                 | 42,75 ± 10,69                | 2,33     |
| ZnO[MDEL]        | 3,247       | 5,202   | 47,511                | 100    | 19,07 ± 1,31                 | 44,48 ± 11,29                | 1,83     |
| ZnO(Ag)[MDEL]    | 3,254       | 5,213   | 47,805                | 95,3*  | 23,16 ± 5,53                 | 41,67 ± 11,92                | 3,74     |
| ZnO(Cu)[MDEL]    | 3,249       | 5,206   | 47,618                | 100    | 27,53 ± 2,82                 | 54,94 ± 14,41                | 2,48     |
| ZnO(Ag/Cu)[MDEL] | 3,253       | 5,215   | 47,807                | 97,7*  | 27,27 ± 3,49                 | 46,33 ± 13,20                | 3,37     |

\* A porcentagem de fase correspondente ao ZnO com estrutura wurtzita foi determinada, e a diferença em relação a esse valor corresponde à fase Ag (PDF).

\*\* Valores obtidos utilizando a equação de Scherrer.

\*\*\* Tamanho de partícula obtido por análise microscópica, onde  $n = 150$  partículas.

dentro desse grupo (25,79 nm), sugerindo que a presença simultânea de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  pode favorecer rearranjos locais da rede que reduzem parcialmente o bloqueio do crescimento cristalino.

O efeito do método de síntese torna-se mais evidente quando se comparam amostras puras e dopadas preparadas sob diferentes condições energéticas com o uso da MDEL. O ZnO[MDEL] apresenta cristaltos ligeiramente menores (19,07 nm) em comparação ao ZnO convencional (22,87 nm), indicando que o ambiente MW-UV-Vis deve favorecer um regime dominado por nucleação, no qual a formação de múltiplos núcleos limita o crescimento posterior dos domínios cristalinos. Entretanto, quando a dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  é combinada à síntese sob MDEL, observa-se um aumento expressivo do tamanho de cristalito, alcançando 27,53 nm, o que representa um crescimento de aproximadamente 23,5% em relação ao ZnO[MDEL]. Esse comportamento evidencia um efeito sinérgico entre dopagem e ambiente energético, no qual a maior mobilidade atômica promovida pela radiação eletromagnética e luminosa facilita processos de difusão superficial e reorganização estrutural, superando o efeito limitante da introdução de defeitos e permitindo a formação de domínios cristalinos mais extensos.

A análise conjunta desses resultados com os parâmetros de rede e a fração de fase indica que o método MDEL pode não apenas influenciar a nucleação inicial, mas pode também modular a dinâmica de crescimento cristalino e o relaxamento de tensões internas. A redução do tamanho de cristalito em algumas amostras está associada ao aumento da densidade de defeitos e à maior microdeformação local, enquanto o crescimento observado em sistemas modificados sob MDEL sugere reorganização estrutural e relaxamento parcial dessas tensões. Assim, o tamanho de cristalito obtido a partir da análise de Williamson-Hall reflete diretamente o balanço entre geração de defeitos, mobilidade atômica e energia superficial disponível durante

a síntese. De maneira geral, os resultados demonstram que a modificação e o método MDEL atuam como variáveis estruturais críticas, modulando o regime de nucleação versus crescimento cristalino, a densidade de defeitos e o grau de ordem da rede. Essas alterações microestruturais são particularmente relevantes para aplicações eletrocatalíticas, uma vez que o tamanho de domínio coerente e a distribuição de defeitos influenciam o transporte eletrônico, a condutividade local e a estabilização de intermediários reacionais na superfície do ZnO durante a redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>.

As amostras de ZnO apresentaram uma morfologia tridimensional mista, variando entre estruturas quase esféricas e piramidais, sendo estas últimas predominantes, conforme observado nas imagens de SEM (Figura 26). Observa-se ainda que as estruturas piramidais exibem superfícies facetadas bem definidas, característica frequentemente relatada na literatura para cristais de ZnO com crescimento anisotrópico. De acordo com Wang e colaboradores,<sup>142</sup> o ZnO com estrutura do tipo wurtzita apresenta planos polares distintos, incluindo o plano polar positivo (001), rico em átomos de Zn, e o plano polar negativo (00 $\bar{1}$ ), rico em átomos de O. A presença desses planos exerce influência direta sobre a energia superficial das diferentes faces cristalográficas, sendo o plano (001) associado a maior energia superficial relativa. Essa diferença de energia entre as faces favorece o crescimento anisotrópico e a formação de morfologias facetadas, como as estruturas piramidais observadas, uma vez que a minimização da energia superficial total do sistema direciona a evolução morfológica dos cristais.

Além das estruturas piramidais, também são observadas partículas quase esféricas, para as quais o processo de crescimento cristalino aparentemente não evoluiu de forma suficiente para o desenvolvimento da morfologia piramidal. Esse comportamento sugere diferentes estágios de nucleação e crescimento ou variações locais nas condições de síntese, afetando a ciné-

tica de crescimento cristalino. Morfologias semelhantes já foram relatadas por Silva e colaboradores<sup>116</sup> na síntese hierárquica de ZnO tridimensional pelo método hidrotérmico, em que partículas iniciais de geometria mais isotrópica evoluem para estruturas mais definidas e facetadas à medida que o crescimento cristalino progride.

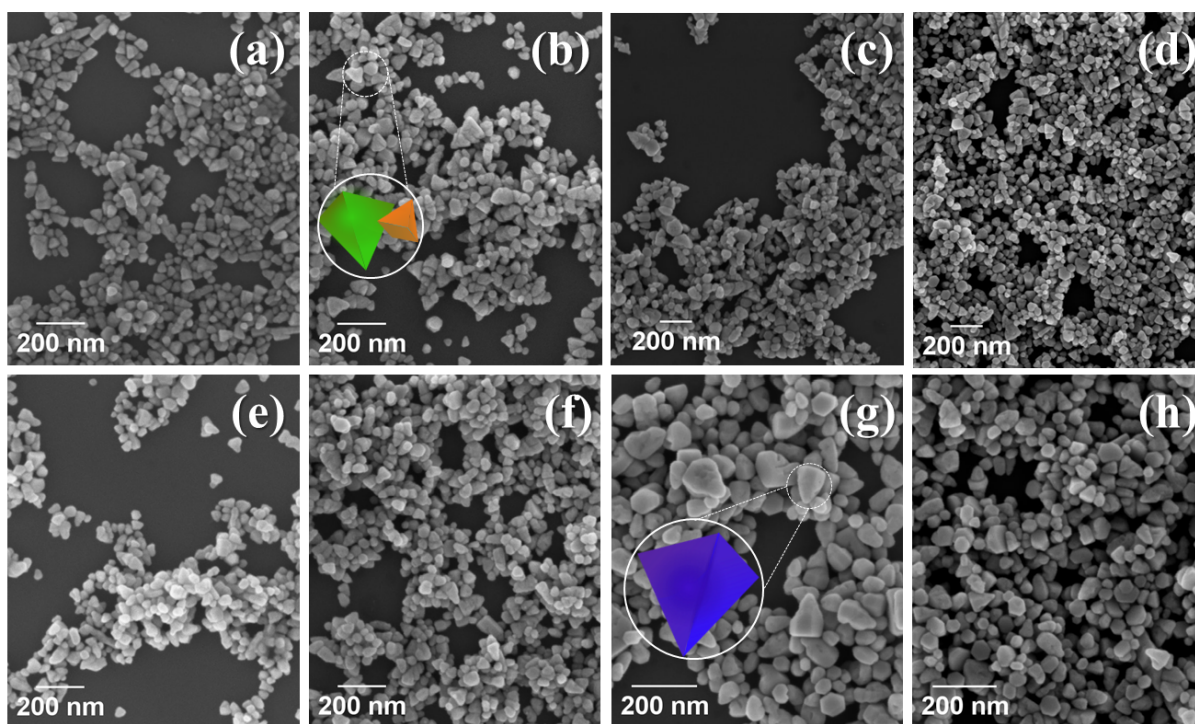


Figura 26: Imagens de SEM de amostras de ZnO puro e modificado com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência de irradiação da MDEL (a-h). (a) ZnO, (b) ZnO(Ag), (c) ZnO(Cu), (d) ZnO(Ag/Cu), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Ag)[MDEL], (g) ZnO(Cu)[MDEL], (h) ZnO(Ag/Cu)[MDEL].

As imagens obtidas por TEM (Figura 27) corroboram os resultados observados por SEM, confirmando que as nanopartículas apresentam morfologia predominantemente piramidal e evidenciando que suas bases possuem geometria hexagonal, conforme destacado nos *insets* das Figuras 27(a) e 27(h). Essa configuração geométrica é consistente com a estrutura cristalina hexagonal do ZnO do tipo wurtzita e com o crescimento anisotrópico associado a planos cristalográficos de diferentes energias superficiais. Os valores de espaçamento interplanar obtidos a partir das imagens HR-TEM (*insets*

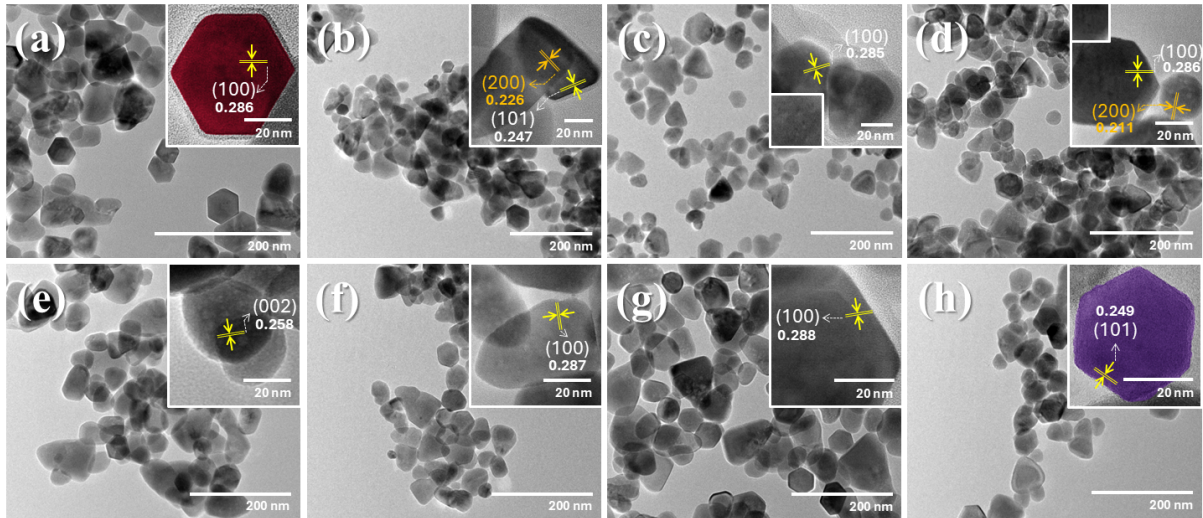


Figura 27: Imagens de TEM e HR-TEM de amostras de ZnO puro e modificado com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência de irradiação da MDEL (a-h). (a) ZnO, (b) ZnO(Ag), (c) ZnO(Cu), (d) ZnO(Ag/Cu), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Ag)[MDEL], (g) ZnO(Cu)[MDEL], (h) ZnO(Ag/Cu)[MDEL].

da Figura 27) situaram-se majoritariamente em torno de 0,286 nm, correspondendo ao plano (100) da fase ZnO (PDF nº 05-0664), o que confirma a alta cristalinidade e a identidade estrutural da fase principal. Entretanto, nas amostras modificadas com  $\text{Ag}^+$  e co-modificadas, também foi observado um espaçamento de rede de aproximadamente 0,226 nm, atribuído ao plano (200) da fase secundária de prata metálica (PDF nº 65-2871). Esse resultado reforça a evidência da presença de prata segregada, previamente identificada por XRD, demonstrando a coexistência de fases em escala nanométrica.

A análise estatística do tamanho de partículas foi realizada a partir das imagens de TEM, empregando o software de código aberto *ImageJ*.<sup>125</sup> Após calibração com base na barra de escala da imagem original, foram mensuradas 150 partículas. Os dados obtidos foram utilizados para a construção de histogramas de distribuição de tamanho Figura 28, a partir dos quais foram determinados os valores médios e os respectivos desvios padrão. A modificação aparenta influenciar o tamanho médio das partículas a princípio, entretanto, as diferenças observadas entre as amostras não são estatística-

mente significativas, uma vez que as variações entre os valores médios são inferiores aos respectivos desvios padrão. Ainda assim, observa-se uma tendência de redução no tamanho médio de partícula para as amostras ZnO(Ag) e ZnO(Cu) em comparação ao ZnO puro, sugerindo que a incorporação dos agentes modificadores pode atuar como fator limitante do crescimento cristalino, possivelmente por meio da introdução de defeitos estruturais, tensões de rede ou alterações na cinética de crescimento.

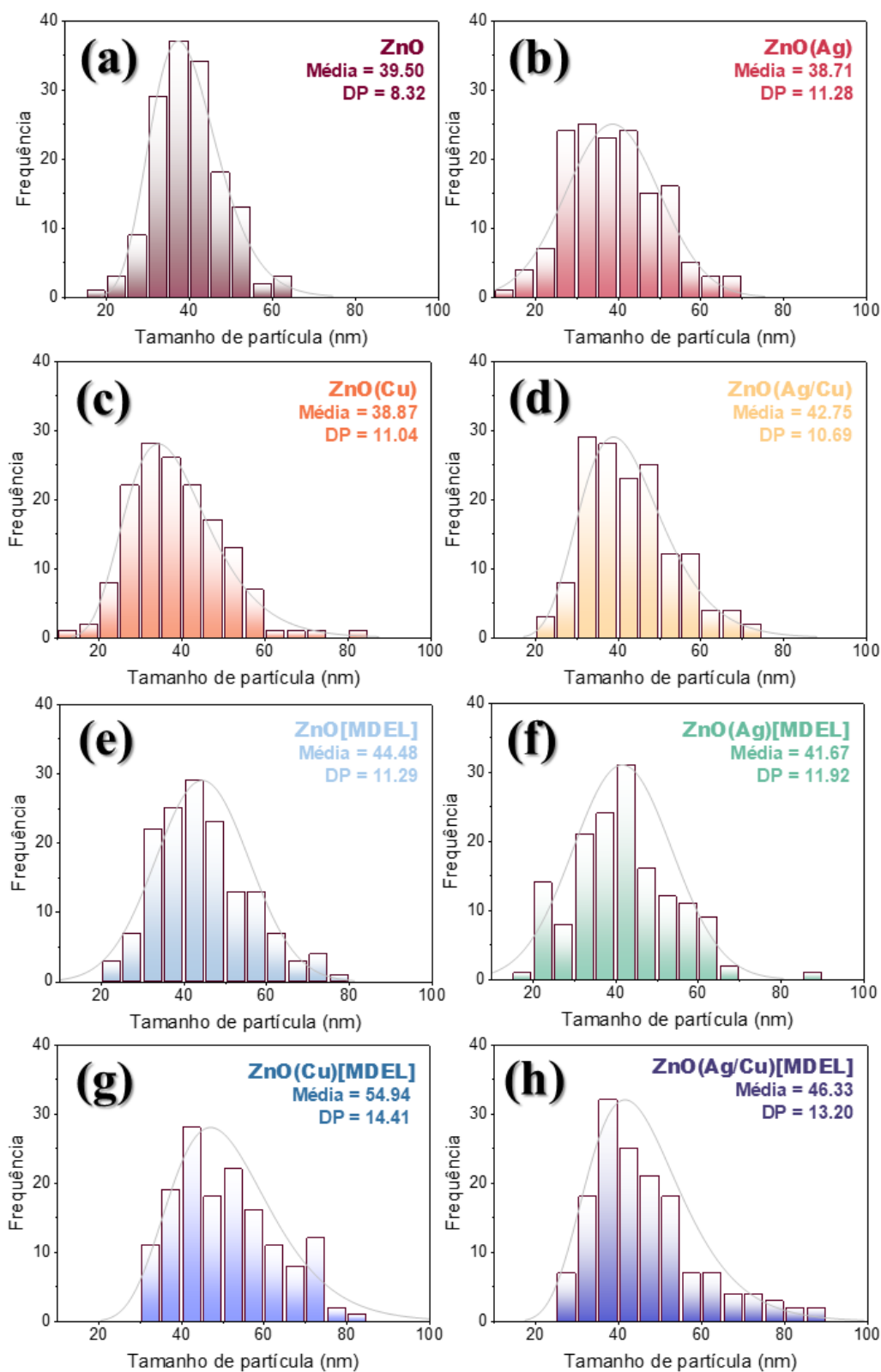


Figura 28: Histogramas de distribuição do tamanho de partículas de amostras de ZnO puro e modificado com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência da MDEL (a-h). (a) ZnO, (b) ZnO(Ag), (c) ZnO(Cu), (d) ZnO(Ag/Cu), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Ag)[MDEL], (g) ZnO(Cu)[MDEL], (h) ZnO(Ag/Cu)[MDEL].

Conforme apresentado na Figura 29, que exhibe os espectros de refletância difusa dos materiais na faixa de 200 a 800 nm, as amostras modificadas com prata apresentam redução significativa na refletância na região de 300 a 600 nm. Esse comportamento pode estar associado à introdução de estados eletrônicos relacionados à presença de  $\text{Ag}^+$  na estrutura do ZnO e, mais provavelmente, à ocorrência de efeitos plasmônicos decorrentes da formação de nanopartículas de prata metálica, os quais promovem aumento da absorção na região do visível. Em contraste, as amostras dopadas com  $\text{Cu}^{2+}$  e co-modificadas com  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$  não apresentam alterações espectrais tão pronunciadas, sugerindo que, embora haja interação dos dopantes com a rede do ZnO, os efeitos associados à formação de estados eletrônicos intermediários ou a possíveis contribuições plasmônicas são menos expressivos nesses sistemas.<sup>143</sup>

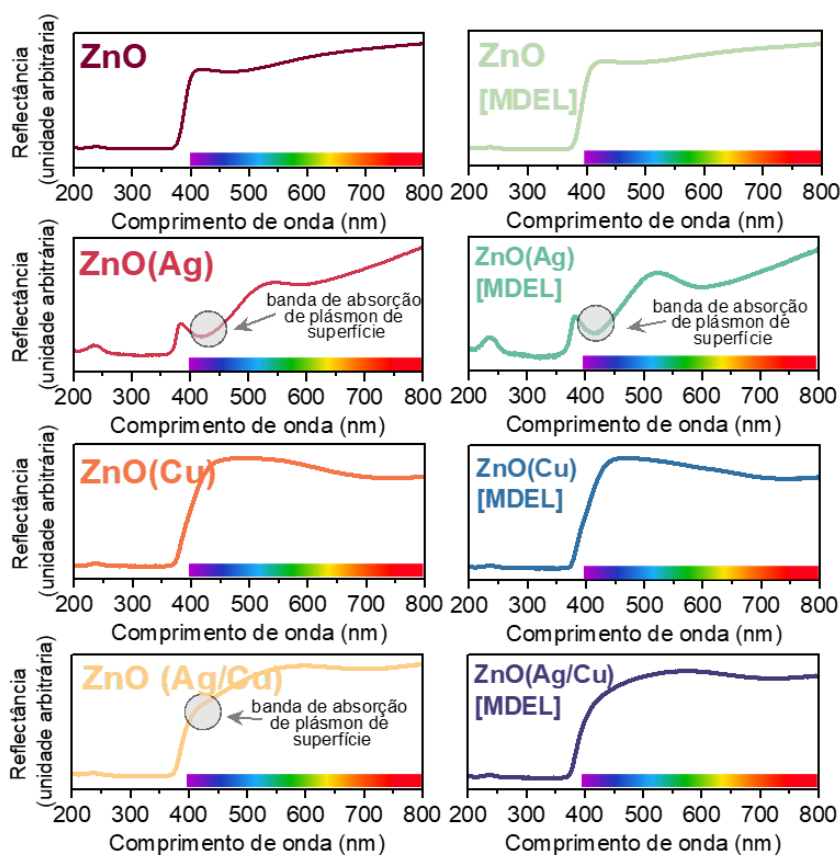


Figura 29: Espectros de refletância difusa UV-Vis de amostras de ZnO puro e modificado com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou co-modificados, sintetizadas na presença ou ausência da MDEL.

Essas variações ópticas foram analisadas de forma mais quantitativa por meio da determinação da energia de *bandgap*. A comparação entre os valores de *bandgap* do ZnO puro (3,22 eV) e do ZnO modificado com  $\text{Ag}^+$  (2,84 eV) evidencia que a incorporação de  $\text{Ag}^+$  e, mais provavelmente, à ocorrência da formação de nanopartículas de prata metálica, promove redução significativa da energia de *bandgap* (Figura 30). Essa diminuição pode estar relacionada à formação de níveis eletrônicos intermediários dentro da banda proibida ou à interação entre estados da prata e as bandas do ZnO, o que pode facilitar processos de transferência de carga e ampliar a resposta óptica do material para a região do visível.

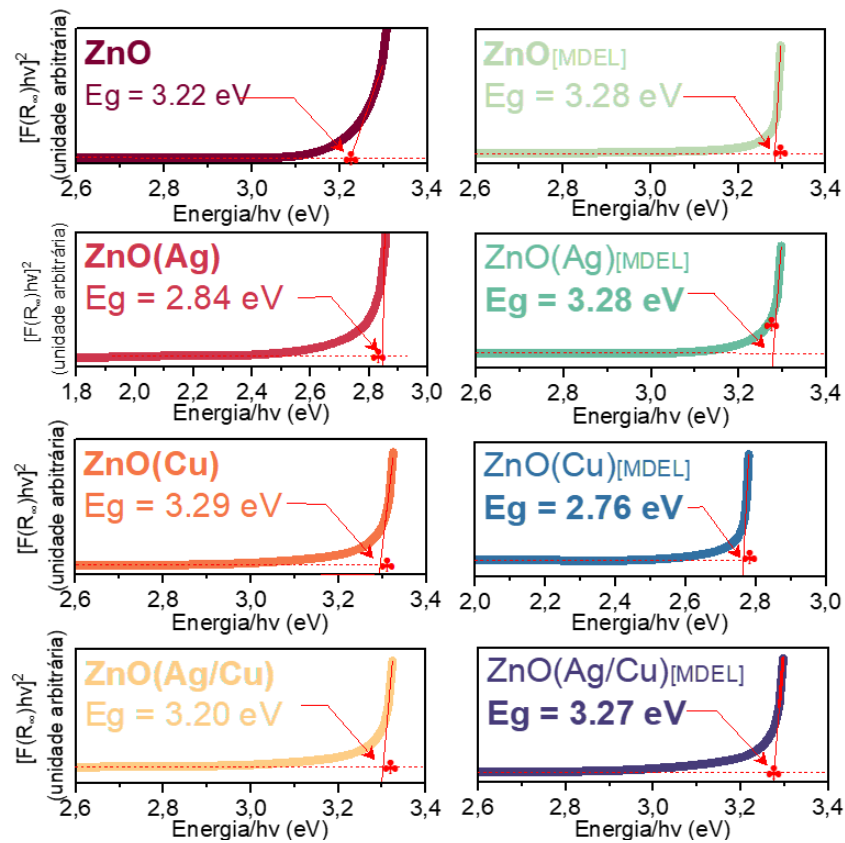


Figura 30: Energias de band gap de amostras de ZnO puro e modificado com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência da MDEL.

Para as amostras sintetizadas exclusivamente pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, sem uso da MDEL, a dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  e a co-modificação por  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$  apresentam efeito menos pronunci-

ado sobre a energia de *bandgap*, indicando que, nesses casos, as modificações na estrutura eletrônica do ZnO são mais sutis. Esse resultado sugere que a natureza do agente modificante, sua forma de incorporação e o método de síntese desempenham papéis determinantes na modulação das propriedades ópticas do material. Essa modificação na estrutura eletrônica é particularmente relevante, uma vez que favorece os processos de transferência de carga e contribui para a ativação eletroquímica do CO<sub>2</sub>.

A Figura 31 apresenta os gráficos de Mott-Schottky dos materiais de ZnO puros, modificados e co-modificados, sintetizados por rotas na presença ou ausência da irradiação da MDEL. Em todos os casos, observa-se inclinação positiva na região linear, confirmando o comportamento de semicondutor do tipo-*n*, característico do ZnO, no qual os elétrons atuam como portadores majoritários de carga. Esse comportamento está associado, principalmente, à presença de defeitos doadores intrínsecos, como vacâncias de oxigênio e intersticiais de zinco. A análise da inclinação das retas permite estimar a  $N_D$ , uma vez que esta é inversamente proporcional à inclinação, conforme a equação de Mott-Schottky. Comparativamente ao ZnO puro (Figuras 31 (a) e (e)), as amostras modificadas exibem inclinações menores, indicando aumento de  $N_D$ . Esse efeito é mais pronunciado nas amostras modificadas com prata (Figuras 31 (b) e (f)) e nas co-modificadas (Figuras 31 (d) e (h)), sugerindo que a modificação introduz estados doadores adicionais ou favorece a formação de defeitos eletricamente ativos.

As amostras preparadas via MDEL (Figuras 31 (e–h)) apresentam redução ainda mais acentuada da inclinação, indicando que esse método de síntese promove modificações mais significativas na estrutura eletrônica. Esse comportamento pode estar associado à melhor incorporação dos agentes modificadores e à maior geração de defeitos rasos. Além disso, o método MDEL pode favorecer uma mistura mais intensa entre os metais em dife-

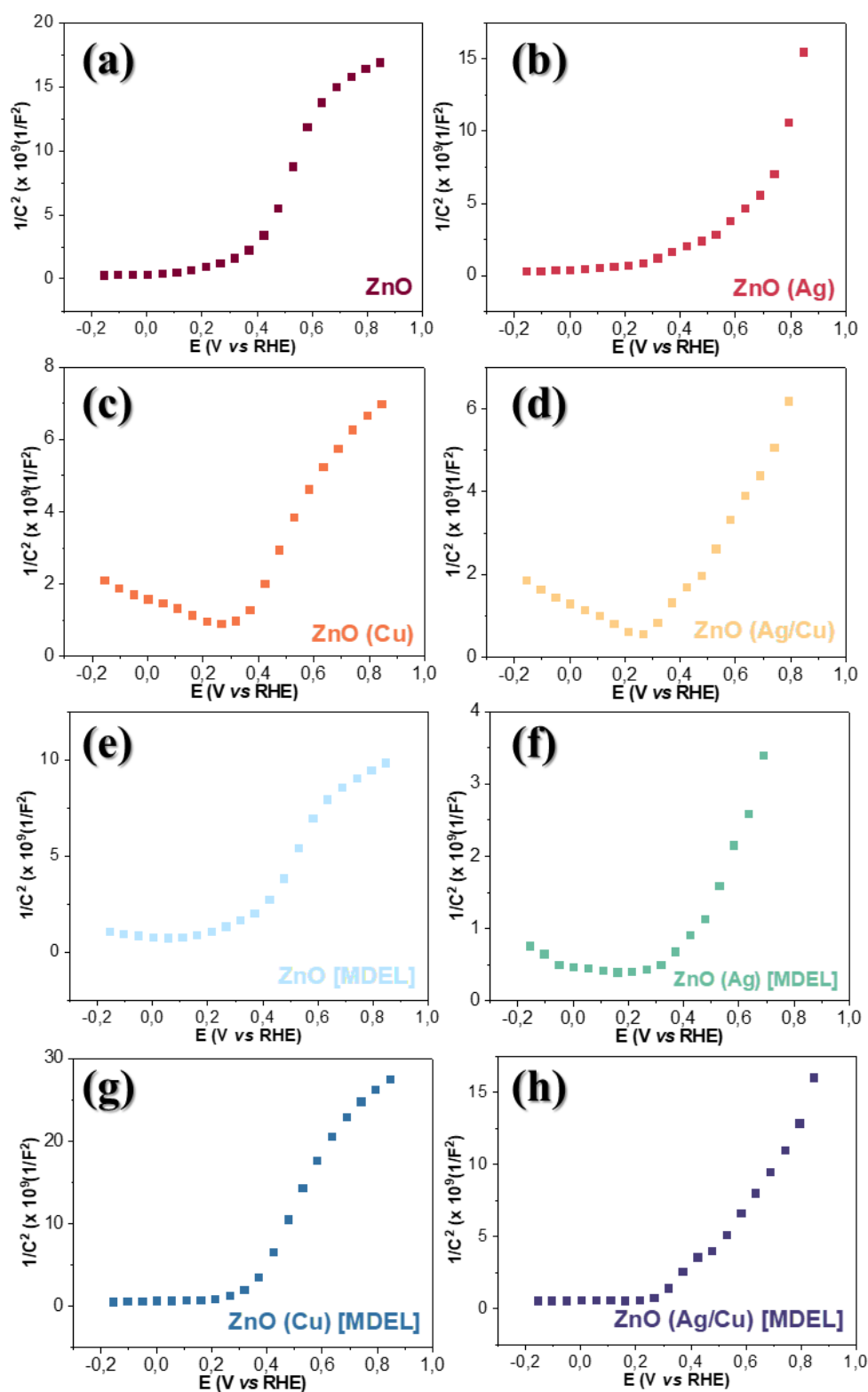


Figura 31: Gráficos de Mott-Schottky de amostras de ZnO puro e modificado com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência de MDEL (a-h). (a) ZnO, (b) ZnO(Ag), (c) ZnO(Cu), (d) ZnO(Ag/Cu), (e) ZnO[MDEL], (f) ZnO(Ag)[MDEL], (g) ZnO(Cu)[MDEL], (h) ZnO(Ag/Cu)[MDEL].

rentes estados de oxidação, o que pode alterar a densidade de portadores e a estrutura de bandas, hipótese que deve ser confirmada por análises de XPS. No caso da presença de prata metálica, também é possível a formação de interfaces metal/semicondutor, que tendem a facilitar a transferência eletrônica.

Outro aspecto relevante é o deslocamento do  $E_{FB}$ , obtido pela extrapolação da região linear até a interseção com o eixo de potencial. Observa-se uma tendência de deslocamento de  $E_{FB}$  para valores mais negativos nas amostras modificadas, especialmente nas contendo prata, o que indica elevação do nível de Fermi em direção à banda de condução. Esse efeito é consistente com o aumento da concentração de elétrons livres e implica maior capacidade de fornecimento de elétrons para reações de redução na interface eletrodo/eletrólito. Os valores de  $E_{FB}$  foram utilizados para construir o diagrama de posições das CB e VB, apresentado na Figura 32, enquanto os parâmetros eletrônicos correspondentes são resumidos na Tabela 10. Considerando o caráter tipo- $n$  dos materiais, o potencial de banda plana pode ser aproximado à posição da banda de condução, permitindo correlacionar diretamente os resultados eletroquímicos com a estrutura eletrônica dos semicondutores.

Observa-se que a modificação promove deslocamentos da CB para potenciais mais negativos. Em comparação ao ZnO puro ( $E_{CB} = 0,459$  V vs. RHE), as amostras modificadas, especialmente ZnO(Ag) e ZnO(Ag/Cu), exibem valores mais negativos (por exemplo, 0,359 V para ZnO(Ag/Cu)), refletindo a elevação do nível de Fermi e o aumento da energia dos elétrons na banda de condução. Esses resultados são coerentes com os valores elevados de  $N_D$  obtidos a partir das análises de Mott-Schottky. A amostra ZnO(Ag/Cu) sintetizada por via hidrotérmica, por exemplo, apresenta  $N_D = 10,6 \times 10^{18}$  m<sup>-3</sup>, valor significativamente superior ao do ZnO puro ( $1,58 \times 10^{18}$  m<sup>-3</sup>).

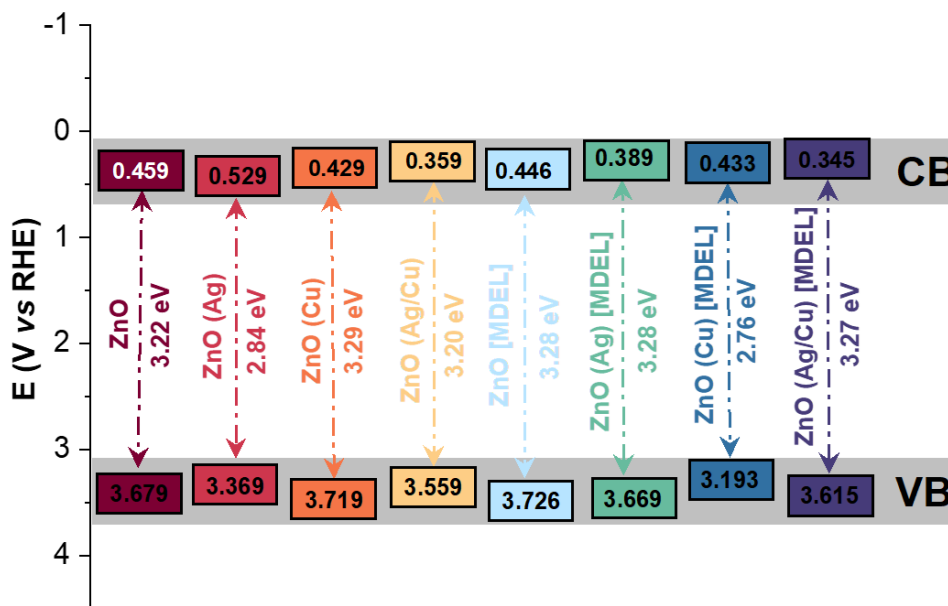


Figura 32: Posições das bandas de condução e valência (CB e VB) de amostras de ZnO puro e modificado com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou co-modificado, sintetizadas na presença ou ausência de MDEL.

Tendência semelhante é observada nas amostras preparadas via MDEL, como no caso de  $\text{ZnO}(\text{Ag})[\text{MDEL}]$ , que apresenta  $N_D = 19,9 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , reforçando que esse método favorece a geração de estados doadores eletricamente ativos. Por fim, as variações observadas na posição da banda de valência decorrem principalmente das alterações no *bandgap* induzidas pela dopagem, em concordância com os resultados de UV-Vis.

Do ponto de vista eletrocatalítico, essas mudanças são particularmente relevantes para a redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ . O deslocamento da CB para potenciais mais negativos aumenta o poder redutor dos elétrons fotogerados ou eletricamente injetados, tornando termodinamicamente mais favoráveis as etapas de transferência de elétrons para espécies adsorvidas de  $\text{CO}_2$ . Simultaneamente, a maior densidade de portadores reduz limitações associadas ao transporte eletrônico no interior do material, favorecendo a cinética de transferência de carga na interface. Dessa forma, o diagrama de bandas confirma que a modificação, especialmente com prata e sob condições MDEL, ajusta a estrutura eletrônica do ZnO de maneira estratégica para

Tabela 10: Parâmetros eletrônicos obtidos para os eletrodos de ZnO puro, modificados e co-modificados, sintetizados por diferentes métodos.

| <b>Amostra</b>   | $E_{\text{FB}}$ (V vs. RHE) | $E_{\text{VB}}$ (V vs. RHE) | $N_{\text{D}}$ ( $\times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| ZnO              | 0,459                       | 3,679                       | 1,58   |
| ZnO(Ag)          | 0,529                       | 3,369                       | 4,24   |
| ZnO(Cu)          | 0,429                       | 3,719                       | 0,898  |
| ZnO(Ag/Cu)       | 0,359                       | 3,559                       | 10,6   |
| ZnO[MDEL]        | 0,446                       | 3,726                       | 2,87   |
| ZnO(Ag)[MDEL]    | 0,389                       | 3,669                       | 19,9   |
| ZnO(Cu)[MDEL]    | 0,433                       | 3,193                       | 1,54   |
| ZnO(Ag/Cu)[MDEL] | 0,345                       | 3,615                       | 6,49   |

RHE: eletrodo reversível de hidrogênio;  $E_{\text{FB}}$ : potencial de banda plana;  
 $E_{\text{VB}}$ : borda da banda de valência;  $N_{\text{D}}$ : densidade de doadores.

aplicações em processos de redução, conectando diretamente os resultados estruturais, ópticos e eletroquímicos obtidos ao longo deste trabalho.

A  $N_{\text{D}}$  constitui um parâmetro eletrônico fundamental, diretamente relacionado a processos catalíticos que dependem do transporte de elétrons entre as bandas de valência e condução. Em semicondutores do tipo- $n$ , como o ZnO, esse parâmetro reflete a concentração de portadores majoritários disponíveis para participar de processos de transferência de carga interfacial, sendo, portanto, um descritor relevante da atividade eletrocatalítica. Com o objetivo de avaliar a influência das condições de síntese e modificação composicional sobre essa propriedade, foi adotado um planejamento experimental fatorial completo, no qual os fatores investigados foram: (A) modificação com  $\text{Ag}^+$ , (B) dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  e (C) uso da rota de síntese empregando MDEL. A variável resposta considerada foi a  $N_{\text{D}}$ , estimada a partir da análise dos gráficos de Mott-Schottky. Devido à natureza não replicada do conjunto de dados, a avaliação da significância estatística dos efeitos foi conduzida por meio do método de Lenth, apropriado para planejamentos fatoriais não replicados. Esse método baseia-se no princípio de esparsidade

dos efeitos, assumindo que apenas um número reduzido de fatores exerce influência significativa sobre a resposta. A partir do cálculo do erro padrão pseudoestimado, são definidos limites críticos que permitem distinguir efeitos estatisticamente relevantes daqueles atribuíveis ao ruído experimental.

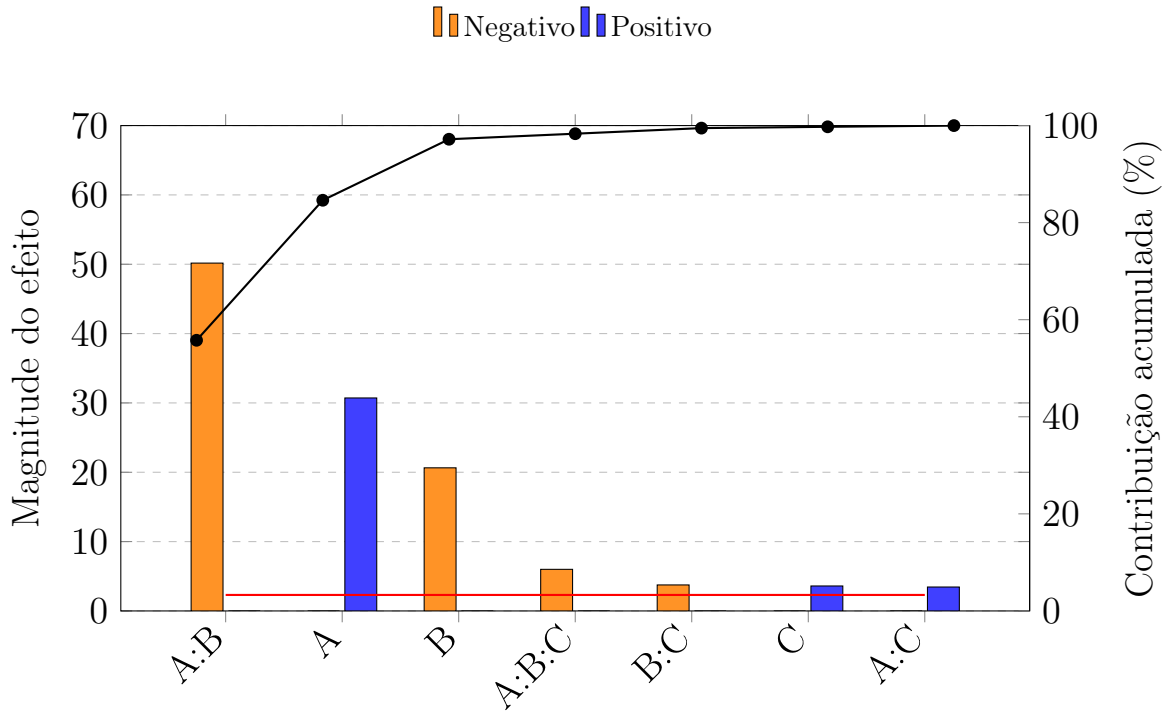


Figura 33: Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial  $2^3$ , ordenados em ordem decrescente da magnitude absoluta. A:  $\text{Ag}^+$ , B:  $\text{Cu}^{2+}$  e C: MDEL

O gráfico de Pareto dos efeitos (Figura 33) evidencia que a interação entre a modificação com  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  (A:B) apresenta o maior efeito absoluto sobre a  $N_D$ . O sinal negativo associado a essa interação indica que a presença simultânea dos dois dopantes reduz a densidade de portadores em relação ao valor médio previsto pelos efeitos individuais, sugerindo um efeito antagônico do ponto de vista eletrônico. Esse comportamento pode estar relacionado à formação de estados eletrônicos compensatórios ou à introdução de centros de recombinação que limitam a geração efetiva de doadores.

Entre os efeitos principais, a modificação com  $\text{Ag}^+$  (A) se destaca como a variável individual de maior influência, apresentando efeito positivo, o que indica que a incorporação de  $\text{Ag}$  favorece o aumento da  $N_D$ . Esse

resultado sugere que a presença de  $\text{Ag}^+$  pode estar associada à geração de defeitos do tipo doador ou a modificações na estrutura eletrônica que aproximam o nível de Fermi da banda de condução, contribuindo para o aumento da condutividade do material. Por outro lado, a dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  (B) apresenta efeito negativo, indicando que, quando introduzida isoladamente, tende a reduzir a densidade de portadores. Esse comportamento pode estar relacionado à formação de estados aceitadores, à compensação de defeitos doadores preexistentes ou a distorções estruturais que desfavorecem o transporte eletrônico.

O uso da MDEL (C) também exibe efeito negativo de baixa magnitude, sugerindo que o método de preparo, isoladamente, não favorece a geração de doadores, mas pode influenciar indiretamente a microestrutura e a distribuição dos dopantes. As interações de segunda ordem envolvendo a MDEL (A:C e B:C) apresentam efeitos pouco intensos; contudo, seus sinais indicam que a MDEL modula de maneira distinta o impacto de cada dopante. A interação A:C, por exemplo, com efeito positivo, sugere que o método de preparo potencializa a contribuição eletrônica do  $\text{Ag}^+$ , enquanto B:C, com efeito negativo, reforça a tendência da  $\text{Cu}^{2+}$  em reduzir a densidade de portadores quando associada a essa rota de síntese.

De forma geral, observa-se que os fatores que promovem aumento na densidade de doadores são principalmente associados ao  $\text{Ag}^+$  e à sua interação com o método de preparo, enquanto a  $\text{Ag}^+$  e as interações que a envolvem tendem a atuar no sentido oposto. Essa competição entre mecanismos geradores e compensatórios de portadores é particularmente relevante para aplicações em redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ , pois a otimização da densidade de portadores deve considerar não apenas a magnitude dos efeitos, mas também sua direção, de modo a maximizar a transferência de carga interfacial sem introduzir centros de recombinação indesejados.

## 5.2.2 Ensaios catalíticos: aplicação na redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>

Ensaios eletroquímicos foram conduzidos com o objetivo de avaliar a influência da modificação do ZnO com Ag<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, bem como o impacto do emprego da MDEL durante o processo de síntese, sobre o desempenho catalítico na reação de redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>. A abordagem experimental adotada permitiu isolar e comparar três fatores principais e suas interações: (A) o efeito da incorporação de Ag<sup>+</sup>, (B) o efeito da incorporação de Cu<sup>2+</sup> na matriz cristalina do ZnO e (C) as modificações estruturais e eletrônicas induzidas pela MDEL, investigando-se de que maneira esses parâmetros interferem na atividade e, sobretudo, na seletividade dos catalisadores.

As avaliações eletroquímicas foram realizadas em regime galvanostático, na faixa de densidade de corrente de  $-5$  a  $-100$  mA cm<sup>-2</sup>, intervalo que impõe diferentes demandas de fluxo eletrônico ao material e permite analisar o comportamento catalítico sob condições progressivamente mais severas. Essa metodologia possibilita não apenas a identificação de tendências globais de eficiência faradaica, mas também a avaliação da robustez do desempenho frente ao aumento da corrente aplicada, aspecto particularmente relevante para aplicações em regimes operacionais intensivos. As Figuras 34 e 35 apresentam a dependência da eficiência faradaica para a formação de CO, principal produto de interesse obtido, em função da densidade de corrente aplicada para catalisadores de ZnO sintetizados na ausência e na presença da MDEL, respectivamente.

De maneira geral, observa-se que o ZnO modificado nominalmente com Ag<sup>+</sup>, sintetizado sem o uso da MDEL, apresenta o melhor desempenho catalítico, exibindo eficiências faradaicas para CO superiores a 80% em toda a faixa de densidade de corrente investigada. Esse comporta-

mento evidencia o papel decisivo da prata na promoção da rota seletiva de redução do  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ , associado à estabilização de intermediários reacionais e à supressão da reação competitiva de desprendimento de hidrogênio. A manutenção de elevados valores de eficiência faradaica mesmo sob correntes elevadas indica que a modificação com prata melhora a seletividade e confere maior estabilidade operacional ao catalisador.

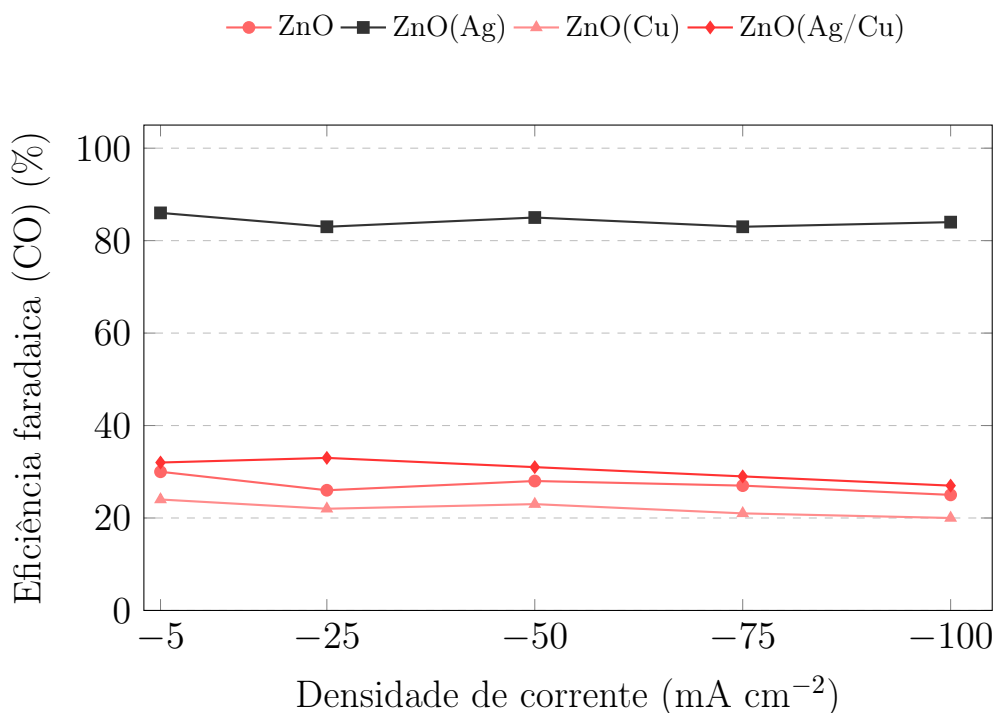


Figura 34: Eficiência faradaica para a produção de  $\text{CO}$  em função da densidade de corrente aplicada para catalisadores à base de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO(Ag)}$ ,  $\text{ZnO(Cu)}$  e  $\text{ZnO(Ag/Cu)}$ .

Em contraste, os catalisadores contendo  $\text{Cu}^{2+}$ , tanto na forma de  $\text{ZnO(Cu)}$  quanto de  $\text{ZnO(Ag/Cu)}$ , apresentam eficiências faradaicas significativamente inferiores, indicando que a presença de  $\text{Cu}^{2+}$  interfere de maneira menos favorável na seletividade para  $\text{CO}$ , embora nesses casos tenham sido encontradas a presença de quantidades traço de etileno. Esse efeito sugere uma intensificação de rotas reacionais concorrentes, possivelmente associadas desprendimento de hidrogênio, resultando em menor fração de corrente direcionada à produção de  $\text{CO}$ . Entre os materiais avaliados, o  $\text{ZnO(Cu)}$  destaca-se como aquele de pior desempenho para a formação seletiva de  $\text{CO}$ ,

evidenciando que, nas condições investigadas, a dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  não é uma estratégia eficaz para maximizar a seletividade do ZnO nessa reação.

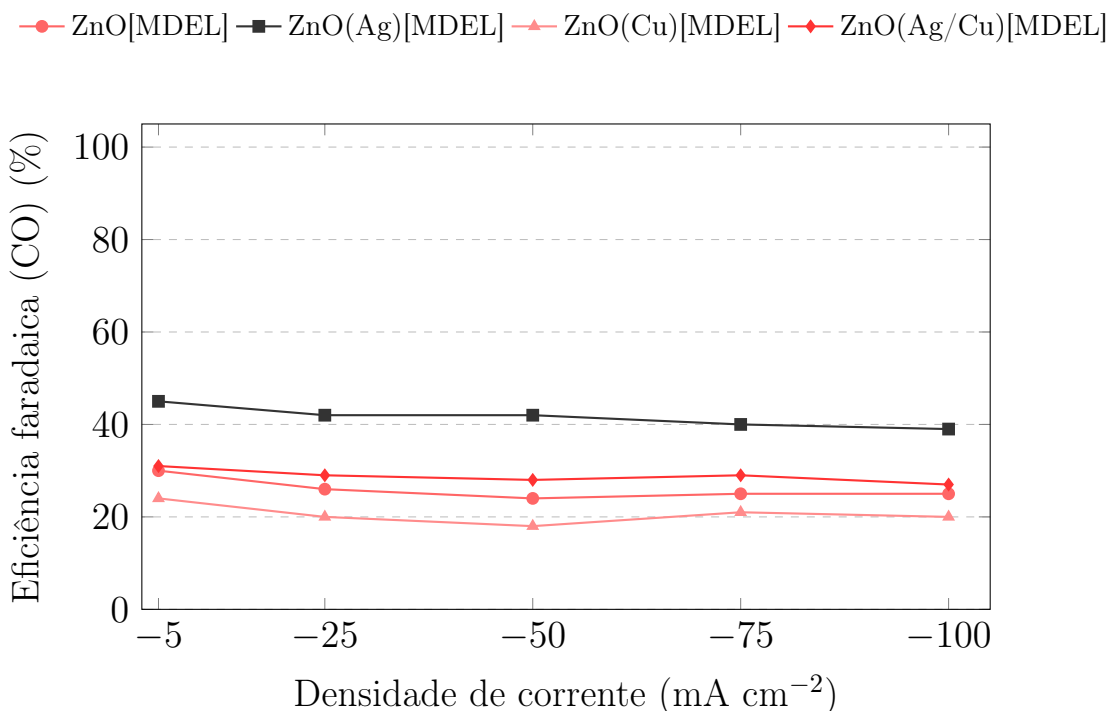


Figura 35: Eficiência faradaica para a produção de CO em função da densidade de corrente aplicada para catalisadores à base de ZnO tratados por MDEL.

A introdução da MDEL durante o processo de síntese promove uma alteração marcante no comportamento eletrocatalítico dos materiais. Conforme evidenciado na Figura 35, o tratamento por MDEL resulta em uma redução substancial da eficiência faradaica para CO, particularmente pronunciada nos catalisadores modificados com prata, cuja seletividade é drasticamente atenuada em comparação com seus análogos sintetizados sem MDEL. Como consequência, as diferenças de desempenho entre os diferentes dopantes tornam-se menos expressivas, indicando que as modificações estruturais e eletrônicas induzidas pela MDEL exercem um papel dominante sobre os efeitos individuais da modificação metálica. Em conjunto, esses resultados demonstram que, embora a modificação com prata seja altamente eficaz para maximizar a seletividade do ZnO para a produção de CO, o emprego da MDEL durante a síntese pode comprometer essa vantagem catalítica, res-

saltando a importância do controle fino das condições de síntese na definição das propriedades eletrocatalíticas finais dos materiais. Ainda assim, o material ZnO(Ag)[MDEL] apresenta melhor desempenho dentre os catalisadores sintetizados usando a radiação UV-Vis.

A análise detalhada da eficiência faradaica nas condições de corrente de  $-50$  e  $-100$  mA cm<sup>-2</sup>, apresentada na Figura 36, evidencia que a composição metálica do catalisador exerce influência determinante sobre a seletividade da reação. O ZnO modificado nominalmente com Ag<sup>+</sup> apresentou desempenho superior, alcançando aproximadamente 85% de eficiência faradaica para a formação de CO, mesmo em altas densidades de corrente. Esse resultado destaca a elevada seletividade do sistema para a conversão de CO<sub>2</sub> em CO, característica desejável para aplicações em processos de eletrosíntese e produção de intermediários químicos. A alta seletividade observada para o ZnO(Ag) pode ser atribuída à maior afinidade da prata pela adsorção de intermediários oxigenados, especialmente o intermediário \*COOH, considerado etapa-chave na rota de formação de CO.<sup>50</sup> Adicionalmente, a possível presença de prata na forma de nanopartículas segregadas deve contribuir para esse desempenho, ao favorecer a formação de sítios ativos mais eficientes para a estabilização desses intermediários. A estabilização do \*COOH reduz a barreira energética da reação e favorece a dessorção seletiva de CO, suprimindo reações competitivas, como a reação de desprendimento de hidrogênio.

Em contraste, o ZnO dopado com Cu<sup>2+</sup> apresentou seletividade significativamente menor para CO, com valores em torno de 30%, acompanhados por uma maior contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio. Esse comportamento sugere que a presença de Cu<sup>2+</sup> modifica a natureza dos sítios ativos, e adicionalmente, a detecção de traços de etileno nos experimentos com ZnO(Cu) indica que o Cu<sup>2+</sup> introduz sítios capazes de promover vias reacionais alternativas da redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>, asso-

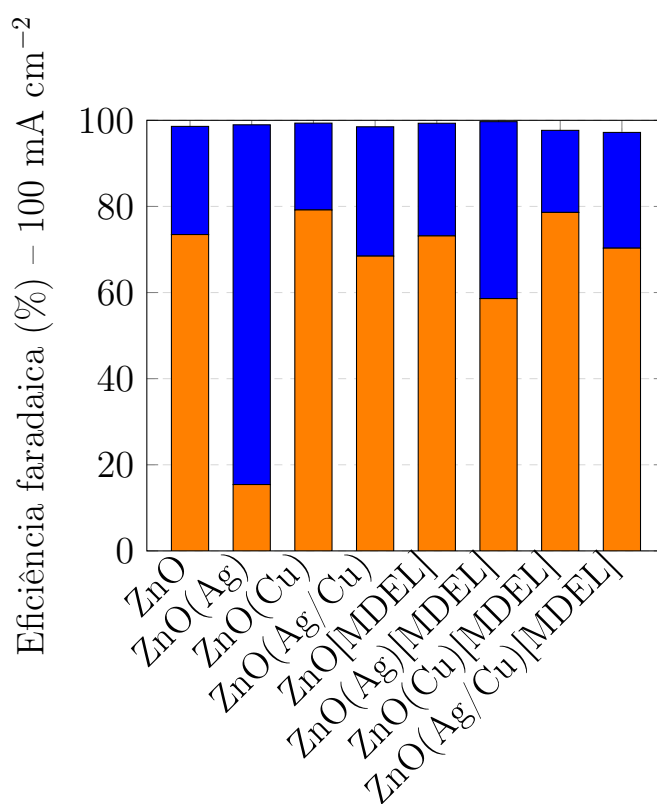
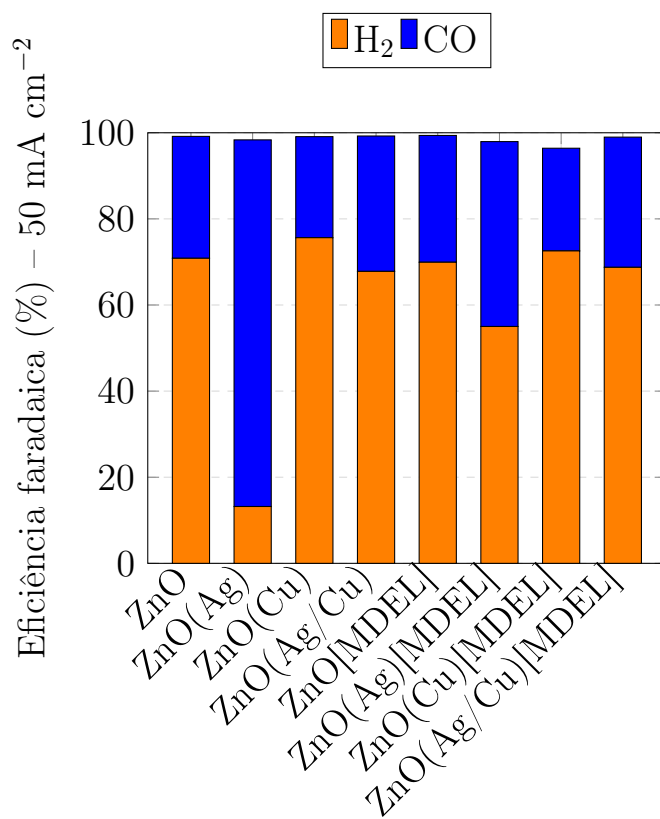


Figura 36: Distribuição dos produtos (H<sub>2</sub> and CO) para catalisadores à base de ZnO em diferentes densidades de corrente.

ciadas à formação de produtos mais reduzidos e à ocorrência de acoplamento C–C. Embora quantitativamente não significativa nas condições estudadas, a presença de etileno aponta para um mecanismo reacional distinto daquele observado para o ZnO modificado com Ag<sup>+</sup>. As amostras co-modificadas apresentaram um comportamento intermediário em termos de eficiência faradaica e seletividade, evidenciando a competição entre as vias catalíticas associadas a cada dopante. A ausência de um aumento significativo de desempenho em relação aos materiais modificados apenas por um metal indica que, nas condições investigadas, não há evidência clara de um efeito sinérgico entre prata e cobre. Pelo contrário, os resultados sugerem que a introdução simultânea dos dois metais pode levar à neutralização parcial dos efeitos benéficos observados individualmente, reforçando a importância do controle preciso da composição e da natureza dos sítios ativos em catalisadores multicomponentes.

A comparação direta entre o ZnO puro e os sistemas modificados evidencia de forma inequívoca o papel dominante da dopagem na definição do desempenho catalítico para a redução eletroquímica do CO<sub>2</sub>. Enquanto o ZnO não modificado apresentou eficiências faradaicas relativamente baixas para CO, tipicamente na faixa de 25 a 30%, com fraca dependência da densidade de corrente aplicada, a incorporação de Ag<sup>+</sup> promoveu um aumento expressivo e consistente da seletividade, com eficiências superiores a 80% em toda a faixa investigada. Esse ganho representa um incremento de aproximadamente três vezes na eficiência para a produção de CO, aliado a uma notável estabilidade frente ao aumento da densidade de corrente, característica essencial para aplicações em regimes de maior produtividade. A relevância desse efeito é corroborada pela análise estatística baseada no planejamento fatorial, apresentada no gráfico de Pareto da Figura 37.

Considerando-se um nível de confiança de 95%, os efeitos que

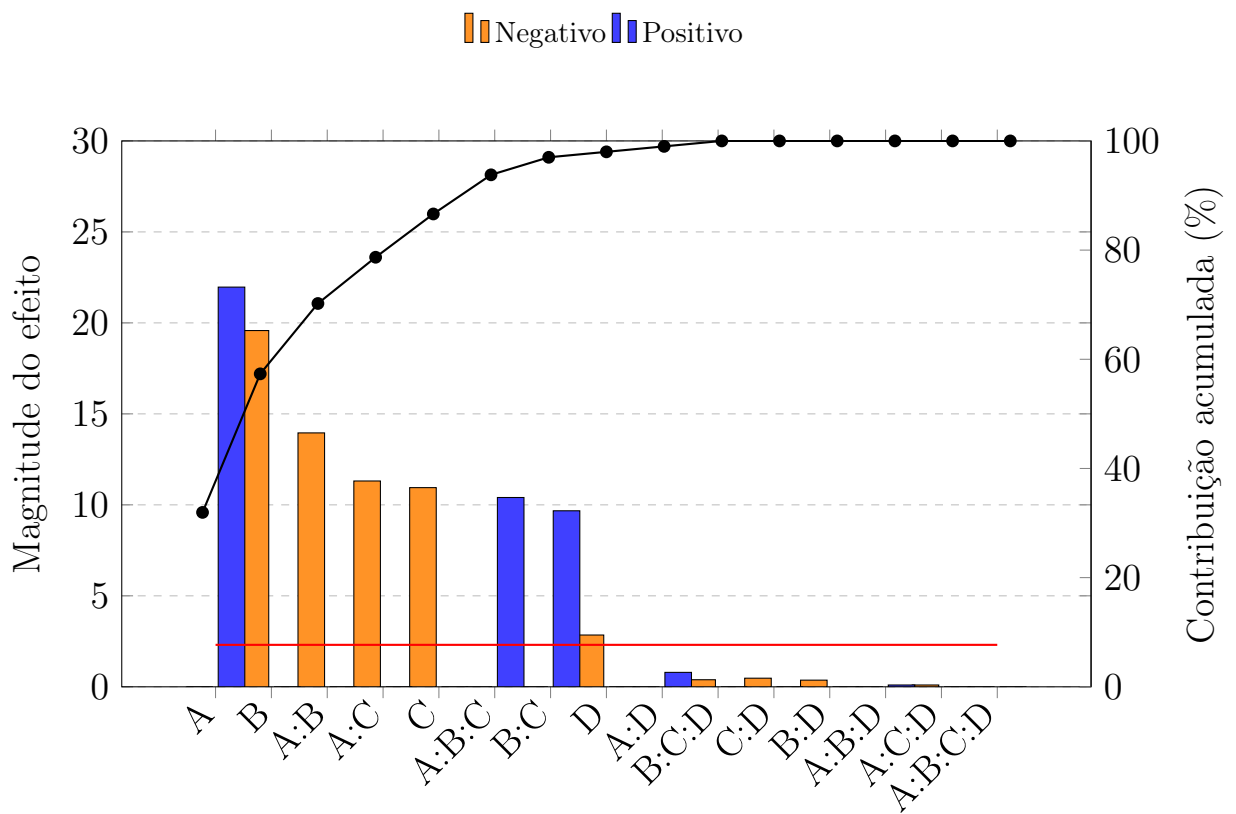


Figura 37: Gráfico de Pareto dos efeitos principais e de interação do planejamento fatorial  $2^4$  para a variável resposta analisada. As barras representam a magnitude dos efeitos estimados, sendo efeitos positivos indicados em azul e negativos em laranja. A curva corresponde à contribuição percentual acumulada. A:  $\text{Ag}^+$ , B:  $\text{Cu}^{2+}$ , C: MDEL e D: densidade de corrente aplicada.

ultrapassam o valor crítico de  $t$  são estatisticamente significativos, indicando que suas contribuições para a resposta analisada não são atribuíveis ao acaso. Observa-se que o fator associado à modificação por  $\text{Ag}^+$  (fator A) apresenta o maior efeito principal positivo, sendo responsável pela maior contribuição percentual à variabilidade da resposta analisada. Esse resultado confirma quantitativamente que a modificação da estrutura eletrônica do ZnO por meio da modificação com  $\text{Ag}^+$ , ou ainda, as nanopartículas de prata segregadas, constitui a estratégia mais eficaz para direcionar a reação de redução de  $\text{CO}_2$  de forma seletiva para a formação de CO. Em contraste, a dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  (fator B) também se mostrou estatisticamente significativa, porém associada a um efeito negativo sobre a eficiência faradaica para CO. Tal comportamento é consistente com a intensificação de rotas reacionais concorrentes, em particular a reação de desprendimento de hidrogênio, o que reduz a fração de corrente efetivamente direcionada à formação de CO. Essa tendência explica o desempenho inferior observado experimentalmente para os catalisadores contendo  $\text{Cu}^{2+}$ , incluindo os sistemas co-modificados.

Além dos efeitos principais, o gráfico de Pareto evidencia que a interação entre  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  (A:B), ultrapassa o limite de significância estatística, apresentando uma contribuição relevante e comparável aos efeitos principais, indicando que a presença simultânea desses agentes modificadores não resulta em um efeito simplesmente aditivo. Pelo contrário, a interação sugere uma interferência mútua entre os sítios ativos associados a cada metal, levando à atenuação parcial do efeito benéfico da  $\text{Ag}^+$  quando o  $\text{Cu}^{2+}$  está presente, em concordância com as eficiências intermediárias observadas para os sistemas ZnO(Ag/Cu). O uso da MDEL durante a síntese (fator C) apresenta efeito estatisticamente significativo, porém de menor magnitude quando comparado à modificação metálica. Seu impacto manifesta-se predominantemente por meio de interações com os agentes modificadores, em

especial com o  $\text{Cu}^{2+}$ , conforme indicado pela significância da interação B:C.

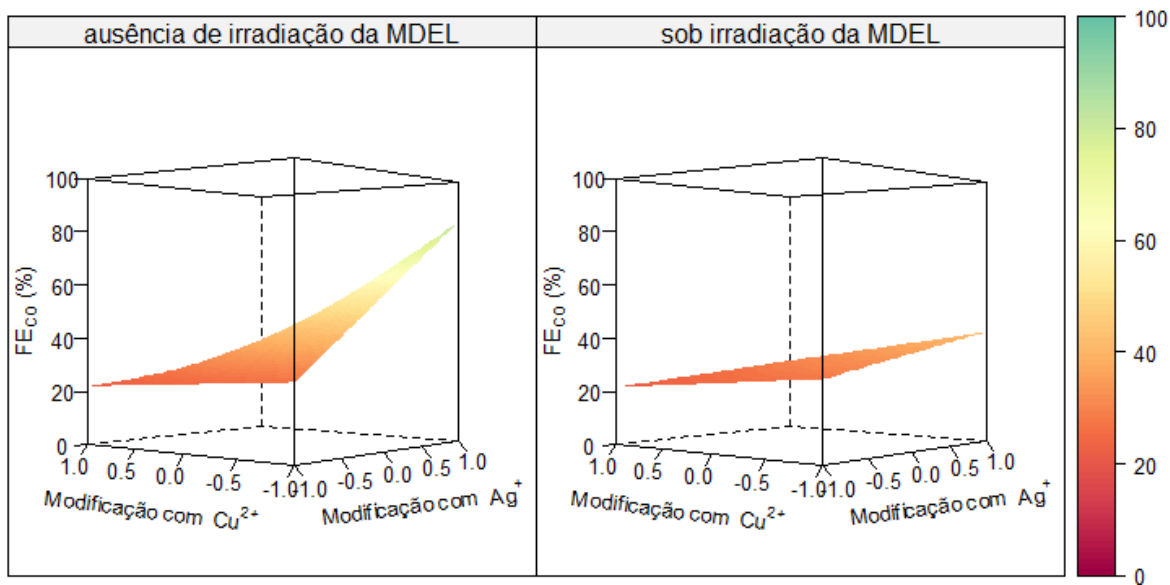
Esse resultado sugere que a MDEL não deve alterar diretamente a natureza dos sítios catalíticos responsáveis pela formação de CO, mas influencia indiretamente a seletividade por meio de modificações estruturais e morfológicas, como crescimento de partículas ou alterações na distribuição de defeitos, efeitos que favorecem rotas reacionais paralelas e reduzem a eficiência para CO. De modo geral, a análise estatística confirma que a modificação com  $\text{Ag}^+$  é o fator determinante para a maximização da eficiência faradaica para CO, enquanto a dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  e o uso da MDEL tendem a exercer efeitos negativos ou moduladores sobre essa seletividade, especialmente quando considerados em combinação. Esses resultados destacam a importância de abordagens sistemáticas, como o planejamento fatorial, para a compreensão quantitativa das contribuições individuais e das interações entre os diferentes parâmetros que governam o desempenho eletrocatalítico dos materiais à base de ZnO.

A Figura 38 apresenta superfícies de resposta 3D obtidas a partir do planejamento fatorial  $2^4$  completo, permitindo visualizar a influência simultânea das variáveis investigadas sobre a eficiência faradaica para a formação de CO. Os gráficos estão divididos em duas condições: na ausência e sob irradiação da MDEL, possibilitando a comparação direta do efeito do método de síntese sobre o desempenho catalítico. Nos eixos horizontais, as variáveis correspondem à modificação com  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+$ , enquanto o eixo vertical representa a resposta do sistema, isto é, a eficiência faradaica para CO. As cores da superfície também auxiliam na interpretação dos resultados, variando de tons mais escuros (menores valores de eficiência) a tons mais claros (maiores valores), conforme indicado pela barra de cores. É importante destacar que as variáveis independentes são apresentadas em termos de níveis codificados, usualmente representados por valores adimensionais como  $-1$  e  $+1$ . Em qui-

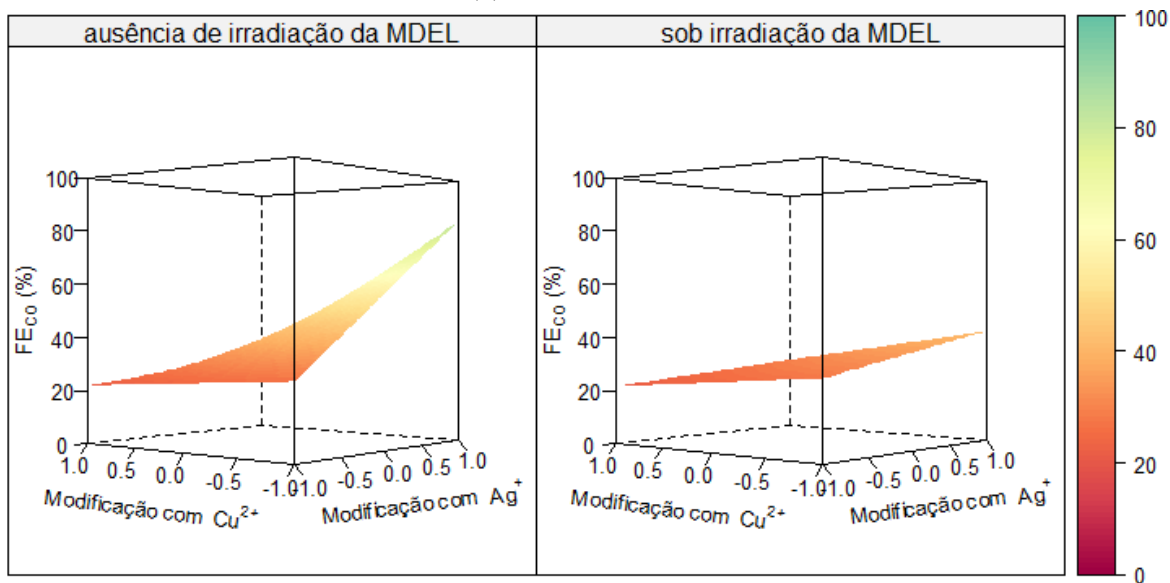
miometria, essa codificação consiste na transformação dos valores reais das variáveis (por exemplo, ausência ou presença de agente modificante) em uma escala normalizada. O nível  $-1$  corresponde ao valor mínimo da variável (por exemplo, ausência de modificação), enquanto o nível  $+1$  representa o valor máximo (presença de modificação). Essa abordagem é amplamente utilizada porque facilita a comparação entre diferentes fatores, independentemente de suas unidades ou magnitudes, além de simplificar os cálculos estatísticos e a interpretação dos efeitos principais e de interação.

Nos gráficos correspondentes à ausência de irradiação da MDEL, observa-se um aumento acentuado da eficiência faradaica com a modificação por  $\text{Ag}^+$ , enquanto a presença de  $\text{Cu}^{2+}$  exerce efeito menos pronunciado. A região de maior eficiência está associada à condição com  $\text{Ag}^+$  presente e  $\text{Cu}^{2+}$  ausente, indicando que a prata desempenha papel dominante na promoção da seletividade para CO. A inclinação da superfície ao longo do eixo de  $\text{Ag}^+$  evidencia esse efeito positivo, enquanto a variação ao longo do eixo de  $\text{Cu}^{2+}$  é relativamente mais suave. Por outro lado, na condição sob irradiação da MDEL, observa-se uma modificação no perfil da superfície de resposta. Embora a tendência geral de aumento da eficiência com a presença de  $\text{Ag}^+$  seja mantida, a variação torna-se menos acentuada, sugerindo que o efeito da prata é parcialmente modulado pelo método de síntese. Além disso, a influência do  $\text{Cu}^{2+}$  permanece discreta, indicando que seu impacto sobre a seletividade é secundário quando comparado ao da prata. De forma geral, as superfícies de resposta evidenciam não apenas os efeitos individuais de cada variável, mas também possíveis interações entre elas. A inclinação e a curvatura das superfícies refletem como a combinação dos fatores afeta o sistema, permitindo identificar regiões ótimas de operação.

A análise dos gráficos de superfície 3D apresentados na Figura 38(a-b) fornece uma visualização integrada e quantitativa das interações entre os



(a) – 50 mA cm<sup>-2</sup>



(b) – 100 mA cm<sup>-2</sup>

Figura 38: Gráficos de superfície de resposta 3D derivados do planejamento fatorial com base em dados experimentais.

fatores composicionais (modificação com  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) e as condições de síntese (uso ou não da MDEL), permitindo identificar regiões ótimas de desempenho eletrocatalítico em termos de eficiência faradaica para a formação de CO. Diferentemente das análises univariadas, esses mapas evidenciam não apenas os efeitos principais, mas também a natureza não linear e interdependente das variáveis, oferecendo uma compreensão mais profunda dos mecanismos que governam a seletividade da reação.

A comparação entre superfícies obtidas nas duas condições de densidade de corrente ( $-50$  e  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) revela ainda que as tendências composicionais são preservadas mesmo sob regimes mais severos de operação. Embora se observe, em geral, uma ligeira redução da eficiência faradaica em correntes mais elevadas, associada a limitações de transporte de massa, maior sobrepotencial e intensificação de reações parasitas, as regiões ricas em  $\text{Ag}^+$  e pobres em  $\text{Cu}^{2+}$  continuam apresentando desempenho superior em relação às demais composições. Essa estabilidade relativa das regiões ótimas reforça a robustez da estratégia de modificação com  $\text{Ag}^+$  e indica que o efeito benéfico desse agente modificador não se restringe a condições brandas de operação, mas se mantém sob regimes de maior demanda eletrônica, aspecto crucial para aplicações práticas. De forma integrada, os gráficos de superfície de resposta consolidam e expandem as conclusões extraídas das análises experimentais individuais e do planejamento fatorial. Eles demonstram, de maneira visual e quantitativa, que a modificação com  $\text{Ag}^+$  constitui o principal eixo de otimização da seletividade para CO, enquanto a dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  e o uso da MDEL atuam como fatores moduladores, frequentemente desfavoráveis, que deslocam o sistema para regiões de menor eficiência faradaica. Esses resultados evidenciam a importância do controle simultâneo da composição química e das condições de síntese na engenharia racional de catalisadores à base de ZnO, ressaltando o valor de ferramentas estatísticas

e de visualização multivariada para a identificação de janelas operacionais ótimas e para a compreensão dos mecanismos subjacentes ao desempenho eletrocatalítico.

## 6 Conclusões

### 6.1 Conclusões-chave parciais

- ZnO dopado com  $\text{Co}^{2+}$

- A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas permitiu a obtenção de nanoestruturas tridimensionais de ZnO monofásicas com estrutura hexagonal do tipo wurtzita, independentemente da presença de  $\text{Co}^{2+}$  ou da utilização da MDEL. A combinação entre dopagem e irradiação UV-Vis promoveu modificações sutis nos parâmetros de rede, no tamanho de cristalito e na microdeformação, evidenciando a capacidade desses fatores em modular o crescimento cristalino e a organização estrutural do material.
- As análises morfológicas por SEM, TEM e HR-TEM revelaram a formação predominante de nanobastões hexagonais do tipo *pencil-like*, com crescimento anisotrópico preferencial ao longo da direção cristalográfica  $c$ . A incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  ocorreu de forma substitucional na rede do ZnO, sem formação de fases segregadas, enquanto a utilização da MDEL influenciou a distribuição dimensional das partículas e a densidade de defeitos estruturais.
- A dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  promoveu alterações significativas nas propriedades eletrônicas do ZnO, incluindo redução da densidade de doadores de carga, modulação da estrutura de bandas e surgimento de estados eletrônicos associados aos orbitais  $3d$  do cobalto. Os resultados de Mott-Schottky indicaram que as amostras dopadas apresentam menor disponibilidade de portadores eletrônicos, sugerindo a formação de estados localizados que dificultam o transporte eficiente de carga durante a redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ .

- Os ensaios eletrocatalíticos demonstraram que o ZnO puro apresentou as maiores eficiências faradaicas para a formação de CO, atingindo aproximadamente 97% em  $-1,0$  V vs. RHE. A dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  reduziu significativamente a seletividade para CO, favorecendo a reação de desprendimento de hidrogênio, enquanto a utilização da MDEL mitigou parcialmente esse efeito em potenciais mais negativos, evidenciando um papel modulador da irradiação UV-Vis sobre a natureza dos defeitos eletrônicos do sistema.
  - A análise quimiométrica baseada em planejamento fatorial completo confirmou que a dopagem com  $\text{Co}^{2+}$  constitui o fator de maior influência sobre a eficiência faradaica para CO, exercendo efeito negativo estatisticamente significativo. O potencial aplicado apresentou efeito positivo sobre a seletividade da reação, enquanto a interação entre  $\text{Co}^{2+}$  e MDEL revelou que o impacto da síntese assistida por radiação depende fortemente da composição eletrônica do material. Em conjunto, os resultados demonstram que a atividade e seletividade dos catalisadores de ZnO para a redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  são governadas pela interação entre estrutura cristalina, defeitos eletrônicos, densidade de portadores e condições operacionais.
- **ZnO modificado com  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ , e co-modificados com  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$** 
    - As caracterizações físico-químicas demonstraram que a modificação do ZnO com  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , bem como o uso da MDEL durante a síntese, promoveu alterações estruturais e eletrônicas significativas nos materiais obtidos. Os resultados indicaram a incorporação parcial dos modificadores à matriz do ZnO, além da possível formação de nanopartículas metálicas segregadas de prata na superfície dos catalisadores, as quais desempenham papel importante na definição

- dos sítios ativos e no comportamento eletrocatalítico observado.
- Os ensaios de redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  evidenciaram que o ZnO modificado com  $\text{Ag}^+$  apresentou o melhor desempenho catalítico dentre os materiais avaliados, alcançando eficiência faradaica de aproximadamente 85% para CO na densidade de corrente de  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$ , mantendo valores superiores a 80% mesmo em  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esse comportamento foi associado à elevada seletividade da prata para a formação de CO, favorecida pela estabilização de intermediários reacionais do tipo  $^*\text{COOH}$  e pela supressão da reação competitiva de desprendimento de hidrogênio.
  - Em contraste, os materiais contendo  $\text{Cu}^{2+}$  apresentaram menores eficiências faradaicas para CO e maior contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio, indicando que a presença de cobre favorece rotas reacionais concorrentes. Adicionalmente, a detecção de traços de etileno nos catalisadores contendo  $\text{Cu}^{2+}$  sugere a ativação de vias reacionais associadas ao acoplamento C–C, evidenciando que a presença de cobre altera o mecanismo da redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  e favorece a formação de produtos mais reduzidos.
  - A utilização da MDEL durante a síntese influenciou significativamente o desempenho eletrocatalítico dos materiais, promovendo redução da seletividade para CO, particularmente nos catalisadores modificados com  $\text{Ag}^+$ . Os resultados sugerem que a irradiação UV-Vis altera parâmetros estruturais relevantes, como distribuição de defeitos, tamanho de cristalito, morfologia superficial e possível segregação metálica, afetando diretamente a natureza dos sítios ativos responsáveis pela estabilização dos intermediários reacionais e pela seletividade catalítica.
  - A análise quimiométrica baseada no planejamento fatorial completo

<sup>24</sup>, nos gráficos de Pareto e nas superfícies de resposta 3D confirmou quantitativamente que a modificação com  $\text{Ag}^+$  constitui o principal fator responsável pelo aumento da eficiência faradaica para CO, enquanto a dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$  e o uso da MDEL exerceram efeitos predominantemente negativos sobre a seletividade. As superfícies de resposta permitiram identificar regiões ótimas associadas a sistemas ricos em  $\text{Ag}^+$  e pobres em  $\text{Cu}^{2+}$ , evidenciando a importância do controle simultâneo da composição química, da estrutura dos materiais e das condições de síntese para a engenharia racional de catalisadores à base de ZnO voltados à redução eletroquímica seletiva de  $\text{CO}_2$ .

## 6.2 Conclusões gerais

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que a modificação química do ZnO constitui uma estratégia eficiente para ajustar suas propriedades estruturais, eletrônicas e catalíticas, permitindo direcionar seletivamente o desempenho do material em aplicações relacionadas à redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$ . As diferentes abordagens investigadas, envolvendo a incorporação de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , bem como o uso da MDEL durante a síntese, promoveram alterações significativas na distribuição de defeitos, propriedades ópticas e composição superficial dos materiais, conforme evidenciado pelas caracterizações por XRD, SEM, TEM, UV-Vis DRS etc. Em especial, observou-se que a presença de prata favoreceu a formação de nanopartículas metálicas segregadas na superfície do ZnO, criando sítios catalíticos altamente ativos para a estabilização de intermediários da redução de  $\text{CO}_2$  e promovendo elevada seletividade para CO. Por outro lado, a incorporação de  $\text{Cu}^{2+}$  esteve associada ao favorecimento de rotas reacionais concorrentes e à formação de traços de etileno, enquanto a modificação com  $\text{Co}^{2+}$  mos-

trou influência relevante sobre as propriedades eletrônicas e estruturais do semicondutor, alterando o comportamento catalítico dos materiais.

Nos ensaios eletrocatalíticos, os catalisadores modificados com  $\text{Ag}^+$  apresentaram os melhores desempenhos, alcançando eficiências faradaicas próximas de 85% para CO em densidades de corrente de  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ , demonstrando elevada seletividade e estabilidade operacional mesmo sob condições severas. Em contraste, os materiais contendo  $\text{Cu}^{2+}$  exibiram maior contribuição da reação de desprendimento de hidrogênio e menor seletividade para CO. A aplicação de ferramentas quimiométricas, incluindo planejamento fatorial completo, gráficos de Pareto e superfícies de resposta 3D, permitiu compreender quantitativamente os efeitos individuais e as interações entre composição química, condições de síntese e parâmetros operacionais, evidenciando que a modificação com  $\text{Ag}^+$  constitui o principal fator responsável pela maximização da eficiência faradaica para CO. De forma geral, este trabalho demonstra que o desempenho eletrocatalítico do ZnO pode ser racionalmente ajustado por meio do controle simultâneo da composição, da engenharia de defeitos e das condições de síntese, contribuindo para o desenvolvimento de catalisadores mais seletivos, estáveis e promissores para aplicações em conversão eletroquímica de  $\text{CO}_2$  e produção sustentável de insumos químicos.

## Referências

- [1] OLIVO, A.; ZANARDO, D.; GHEDINI, E.; MENEGAZZO, F. & SIGNORETTO, M. “Solar Fuels by Heterogeneous Photocatalysis: From Understanding Chemical Bases to Process Development”. *ChemEngineering*, **2** n. 3: 42, Sept. 2018.
- [2] RAPIER, R. “Breaking Records: 2024 Statistical Review Of World Energy Highlights”. *Forbes*, , June 2024.
- [3] FILONCHYK, M.; PETERSON, M. P.; ZHANG, L.; HURYNOVICH, V. & HE, Y. “Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O”. *Science of The Total Environment*, **935**: 173359, July 2024.
- [4] FRIEDLINGSTEIN, P.; O’SULLIVAN, M.; JONES, M. W.; ANDREW, R. M.; HAUCK, J.; LANDSCHÜTZER, P.; LE QUÉRÉ, C.; LI, H.; LUIJKX, I. T.; OLSEN, A.; PETERS, G. P.; PETERS, W.; PONGRATZ, J.; SCHWINGSHACKL, C.; SITCH, S.; CANADDELL, J. G.; CIAIS, P.; JACKSON, R. B.; ALIN, S. R.; ARNETH, A.; ARORA, V.; BATES, N. R.; BECKER, M.; BELLOUIN, N.; BERGHOFF, C. F.; BITTIG, H. C.; BOPP, L.; CADULE, P.; CAMPBELL, K.; CHAMBERLAIN, M. A.; CHANDRA, N.; CHEVALLIER, F.; CHINI, L. P.; COLLIGAN, T.; DECAYEUX, J.; DJEUTCHOUANG, L. M.; DOU, X.; DURAN ROJAS, C.; ENYO, K.; EVANS, W.; FAY, A. R.; FEELY, R. A.; FORD, D. J.; FOSTER, A.; GASSER, T.; GEHLEN, M.; GKRTZALIS, T.; GRASSI, G.; GREGOR, L.; GRUBER, N.; GÜRSES, Ö.; HARRIS, I.; HEFNER, M.; HEINKE, J.; HURTT, G. C.; IIDA, Y.; ILYINA, T.; JACOBSON, A. R.; JAIN, A. K.; JARNÍKOVÁ, T.; JERSILD, A.; JIANG, F.; JIN, Z.; KATO,

E.; KEELING, R. F.; KLEIN GOLDEWIJK, K.; KNAUER, J.; KORS-  
BAKKEN, J. I.; LAN, X.; LAUVSET, S. K.; LEFÈVRE, N.; LIU, Z.;  
LIU, J.; MA, L.; MAKSYUTOV, S.; MARLAND, G.; MAYOT, N.;  
MCGUIRE, P. C.; METZL, N.; MONACCI, N. M.; MORGAN, E. J.;  
NAKAOKA, S.-I.; NEILL, C.; NIWA, Y.; NÜTZEL, T.; OLIVIER, L.;  
ONO, T.; PALMER, P. I.; PIERROT, D.; QIN, Z.; RESPLANDY, L.;  
ROOBAERT, A.; ROSAN, T. M.; RÖDENBECK, C.; SCHWINGER,  
J.; SMALLMAN, T. L.; SMITH, S. M.; SOSPEDRA-ALFONSO, R.;  
STEINHOFF, T.; SUN, Q.; SUTTON, A. J.; SÉFÉRIAN, R.; TA-  
KAO, S.; TATEBE, H.; TIAN, H.; TILBROOK, B.; TORRES, O.;  
TOURIGNY, E.; TSUJINO, H.; TUBIELLO, F.; VAN DER WERF,  
G.; WANNINKHOF, R.; WANG, X.; YANG, D.; YANG, X.; YU, Z.;  
YUAN, W.; YUE, X.; ZAEHLE, S.; ZENG, N. & ZENG, J. “Global  
Carbon Budget 2024”. *Earth System Science Data*, **17** n. 3: 965–1039,  
Mar. 2025.

- [5] CHENG, W.; DAN, L.; DENG, X.; FENG, J.; WANG, Y.; PENG, J.;  
TIAN, J.; QI, W.; LIU, Z.; ZHENG, X.; ZHOU, D.; JIANG, S.; ZHAO,  
H. & WANG, X. “Global monthly gridded atmospheric carbon dioxide  
concentrations under the historical and future scenarios”. *Scientific  
Data*, **9** n. 83: 83, Mar. 2022.
- [6] United Nations Framework Convention on Climate Change. “Paris  
Agreement”, 2015. Adopted at the 21st Conference of the Parties  
(COP21), Paris, France.
- [7] FRATALOCCHI, L. & ROSSINI, S. “A review on the role of carbon  
capture, utilization and storage (CCUS) in energy transition: An in-  
dustrial perspective”. *Applied Catalysis A: General*, **709**: 120660, Jan.  
2026.

- [8] FRIEDLINGSTEIN, P.; O’SULLIVAN, M.; JONES, M. W.; ANDREW, R. M.; BAKKER, D. C. E.; HAUCK, J.; LANDSCHÜTZER, P.; LE QUÉRÉ, C.; LUIJKX, I. T.; PETERS, G. P.; PETERS, W.; PONGRATZ, J.; SCHWINGSHACKL, C.; SITCH, S.; CANADDELL, J. G.; CIAIS, P.; JACKSON, R. B.; ALIN, S. R.; ANTHONI, P.; BARBERO, L.; BATES, N. R.; BECKER, M.; BELLOUIN, N.; DECHARME, B.; BOPP, L.; BRASIKA, I. B. M.; CADULE, P.; CHAMBERLAIN, M. A.; CHANDRA, N.; CHAU, T.-T.-T.; CHEVALLIER, F.; CHINI, L. P.; CRONIN, M.; DOU, X.; ENYO, K.; EVANS, W.; FALK, S.; FEELY, R. A.; FENG, L.; FORD, D. J.; GASSER, T.; GHATTAS, J.; GKRTZALIS, T.; GRASSI, G.; GREGOR, L.; GRUBER, N.; GÜRSES, Ö.; HARRIS, I.; HEFNER, M.; HEINKE, J.; HOUGHTON, R. A.; HURTT, G. C.; IIDA, Y.; ILYINA, T.; JACOBSON, A. R.; JAIN, A.; JARNÍKOVÁ, T.; JERSILD, A.; JIANG, F.; JIN, Z.; JOOS, F.; KATO, E.; KEELING, R. F.; KENNEDY, D.; KLEIN GOLDEWIJK, K.; KNAUER, J.; KORSBAKKEN, J. I.; KÖRTZINGER, A.; LAN, X.; LEFÈVRE, N.; LI, H.; LIU, J.; LIU, Z.; MA, L.; MARLAND, G.; MAYOT, N.; MCGUIRE, P. C.; MCKINLEY, G. A.; MEYER, G.; MORGAN, E. J.; MUNRO, D. R.; NAKAOKA, S.-I.; NIWA, Y.; O’BRIEN, K. M.; OLSEN, A.; OMAR, A. M.; ONO, T.; PAULSEN, M.; PIERROT, D.; POCOCK, K.; POULTER, B.; POWIS, C. M.; REHDER, G.; RESPLANDY, L.; ROBERTSON, E.; RÖDENBECK, C.; ROSAN, T. M.; SCHWINGER, J.; SÉFÉRIAN, R.; SMALLMAN, T. L.; SMITH, S. M.; SOSPEDRALFONSO, R.; SUN, Q.; SUTTON, A. J.; SWEENEY, C.; TAKAO, S.; TANS, P. P.; TIAN, H.; TILBROOK, B.; TSUJINO, H.; TUBIELLO, F.; VAN DER WERF, G. R.; VAN OOIJEN, E.; WANINKHOF, R.; WATANABE, M.; WIMART-ROUSSEAU, C.; YANG,

- D.; YANG, X.; YUAN, W.; YUE, X.; ZAEHLE, S.; ZENG, J. & ZHENG, B. “Global Carbon Budget 2023”. *Earth System Science Data*, **15** n. 12: 5301–5369, Dec. 2023.
- [9] JOUNY, M.; LUC, W. & JIAO, F. “General Techno-Economic Analysis of CO<sub>2</sub> Electrolysis Systems”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57** n. 6: 2165–2177, Feb. 2018.
- [10] DE LUNA, P.; HAHN, C.; HIGGINS, D.; JAFFER, S. A.; JARAMILLO, T. F. & SARGENT, E. H. “What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes?”. *Science*, Washington, **364** n. 6438, Apr. 2019.
- [11] HEPBURN, C.; ADLEN, E.; BEDDINGTON, J.; CARTER, E. A.; FUSS, S.; MAC DOWELL, N.; MINX, J. C.; SMITH, P. & WILLIAMS, C. K. “The technological and economic prospects for CO<sub>2</sub> utilization and removal”. *Nature*, London, **575**: 87–97, Nov. 2019.
- [12] COEHN, A. & JAHN, S. “Ueber elektrolytische Reduction der Kohlensäure”. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **37** n. 3: 2836–2842, June 1904.
- [13] HORI, Y.; KIKUCHI, K. & SUZUKI, S. “PRODUCTION OF CO AND CH<sub>4</sub> IN ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CO<sub>2</sub> AT METAL ELECTRODES IN AQUEOUS HYDROGENCARBONATE SOLUTION”. *Chemistry Letters*, **14** n. 11: 1695–1698, Nov. 1985.
- [14] HORI, Y.; KIKUCHI, K.; MURATA, A. & SUZUKI, S. “PRODUCTION OF METHANE AND ETHYLENE IN ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE AT COPPER ELECTRODE IN AQUEOUS HYDROGENCARBONATE SOLUTION”. *Chemistry Letters*, **15** n. 6: 897–898, June 1986.

- [15] HORI, Y.; MURATA, A. & 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*, **85** n. 8: 2309–2326, Jan. 1989.
- [16] Modern aspects of electrochemistry. Springer New York, 2008.
- [17] BIRDJA, Y. Y.; PÉREZ-GALLEN, E.; FIGUEIREDO, M. C.; GÖTTLE, A. J. & ET., AL. “Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels”. *Nature Energy*, , 2019.
- [18] CHEN, Z.; ZHANG, L.; SUN, S. & ZHANG, G. “Electrochemical Cell Designs for Efficient Carbon Dioxide Reduction and Water Electrolysis: Status and Perspectives”. *Advanced Materials*, **37** n. 33: 2505287, Aug. 2025.
- [19] CHEN, X.; CHEN, C.; WANG, Y.; PAN, Z.; CHEN, J.; XU, Y.; ZHU, L.; SONG, T.; LI, R.; CHEN, L. & LU, J. “Interfacial microenvironment effects on electrochemical CO<sub>2</sub> reduction”. *Chemical Engineering Journal*, **482**: 148944, Feb. 2024.
- [20] LIU, X. & KOPER, M. T. M. “Tuning the Interfacial Reaction Environment for CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO in Mildly Acidic Media”. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, **146** n. 8: 5242–5251, Feb. 2024.
- [21] ZOU, S. “Improving the selectivity of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to multicarbon chemicals through microenvironment engineering”. *Current Opinion in Electrochemistry*, **54**: 101759, Dec. 2025.

- [22] SEN, S.; CHANDA, A. & ROY, S. “Controlling Selectivity in Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Reaction: Challenges, Advances, and Future Directions”. *Energy & Fuels*, **2025** n. 2025, Nov. 2025.
- [23] LEONZIO, G.; HANKIN, A. & SHAH, N. “CO<sub>2</sub> electrochemical reduction: A state-of-the-art review with economic and environmental analyses”. *Chemical Engineering Research and Design*, **208**: 934–955, Aug. 2024.
- [24] DETZ, R. J.; FERCHAUD, C. J.; KALKMAN, A. J.; KEMPER, J.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, C.; SARIC, M. & SHINDE, M. V. “Electrochemical CO<sub>2</sub> conversion technologies: state-of-the-art and future perspectives”. *Sustainable Energy & Fuels*, **7** n. 23: 5445–5472, Nov. 2023.
- [25] LI, Y. C. “The road to the electroreduction of CO<sub>2</sub>”. *Communications Chemistry*, **7** n. 48: 48, Mar. 2024.
- [26] DÍAZ-CRUZ, M. S.; MENDIETA, J.; TAULER, R. & ESTEBAN, M. “Multivariate Curve Resolution of Cyclic Voltammetric Data: Application to the Study of the Cadmium-Binding Properties of Glutathione”. *Analytical Chemistry*, **71** n. 20: 4629–4636, Oct. 1999.
- [27] BROWN, S. D. & BEARJR, JR., R. S. “Chemometric Techniques in Electrochemistry: A Critical Review”. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, , Jan. 1993.
- [28] LIANG, S.; HUANG, L.; GAO, Y.; WANG, Q. & LIU, B. “Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CO over Transition Metal/N-Doped Carbon Catalysts: The Active Sites and Reaction Mechanism”. *Advanced Science*, **8** n. 24: 2102886, Dec. 2021.

- [29] NITOPI, S.; BERTHEUSSEN, E.; SCOTT, S. B.; LIU, X.; ENGSTFELD, A. K.; HORCH, S.; SEGER, B.; STEPHENS, I. E. L.; CHAN, K.; HAHN, C.; NØRSKOV, J. K.; JARAMILLO, T. F. & CHORKENDORFF, I. “Progress and Perspectives of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte”. *Chemical Reviews*, **119** n. 12: 7610–7672, June 2019.
- [30] MOREIRA, A. J.; COELHO, D.; DIAS, J. A.; MASCARO, L. H.; FRESCHI, G. P. G.; MASTELARO, V. R. & PEREIRA, E. C. “Phase control and optimization of photocatalytical properties of samarium doped TiO<sub>2</sub> synthesized by coupled ultraviolet and microwave radiations”. *Journal of Alloys and Compounds*, **905**: 164217, June 2022.
- [31] MOREIRA, A. J.; MARQUES, G. N.; ARAÚJO, K. C. D.; MORAES, A. S. D.; MASCARO, L. H. & PEREIRA, E. C. “Photocatalytic Degradation of Environmental Contaminants: Transformation Products and Effects on Photocatalytic Performance”. *Catalysts*, **15** n. 7: 643, June 2025.
- [32] DAS, D.; RAY, P. & DATTA, S. P. Nutrient cycling and climate change. Singapore: Springer Nature Singapore, 2024. 37–62.
- [33] REMICK, K. & HELMANN, J. D. “The Elements of Life: A Biocentric Tour of the Periodic Table”. *Advances in microbial physiology*, **82**: 1, Jan. 2023.
- [34] PULSELLI, F. “Global Warming Potential and the Net Carbon Balance”. In: JØRGENSEN, S. E. & FATH, B. D. (Eds.) *Encyclopedia of Ecology*. Oxford: Academic Press, 2008. 1741–1746.
- [35] LE QUÉRÉ, C.; MORIARTY, R.; ANDREW, R. M.; CANADELL, J. G.; SITCH, S.; KORSBAKKEN, J. I.; FRIEDLINGSTEIN, P.; PE-

TERS, G. P.; ANDRES, R. J.; BODEN, T. A.; HOUGHTON, R. A.; HOUSE, J. I.; KEELING, R. F.; TANS, P.; ARNETH, A.; BAKKER, D. C. E.; BARBERO, L.; BOPP, L.; CHANG, J.; CHEVALLIER, F.; CHINI, L. P.; CIAIS, P.; FADER, M.; FEELY, R. A.; GKRTZALIS, T.; HARRIS, I.; HAUCK, J.; ILYINA, T.; JAIN, A. K.; KATO, E.; KITIDIS, V.; KLEIN GOLDEWIJK, K.; KOVEN, C.; LANDSCHÜTZER, P.; LAUVSET, S. K.; LEFÈVRE, N.; LENTON, A.; LIMA, I. D.; METZL, N.; MILLERO, F.; MUNRO, D. R.; MURATA, A.; NABEL, J. E. M. S.; NAKAOKA, S.; NOJIRI, Y.; O'BRIEN, K.; OLSEN, A.; ONO, T.; PÉREZ, F. F.; PFEIL, B.; PIERROT, D.; POULTER, B.; REHDER, G.; RÖDENBECK, C.; SAITO, S.; SCHUSTER, U.; SCHWINGER, J.; SÉFÉRIAN, R.; STEINHOFF, T.; STOCKER, B. D.; SUTTON, A. J.; TAKAHASHI, T.; TILBROOK, B.; VAN DER LAAN-LUIJKX, I. T.; VAN DER WERF, G. R.; VAN HEUVEN, S.; VANDEMARK, D.; VIOVY, N.; WILTSHIRE, A.; ZAEHLE, S. & ZENG, N. "Global Carbon Budget 2015". *Earth System Science Data*, **7** n. 2: 349–396, Dec. 2015.

- [36] LAN, X., T. P. & THONING, K. "Trends in globally-averaged CO<sub>2</sub> determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements", Jan. 2026. [Online; accessed 7. Jan. 2026].
- [37] FRIEDLINGSTEIN, P.; ANDREW, R. M.; ROGELJ, J.; PETERS, G. P.; CANADELL, J. G.; KNUTTI, R.; LUDERER, G.; RAUPACH, M. R.; SCHAEFFER, M.; VAN VUUREN, D. P. & LE QUÉRÉ, C. "Persistent growth of CO<sub>2</sub> emissions and implications for reaching climate targets". *Nature Geoscience*, **7**: 709–715, Oct. 2014.
- [38] "AR6 Synthesis Report: Climate Change 2023", 2023. [Online; accessed 17. Nov. 2025].

- [39] “Global Sustainable Development Report (GSDR) 2023 | Department of Economic and Social Affairs”, Jan. 2026. [Online; accessed 7. Jan. 2026].
- [40] SUN, S.; SUN, H.; WILLIAMS, P. T. & WU, C. “Recent advances in integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization: a review”. *Sustainable Energy & Fuels*, **5** n. 18: 4546–4559, Sept. 2021.
- [41] ALCASABAS, A.; ELLIS, P. R.; MALONE, I.; WILLIAMS, G. & ZALITIS, C. “A Comparison of Different Approaches to the Conversion of Carbon Dioxide into Useful Products: Part I: CO<sub>2</sub> reduction by electrocatalytic, thermocatalytic and biological routes”. *Johnson Matthey Technology Review*, **65** n. 2: 180–196, Apr. 2021.
- [42] KOYTSOUMPA, E. I.; BERGINS, C. & KAKARAS, E. “The CO<sub>2</sub> economy: Review of CO<sub>2</sub> capture and reuse technologies”. *Journal of Supercritical Fluids*, **132**: 3–16, Feb. 2018.
- [43] FISCHER, F. & PRZIZA, O. “Über die elektrolytische Reduktion von unter Druck gelöstem Kohlendioxyd und Kohlenoxyd”. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **47** n. 1: 256–260, Jan. 1914.
- [44] ETIM, U. J.; ZHANG, C. & ZHONG, Z. “Impacts of the Catalyst Structures on CO<sub>2</sub> Activation on Catalyst Surfaces”. *Nanomaterials*, **11** n. 12: 3265, Nov. 2021.
- [45] HUANG, J. B.; ZENG, G. S.; LI, X. S.; CHENG, X. C. & TONG, H. “Theoretical studies on bond dissociation enthalpies for model compounds of typical plastic polymers”. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **167** n. 1: 012029, June 2018.

- [46] YAN, X.; DUAN, C.; YU, S.; DAI, B.; SUN, C. & CHU, H. “Recent advances on CO<sub>2</sub> reduction reactions using single-atom catalysts”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **190**: 114086, Feb. 2024.
- [47] MIKKELSEN, M.; JØRGENSEN, M. & KREBS, F. C. “The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide”. *Energy & Environmental Science*, **3** n. 1: 43–81, Jan. 2010.
- [48] APPEL, A. M.; BERCAW, J. E.; BOCARSLY, A. B.; DOBBEK, H.; DUBOIS, D. L.; DUPUIS, M.; FERRY, J. G.; FUJITA, E.; HILLE, R.; KENIS, P. J. A.; KERFELD, C. A.; MORRIS, R. H.; PEDEN, C. H. F.; PORTIS, A. R.; RAGSDALE, S. W.; RAUCHFUSS, T. B.; REEK, J. N. H.; SEEFELDT, L. C.; THAUER, R. K. & WALDROP, G. L. “Frontiers, opportunities, and challenges in biochemical and chemical catalysis of CO<sub>2</sub> fixation”. *Chemical Reviews*, **113** n. 8: 6621–6658, Aug. 2013.
- [49] FAN, L.; XIA, C.; YANG, F.; WANG, J.; WANG, H. & LU, Y. “Strategies in catalysts and electrolyzer design for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction toward C<sub>2</sub>+ products”. *Science Advances*, **6** n. 8, Feb. 2020.
- [50] TRICELLA, C.; MUHYUDDIN, M.; NISTICÒ, R.; TOSONI, S. & SANTORO, C. “Recent advancements related to silver-based electrocatalysts for carbon dioxide reduction reaction to carbon monoxide”. *Current Opinion in Electrochemistry*, **51**: 101696, June 2025.
- [51] SULLIVAN, B. P.; KRIST, K. & GUARD, H. E. “Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide”, Jan. 1993. [Online; accessed 8. Jan. 2026].
- [52] ZHU, S.; GUO, L.; LI, P.; ZHANG, B.; ZHAO, G. & HE, T. “A computational study on linear and bent adsorption of CO<sub>2</sub> on different

- surfaces for its photoreduction”. *Catalysis Today*, **335**: 278–285, Sept. 2019.
- [53] KOPER, M. T. M. “Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **660** n. 2: 254–260, Sept. 2011.
- [54] KUZNETSOV, A. M. & ULSTRUP, J. *Electron Transfer in Chemistry and Biology: An Introduction to the Theory*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, Jan. 1999.
- [55] ZHANG, X.; GUO, S.-X.; GANDIONCO, K. A.; BOND, A. M. & ZHANG, J. “Electrocatalytic carbon dioxide reduction: from fundamental principles to catalyst design”. *Materials Today Advances*, **7**: 100074, Sept. 2020.
- [56] QIAO, J.; LIU, Y.; HONG, F. & ZHANG, J. “A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels”. *Chemical Society Reviews*, **43** n. 2: 631–675, Dec. 2013.
- [57] RINGE, S.; CLARK, E. L.; RESASCO, J.; WALTON, A.; SEGER, B.; BELL, A. T. & CHAN, K. “Understanding cation effects in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction”. *Energy & Environmental Science*, **12** n. 10: 3001–3014, Oct. 2019.
- [58] YU, J.; YIN, J.; LI, R.; MA, Y. & FAN, Z. “Interfacial electric field effect on electrochemical carbon dioxide reduction reaction”. *Chem Catalysis*, **2** n. 9: 2229–2252, Sept. 2022.
- [59] KATSOUKIS, G.; HEIDA, H. C.; GUTGESELL, M. & MUL, G. “The Influence of the Interfacial pH on the Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Towards Formate on Cu Electrodes”. *ECS Meeting Abstracts*, **MA2023-02** n. 55: 2689, Dec. 2023.

- [60] YANG, J.; JIAO, J.; LIU, S.; YIN, Y.; CHENG, Y.; WANG, Y.; ZHOU, M.; ZHAO, W.; TONG, X.; JING, L.; ZHANG, P.; SUN, X.; ZHU, Q.; KANG, X. & HAN, B. “Switching Reaction Pathways of CO<sub>2</sub> Electroreduction by Modulating Cations in the Electrochemical Double Layer”. *Angewandte Chemie International Edition*, **63** n. 39: e202410145, Sept. 2024.
- [61] BAGGER, A.; JU, W.; VARELA, A. S.; STRASSER, P. & ROSSMEISL, J. “Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction: A Classification Problem”. *ChemPhysChem*, **18** n. 22: 3266–3273, Nov. 2017.
- [62] ROMMENS, K. T.; GUNASOORIYA, G. T. K. K. & SAEYS, M. “Key Role of CO Coverage for Chain Growth in Co-Based Fischer–Tropsch Synthesis”. *ACS Catalysis*, **14** n. 9: 6696–6709, May 2024.
- [63] JAMAATI, M.; TORKASHVAND, M.; SARABADANI TAFRESHI, S. & DE LEEUW, N. H. “A Review of Theoretical Studies on Carbon Monoxide Hydrogenation via Fischer–Tropsch Synthesis over Transition Metals”. *Molecules*, **28** n. 18: 6525, Sept. 2023.
- [64] HONGRUTAI, N.; WATMANEE, S.; PINTHONG, P. & PANPRA-NOT, J. “Electrochemical reduction of carbon dioxide on the oxide-containing electrocatalysts”. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **64**: 102194, Oct. 2022.
- [65] SHINAGAWA, T.; LARRAZÁBAL, G. O.; MARTÍN, A. J.; KRUMMEICH, F. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. “Sulfur-Modified Copper Catalysts for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate”. *ACS Catalysis*, **8** n. 2: 837–844, Feb. 2018.
- [66] ZHANG, B.; CHANG, Y.; ZHAI, P.; WANG, C.; GAO, J.; SUN, L. & HOU, J. “Enriching Metal–Oxygen Species and Phosphate Modulating

- of Active Sites for Robust Electrocatalytical CO<sub>2</sub> Reduction”. *Advanced Materials*, **35** n. 46: 2304379, Nov. 2023.
- [67] ERTEKIN, Z. & SYMES, M. D. “Metal-phthalocyanine complexes as electrocatalysts for the multi-electron reduction of carbon dioxide”. *Applied Catalysis A: General*, **666**: 119388, Sept. 2023.
- [68] HORI, Y.; WAKEBE, H.; TSUKAMOTO, T. & KOGA, O. “Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media”. *Electrochimica Acta*, **39** n. 11: 1833–1839, Aug. 1994.
- [69] HORI, Y.; TAKAHASHI, I.; KOGA, O. & HOSHI, N. “Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **199** n. 1: 39–47, May 2003.
- [70] CHANG, F.; XIAO, M.; MIAO, R.; LIU, Y.; REN, M.; JIA, Z.; HAN, D.; YUAN, Y.; BAI, Z. & YANG, L. “Copper-Based Catalysts for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction to Multicarbon Products”. *Electrochemical Energy Reviews*, **5** n. 3: 4, Sept. 2022.
- [71] KONG, Q.; AN, X.; LIU, Q.; XIE, L.; ZHANG, J.; LI, Q.; YAO, W.; YU, A.; JIAO, Y. & SUN, C. “Copper-based catalysts for the electrochemical reduction of carbon dioxide: progress and future prospects”. *Materials Horizons*, **10** n. 3: 698–721, Mar. 2023.
- [72] ZHONG, W.; ZHOU, S.; LOVELL, E. C.; AMAL, R. & LU, X. “Copper-based electrocatalysts converting carbon dioxide to narrowly distributed products”. *Chemical Engineering Journal*, **517**: 163925, Aug. 2025.

- [73] UMEDA, M.; NIITSUMA, Y.; HORIKAWA, T.; MATSUDA, S. & OSAWA, M. “Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Methane on Platinum Catalysts without Overpotentials: Strategies for Improving Conversion Efficiency”. *ACS Applied Energy Materials*, **3** n. 1: 1119–1127, Jan. 2020.
- [74] BACK, S.; YEOM, M. S. & JUNG, Y. “Active Sites of Au and Ag Nanoparticle Catalysts for CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO”. *ACS Catalysis*, **5** n. 9: 5089–5096, Sept. 2015.
- [75] ZHAO, S.; JIN, R. & JIN, R. “Opportunities and Challenges in CO<sub>2</sub> Reduction by Gold- and Silver-Based Electrocatalysts: From Bulk Metals to Nanoparticles and Atomically Precise Nanoclusters”. *ACS Energy Letters*, **3** n. 2: 452–462, Feb. 2018.
- [76] POON, K. C.; WAN, W. Y.; SU, H. & SATO, H. “A review on recent advances in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO with nanoelectrocatalysts”. *RSC Advances*, **12** n. 35: 22703–22721, 2022.
- [77] WON, D. H.; SHIN, H.; KOH, J.; CHUNG, J.; LEE, H. S.; KIM, H. & WOO, S. I. “Highly Efficient, Selective, and Stable CO<sub>2</sub> Electroreduction on a Hexagonal Zn Catalyst”. *Angewandte Chemie International Edition*, **55** n. 32: 9297–9300, Aug. 2016.
- [78] VICKERS, J. W.; ALFONSO, D. & KAUFFMAN, D. R. “Electrochemical Carbon Dioxide Reduction at Nanostructured Gold, Copper, and Alloy Materials”. *Energy Technology*, **5** n. 6: 775–795, June 2017.
- [79] ZHU, X.; HUANG, J. & EIKERLING, M. “Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction at Silver from a Local Perspective”. *ACS Catalysis*, **11** n. 23: 14521–14532, Dec. 2021.

- [80] SEDANO VARO, E.; EGEBERG TANKARD, R.; KRYGER-BAGGESEN, J.; JINSCHK, J.; HELVEG, S.; CHORKENDORFF, I.; DAMSGAARD, C. D. & KIBSGAARD, J. “Gold Nanoparticles for CO<sub>2</sub> Electroreduction: An Optimum Defined by Size and Shape”. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, **146** n. 3: 2015–2023, Jan. 2024.
- [81] LUO, W.; ZHANG, Q.; ZHANG, J.; MOIOLI, E.; ZHAO, K. & ZÜTTEL, A. “Electrochemical reconstruction of ZnO for selective reduction of CO<sub>2</sub> to CO”. *Applied Catalysis B: Environmental*, **273**: 119060, Sept. 2020.
- [82] WANG, J.; ZHU, Z.; LIN, Y.; LI, Z.; TANG, W.; WANG, J.; CHEN, J. S. & WU, R. “Nano-engineering in zinc-based catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction: Advances and challenges”. *Carbon Neutralization*, **3** n. 3: 423–440, May 2024.
- [83] KANASE, R. S.; ARUNACHALAM, M.; BADIGER, J.; SAYED, S. A.; AHN, K.-S. & KANG, S. H. “Zn-based electrocatalysts for achieving high current density in the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: A mini review”. *International Journal of Hydrogen Energy*, **124**: 370–385, May 2025.
- [84] ROSEN, J.; HUTCHINGS, G. S.; LU, Q.; FOREST, R. V.; MOORE, A. & JIAO, F. “Electrodeposited Zn Dendrites with Enhanced CO Selectivity for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction”. *ACS Catalysis*, **5** n. 8: 4586–4591, Aug. 2015.
- [85] JIANG, X.; CAI, F.; GAO, D.; DONG, J.; MIAO, S.; WANG, G. & BAO, X. “Electrocatalytic reduction of carbon dioxide over reduced nanoporous zinc oxide”. *Electrochemistry Communications*, **68**: 67–70, July 2016.

- [86] LI, Y. H.; LIU, P. F.; LI, C. & YANG, H. G. “Sharp-Tipped Zinc Nanowires as an Efficient Electrocatalyst for Carbon Dioxide Reduction”. *Chemistry – A European Journal*, **24** n. 58: 15486–15490, Oct. 2018.
- [87] LUO, W.; ZHANG, J.; LI, M. & ZÜTTEL, A. “Boosting CO Production in Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction on Highly Porous Zn Catalysts”. *ACS Catalysis*, **9** n. 5: 3783–3791, May 2019.
- [88] XIAO, J.; GAO, M.-R.; LIU, S. & LUO, J.-L. “Hexagonal Zn Nanoplates Enclosed by Zn(100) and Zn(002) Facets for Highly Selective CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12** n. 28: 31431–31438, July 2020.
- [89] LAMAISON, S.; WAKERLEY, D.; KRACKE, F.; MOORE, T.; ZHOU, L.; LEE, D. U.; WANG, L.; HUBERT, M. A.; ACOSTA, J. E. A.; GREGOIRE, J. M.; DUOSS, E. B.; BAKER, S.; BECK, V. A.; SPORMANN, A. M.; FONTECAVE, M.; HAHN, C. & JARAMILLO, T. F. “Designing a Zn–Ag Catalyst Matrix and Electrolyzer System for CO<sub>2</sub> Conversion to CO and Beyond”. *Advanced Materials*, **34** n. 1: 2103963, Jan. 2022.
- [90] WAN, L.; ZHANG, X.; CHENG, J.; CHEN, R.; WU, L.; SHI, J. & LUO, J. “Bimetallic Cu–Zn Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction: Phase-Separated versus Core–Shell Distribution”. *ACS Catalysis*, **12** n. 5: 2741–2748, Mar. 2022.
- [91] DONGARE, S.; SINGH, N.; BHUNIA, H. & BAJPAI, P. K. “Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> using oxide based Cu and Zn bimetallic catalyst”. *Electrochimica Acta*, **392**: 138988, Oct. 2021.
- [92] GENG, Z.; KONG, X.; CHEN, W.; SU, H.; LIU, Y.; CAI, F.; WANG, G. & ZENG, J. “Oxygen Vacancies in ZnO Nanosheets Enhance CO<sub>2</sub>

- Electrochemical Reduction to CO”. *Angewandte Chemie International Edition*, **57** n. 21: 6054–6059, May 2018.
- [93] WU, Y.; ZHENG, L.; FU, Y.; YUAN, C.; KONG, W.; LI, S.; ZHU, H.; PAN, B. & ZHANG, J. “Solvothermal Preparation of Oxygen-Vacancy-Rich Nano-ZnO for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction in a Flow Cell”. *ACS Applied Engineering Materials*, **2** n. 5: 1306–1314, May 2024.
- [94] LOMMENS, P.; SMET, P. F.; DE MELLO DONEGA, C.; MEIJERINK, A.; PIRAUX, L.; MICHOTTE, S.; MÁTÉFI-TEMPFLI, S.; POELMAN, D. & HENS, Z. “Photoluminescence properties of Co<sup>2+</sup>-doped ZnO nanocrystals”. *Journal of Luminescence*, **118** n. 2: 245–250, June 2006.
- [95] STAMATELOS, I.; DA SILVA, G. T. S. T.; RIBEIRO, C. & SHVIRO, M. “Exploring Heterostructures of D-Block Metal Oxides Coupled to ZnO for the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>”. *ACS Applied Energy Materials*, **6** n. 22: 11510–11520, Nov. 2023.
- [96] WANG, K.; LIU, D.; LIU, L.; LIU, J.; HU, X.; LI, P.; LI, M.; VASENKO, A. S.; XIAO, C. & DING, S. “Tuning the local electronic structure of oxygen vacancies over copper-doped zinc oxide for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction”. *eScience*, **2** n. 5: 518–528, Sept. 2022.
- [97] YAZD, M. S.; OMIDKHAH, M.; MOHARRAMI, M.; BAZGHALEH, F. S.; RAHMANI, H. & AKBARI, A. “Synergistic effects of ZnO in Cu-based catalysts for CO<sub>2</sub> reduction: mechanistic insights into enhanced C<sub>2</sub> product formation”. *Energy Conversion and Management: X*, **30**: 101647, May 2026.
- [98] OTGONBAYAR, Z.; AREEROB, Y. & OH, W.-C. “Comparative catalytic approach of Ag doped ZnO with various nanocarbon materi-

- als toward CO<sub>2</sub> reduction with magnetic field and carbon form dependence”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10** n. 6: 108838, Dec. 2022.
- [99] FARID, S. “A brief review of oxide-derived materials for selective electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>”. *Discover Electrochemistry*, **3** n. 1: 7, Dec. 2026.
- [100] BOKOV, D.; JALIL, A. T.; CHUPRADIT, S.; SUKSATAN, W.; ANSARI, M. J.; SHEWAEL, I. H.; VALIEV, G. H. & KIANFAR, E. “Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application”. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2021** n. 1: 5102014, Jan. 2021.
- [101] COSTA, M. B.; CRUZ, S. A. & MASCARO, L. H. “Plasma treatment of electrodeposited Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films for improvement of solar-driven hydrogen evolution reaction”. *Chemical Engineering Journal*, **485**: 149526, Apr. 2024.
- [102] KUMAR, R.; CHAUDHARY, M. P.; AL-AHMED, A.; BHATTACHARYYA, S.; VON GRATOWSKI, S.; IQBAL, J. & INAMUDDIN. “Photo-to-chemical energy transformation: Pioneering photocatalysts, surface and interface engineering”. *Materials Research Bulletin*, **180**: 113046, Dec. 2024.
- [103] BRINKER, C. J. & SCHERER, G. W. *Sol-Gel Science*. Elsevier, Academic Press, 1990.
- [104] YOSHIMURA, M. & BYRAPPA, K. “Hydrothermal processing of materials: past, present and future”. *Journal of Materials Science*, **43** n. 7: 2085–2103, Apr. 2008.
- [105] TAZIM, T. Q.; KAWSAR, MD.; SAHADAT HOSSAIN, MD.; BAHADUR, N. M. & AHMED, S. “Hydrothermal synthesis of nano-metal

- oxides for structural modification: A review”. *Next Nanotechnology*, **7**: 100167, Jan. 2025.
- [106] MENG, L.-Y.; WANG, B.; MA, M.-G. & LIN, K.-L. “The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials”. *Materials Today Chemistry*, **1-2**: 63–83, Oct. 2016.
- [107] PURBAYANTO, M. A. K.; CHANDEL, M.; BURY, D.; WÓJCIK, A.; MOSZCZYŃSKA, D.; TABASSUM, A.; MOCHALIN, V. N.; NAGUIB, M. & JASTRZEBSKA, A. M. “Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Photocatalytic Truncated-Bipyramidal TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>CN Heterostructures Derived from Ti<sub>3</sub>CN MXene”. *Langmuir*, Washington, **40** n. 41: 21547–21558, Oct. 2024.
- [108] YANG, G. & PARK, S.-J. “Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review”. *Materials*, **12** n. 7: 1177, Apr. 2019.
- [109] PUSPARIZKITA, Y. M.; FAIZAL, R. A.; NEGARA, S. A. P.; ISMAIL, R.; JAMARI, J. & BAYUSENO, A. P. “A microwave-assisted hydrothermal method for rapidly synthesizing nanocrystalline carbonated hydroxyapatite from calcium resources in crab shell waste”. *Next Materials*, **9**: 100946, Oct. 2025.
- [110] NOBREGA, E. T. D.; ARAÚJO, K. C. D.; MOREIRA, A. J.; OLIVEIRA, R. C. D.; SILVA, G. T. S. T. D.; BLASKIEVICZ, S. F.; SOARES, L. L.; LEMOS, S. G.; MASCARO, L. H. & PEREIRA, E. C. “Pure and Cobalt-Modified ZnO Nanostructures Prepared by a New Synthesis Route Applied to Environmental Remediation”. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **35**: e-20240054, 2024.

- [111] MOREIRA, AILTON. J.; DIAS, J. A.; ONOFRE, Y. J.; BRAGA, R. G.; COSTA, K. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOBATO, Y. G.; ANDRADE, MARCELO. B.; GALETI, H. V. A. & PEREIRA, E. C. “Microwave and UV–Vis assisted photocatalysts preparation for efficient sunlight-driven degradation of wastewater emerging contaminants”. *Chemical Engineering Journal*, **522**: 167478, Oct. 2025.
- [112] JASNIEWSKI, A. J.; LEE, C. C.; RIBBE, M. W. & HU, Y. “Reactivity, Mechanism, and Assembly of the Alternative Nitrogenases”. *Chemical Reviews*, **120** n. 12: 5107–5157, June 2020.
- [113] LOPES, O. F.; PARIS, E. C. & RIBEIRO, C. “Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study”. *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**: 800–808, Jan. 2014.
- [114] YANG, X.; HU, J.; WU, L.; HOU, H.; LIANG, S. & YANG, J. “Cooperation of multiple active species generated in hydrogen peroxide activation by iron porphyrin for phenolic pollutants degradation”. *Environmental Pollution*, **313**: 120097, Nov. 2022.
- [115] XU, B.-J.; WU, H.; SU, H.-Z.; LEE, M.-Y.; ZHANG, Y.-X.; CHEN, Y.; LIU, M.; WANG, W.-L. & DU, Y. “A novel ultraviolet light source of microwave discharge electrodeless ultraviolet lamp: Luminescence mechanisms, reactor structures, and environmental applications”. *Journal of Cleaner Production*, **436**: 140706, Jan. 2024.
- [116] SILVA, T. E. M.; MOREIRA, A. J.; NOBREGA, E. T. D.; ALENCAR, R. G.; RABELLO, P. T.; BLASKIEVICZ, S. F.; MARQUES, G. N.; MASCARO, L. H.; PARIS, E. C.; LEMOS, S. G.; PEREIRA, E. C. & FRESCHI, G. P. G. “Hierarchical structure of 3D ZnO experimentally

- designed to achieve high performance in the sertraline photocatalysis in natural waters”. *Chemical Engineering Journal*, **475**: 146235, Nov. 2023.
- [117] TOBY, B. H. “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS”. *Journal of Applied Crystallography*, **34** n. 2: 210–213, Apr. 2001.
- [118] GONZALEZ, M. G.; OLIVEROS, E.; WÖRNER, M. & BRAUN, A. M. “Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems”. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **5** n. 3: 225–246, Dec. 2004.
- [119] ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. “Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO”. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **25** n. 7: 1233–1236, July 1969.
- [120] MOREIRA, A. J.; MALAFATTI, J. O. D.; GIRALDI, T. R.; PARIS, E. C.; PEREIRA, E. C.; DE MENDONÇA, V. R.; MASTELARO, V. R. & FRESCHI, G. P. G. “Prozac® photodegradation mediated by Mn-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Evaluation of by-products and mechanisms proposal”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8** n. 6: 104543, Dec. 2020.
- [121] DHIMAN, M.; TRIPATHI, M. & SINGHAL, S. “Structural, optical and photocatalytic properties of different metal ions (Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>) substituted quaternary perovskites”. *Materials Chemistry and Physics*, **202**: 40–49, Dec. 2017.
- [122] ZHAO, L.-L.; WANG, J.-Y.; WANG, X.-L.; CHENG, Z.-X.; WANG, J.; YIN, N.; GAI, Z.-G.; JALALIAN, A. & DOU, S.-X. “Cobalt doping effects on photoluminescence, Raman scattering, crystal structure, and

- magnetic and piezoelectric properties in ZnO single crystals grown from molten hydrous LiOH and NaOH solutions”. *Journal of Alloys and Compounds*, **628**: 303–307, Apr. 2015.
- [123] KARPYNÁ, V.; MYRONIUK, L.; MYRONIUK, D.; BYKOV, O.; OLIFAN, O.; KOLOMYS, O.; STRELCHUK, V.; BUGAIOVA, M.; KOVALCHUK, I. & IEVTUSHENKO, A. “Effect of Cobalt Doping on Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures”. *Catalysis Letters*, **154** n. 5: 2503–2512, May 2024.
- [124] WANG, F.; ZENG, Y.; DU, D.; DUAN, X.; WANG, C.; WANG, J.; WANG, H. & XU, Z. “Growth mechanism of pencil-like ZnO nanotower arrays influenced by ammonia”. *Journal of Crystal Growth*, **546**: 125758, Sept. 2020.
- [125] SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S. & ELICEIRI, K. W. “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”. *Nature methods*, **9** n. 7: 671–675, 2012.
- [126] ŠUTKA, A.; KÄÄMBRE, T.; PÄRNA, R.; JUHNEVICA, I.; MAIOROV, M.; JOOST, U. & KISAND, V. “Co doped ZnO nanowires as visible light photocatalysts”. *Solid State Sciences*, **56**: 54–62, June 2016.
- [127] GAUR, L. K.; GAIROLA, P.; GAIROLA, S. P.; MATHPAL, M. C.; KUMAR, P.; KUMAR, S.; KUSHAVAH, D.; AGRAHARI, V.; ARAGON, F. F. H.; SOLER, M. A. G. & SWART, H. C. “Cobalt doping induced shape transformation and its effect on luminescence in zinc oxide rod-like nanostructures”. *Journal of Alloys and Compounds*, **868**: 159189, July 2021.

- [128] BERGOUG, S.; ACHOURI, A.; BENHAMIDA, S.; MANSERI, A.; BELKHALFA, H.; LANDOLSI, Z.; TAABOUCHE, A.; NAITBOUDA, A. & CHELOUCHE, A. “Tailoring of physical properties and photocatalytic activity of nanostructured ZnO thin films: The role of cobalt doping”. *Physica B: Condensed Matter*, **674**: 415586, Feb. 2024.
- [129] PATEL, M. Y.; MORTELLITI, M. J. & DEMPSEY, J. L. “A compendium and meta-analysis of flatband potentials for TiO<sub>2</sub>, ZnO, and SnO<sub>2</sub> semiconductors in aqueous media”. *Chemical Physics Reviews*, **3** n. 1, Jan. 2022.
- [130] HANKIN, A.; BEDOYA-LORA, F. E.; ALEXANDER, J. C.; REGOUTZ, A. & KELSALL, G. H. “Flat band potential determination: avoiding the pitfalls”. *Journal of Materials Chemistry A*, **7** n. 45: 26162–26176, Nov. 2019.
- [131] JAKANI, M.; CAMPET, G.; CLAVERIE, J.; FICHOU, D.; POULIQUEN, J. & KOSSANYI, J. “Photoelectrochemical properties of zinc oxide doped with 3d elements”. *Journal of Solid State Chemistry*, Orlando, **56** n. 3: 269–277, Mar. 1985.
- [132] HE, R.; HOCKING, R. K. & TSUZUKI, T. “Co-doped ZnO nanoparticles: location of cobalt and reduction in photocatalytic activity”. *Materials Chemistry and Physics*, **132** n. 2-3: 1035–1040, 2012.
- [133] LENTH, R. V. “Quick and Easy Analysis of Unreplicated Factorials”. *Technometrics*, , Nov. 1989.
- [134] SAJJAD, M.; ULLAH, I.; KHAN, M. I.; KHAN, J.; KHAN, M. Y. & QURESHI, M. T. “Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles”. *Results in Physics*, **9**: 1301–1309, June 2018.

- [135] AMRUTE, V.; MONIKA; SUPIN, K. K.; VASUNDHARA, M. & CHANDA, A. “Observation of excellent photocatalytic and antibacterial activity of Ag doped ZnO nanoparticles”. *RSC Advances*, **14** n. 45: 32786–32801, Oct. 2024.
- [136] FIEVET, F.; LAGIER, J. P. & FIGLARZ, M. “Preparation of Monodisperse Metal Powders in Polyols”. *MRS Bulletin*, **14** n. 12: 29–34, 1989.
- [137] SUN, Y. & XIA, Y. “Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles”. *Science*, Washington, **298** n. 5601: 2176–2179, 2002.
- [138] XIONG, Y.; WILEY, B.; CHEN, J.; LI, Z.-Y.; YIN, Y. & XIA, Y. “Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Controlled Synthesis and Their Optical Properties”. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, **127** n. 20: 7332–7333, 2005.
- [139] HUSSAIN, A.; FIAZ, S.; ALMOHAMMEDI, A. & WAQAR, A. “Optimizing photocatalytic performance with Ag-doped ZnO nanoparticles: Synthesis and characterization”. *Heliyon*, **10** n. 15, Aug. 2024.
- [140] AL-ARIKI, S.; YAHYA, N. A. A.; AL-A’NSI, S. A.; JUMALI, M. H. H.; JANNAH, A. N. & ABD-SHUKOR, R. “Synthesis and comparative study on the structural and optical properties of ZnO doped with Ni and Ag nanopowders fabricated by sol gel technique”. *Scientific Reports*, **11** n. 11948: 11948, June 2021.
- [141] EL-SAYED, A. F.; ABOULTHANA, W. M.; SHERIEF, M. A.; EL-BASSYOUNI, G. T. & MOUSA, S. M. “Synthesis, structural, molecular docking, and in vitro biological activities of Cu-doped ZnO nanomaterials”. *Scientific Reports*, **14** n. 9027: 9027, Apr. 2024.

- [142] WANG, L.; FAN, Y.; BALA, H. & SUN, G. “Controllable synthesis of hierarchical ZnO microstructures via a hydrothermal route”. *Micro & Nano Letters*, , Sept. 2011.
- [143] ANZABI, L. C.; SHAFIEKHANI, A.; DARABI, E.; BRAMOWICZ, M.; KULESZA, S.; SABBAGHZADEH, J. & SOLAYMANI, S. “Nanoscale 3D spatial analysis of FTO/ZnO/Ag-x films subjected to photocatalytic activity”. *Scientific Reports*, **15** n. 7330: 7330, Mar. 2025.

## A Apêndice

### A.1 Primeiro apêndice

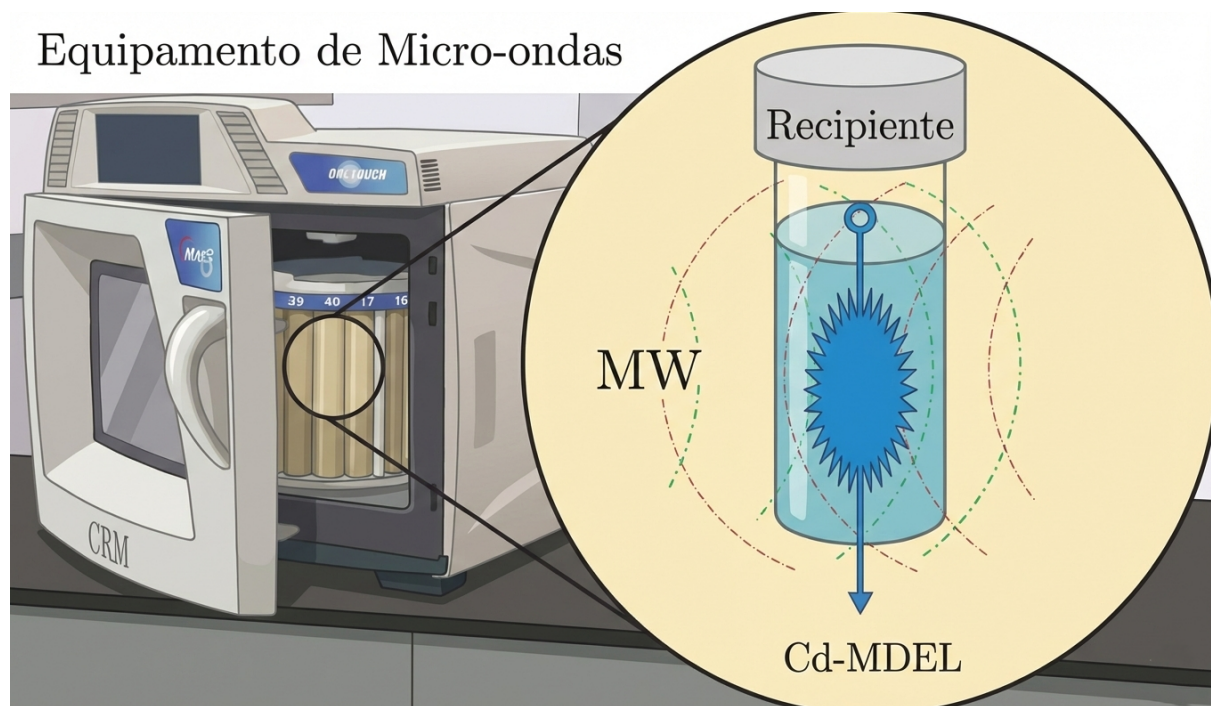


Figura 39: Sistema utilizado na síntese de nanomateriais por MW-UV-Vis HM.

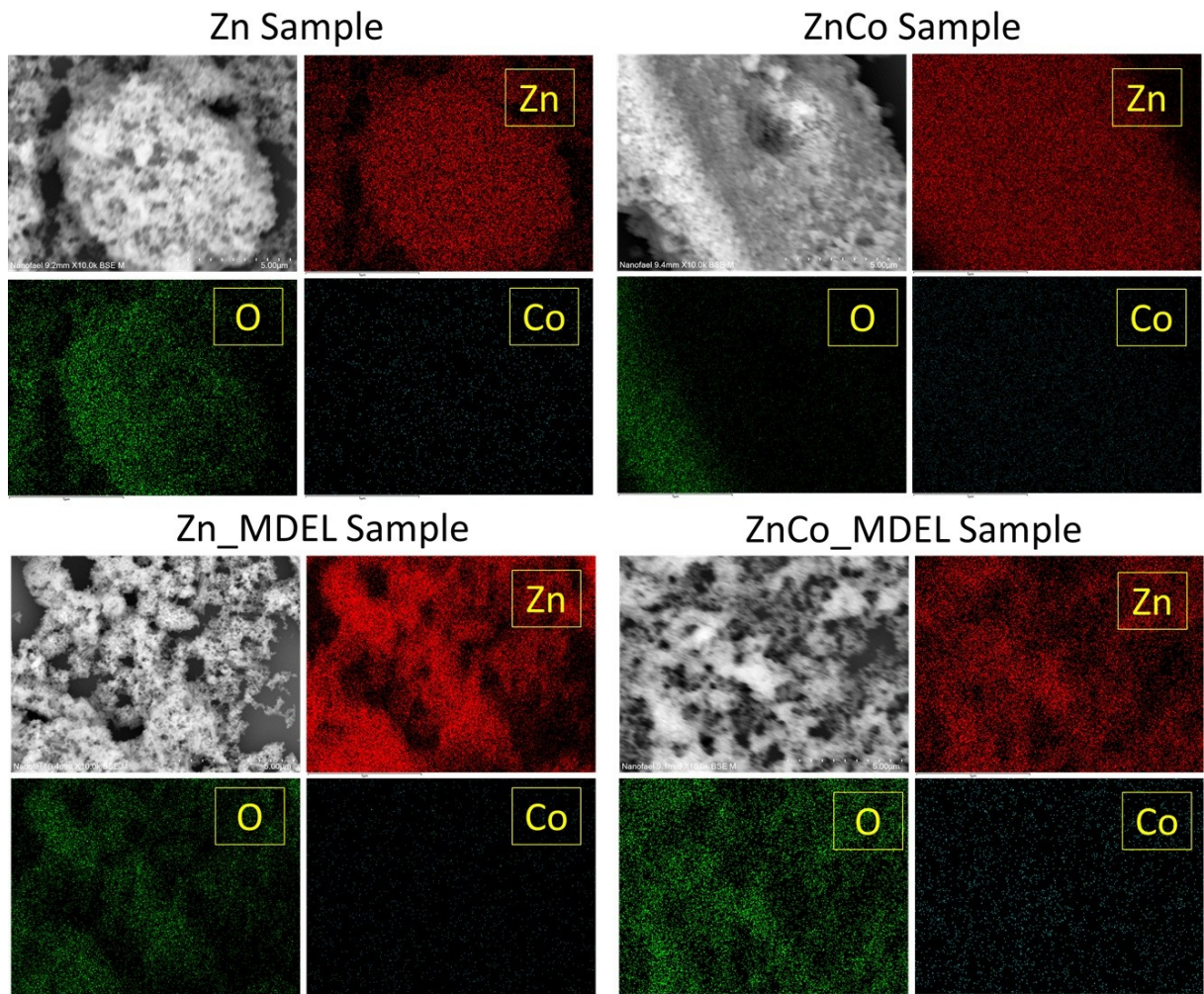


Figura 40: Percentagem em massa de Co, Zn e O em amostras de ZnO puro e modificado com Co, utilizando EDS, 10 kx e 15 kV no modo BSE acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

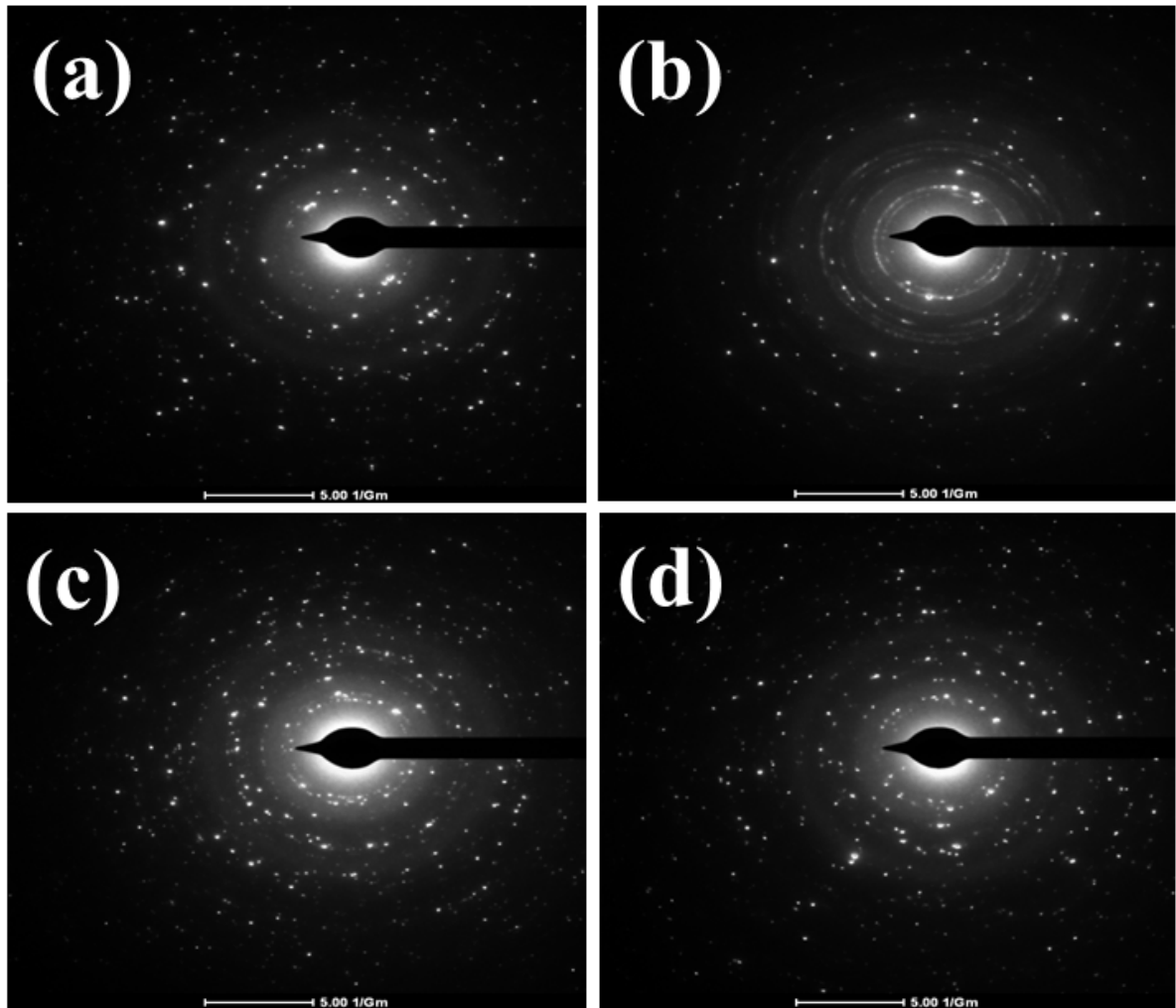


Figura 41: Imagens SAED de amostras de ZnO puro e dopado com  $\text{Co}^{2+}$  (a-d). (a) ZnO, (b) ZnO(Co), (c) ZnO[MDEL], (d) ZnO(Co)[MDEL].