

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

JÉSSICA CRISTINA DE ALMEIDA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE COBRE MODIFICADOS
COM MONOETANOLAMINA PARA APLICAÇÃO NA REDUÇÃO DE CO₂**

Sorocaba
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE COBRE MODIFICADOS
COM MONOETANOLAMINA PARA APLICAÇÃO NA REDUÇÃO DE CO₂**

JÉSSICA CRISTINA DE ALMEIDA*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São
Carlos, UFSCar – Campus Sorocaba, como parte dos
requisitos para obtenção título de DOUTORA EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça

Coorientador: Dr. Gelson T. S. T. da Silva

**Bolsista CAPES*

Sorocaba
2024

de Almeida, Jéssica Cristina

Desenvolvimento de Catalisadores a Base de Cobre Modificados com Monoetanolamina para Aplicação na Redução de CO₂ / Jéssica Cristina de Almeida -- 2024. 106f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça

Banca Examinadora: Prof. Dr. Vagner Romito de

Mendonça, Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo

Patrocínio, Profa. Dra. Juliana Ferreira de Brito, Prof. Dr.

Waldir Avansi Junior, Prof. Dr. Francisco Trivinho

Strixino

Bibliografia

1. Redução de CO₂. 2. Fotocatálise. 3. Eletroquímica. I. de Almeida, Jéssica Cristina. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Jéssica Cristina de Almeida, realizada em 30/08/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça (IFSP)

Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio (UFU)

Profa. Dra. Juliana Ferreira de Brito (UNESP)

Prof. Dr. Waldir Avansi Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Agradecimentos ao orientador Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça, coorientador Dr. Gelson T. S. T. da Silva, ao pesquisador Dr. Cauê Ribeiro, ao técnico de laboratório Douglas M. da Silva Del Duque e a estudante Letícia Vieira Savazi, que tiveram contribuição essencial para este trabalho. Agradeço também à Deus, à minha mãe Solange S. da Silva, pai Marcio A. de Almeida, familiares e aos colegas de laboratório. Às queridas amigas Thais Aparecida Rodrigues e Thais Mota de Souza. Às instituições CAPES (código 001), CNPq (processos 468956/2014-0 e 409904/2016-3), UFSCar, IFSP, Embrapa Instrumentação e IEK-14 (Forschungszentrum Julich). E ao Prof. Dr. Osmando Lopes, Dra. Meital Shviro, Dra. Denise Gunther, Dra. Birigt Schumacher e Ilias Stamatelos, que auxiliaram durante o período de bolsa no exterior. Também gostaria de estender minha gratidão a Gonçalves Jotamo Marrenjo, Cleiton Policarpo e Lara Ribeiro pela valiosa assistência nas medições experimentais.

Espera-se que esta pesquisa possa contribuir ao desenvolvimento tecnológico na área de energia, meio ambiente e ciência dos materiais, que inspire conhecimento e que direcione leitores e pesquisadores a novas pequenas conquistas.

Resumo

A conversão foto e eletroquímica do CO₂ em produtos de maior valor, como combustíveis e precursores químicos, desponta como uma solução promissora para mitigar as emissões de carbono e atender à crescente demanda energética global. No entanto, a viabilização dessas tecnologias depende do desenvolvimento de catalisadores eficientes, estáveis e de baixo custo. No presente trabalho, catalisadores a base de Cu modificados foram avaliados quanto ao seu potencial de aplicação na foto e eletrorredução de CO₂. Com o objetivo de aumentar a seletividade, disponibilidade de reagente na superfície e reduzir o sobrepotencial da reação, os catalisadores estudados foram funcionalizados com grupos nitrogenados, provenientes da monoetanolamina (MEA) que atuam como adutos de CO₂. As sínteses foram conduzidas por reação solvotérmica e precipitação química, ambas técnicas simples tendo apenas uma etapa de reação para obtenção do material final. Estes materiais foram caracterizados por diversas técnicas analíticas e aplicados em processos de redução de CO₂. Os catalisadores sintetizados por reação solvotérmica apresentaram variações de composição com frações de cobre em diferentes estados de oxidação a depender da concentração de MEA adicionada. Estes catalisadores foram avaliados quanto a sua aplicabilidade para redução fotoquímica de CO₂, atingindo taxas de produção de metanol de 1097 μmol g⁻¹h⁻¹, com seletividade maior que 85%. As amostras sintetizadas por precipitação química resultaram na formação de catalisadores de CuO com diferentes morfologias e tamanhos de cristalitos a depender do agente alcalino utilizado na síntese. O catalisador sintetizado com MEA apresentou desempenho superior na fotorredução de CO₂, quando comparado aos catalisadores sintetizados com outras bases (NaOH, KOH, NH₄OH), com produção de metano de 57.2 μmol g⁻¹ h⁻¹. A maior atividade foi atribuída à funcionalização da superfície com grupos nitrogenados. Na eletrorredução de CO₂, o uso do catalisador funcionalizado com MEA resultou em densidades de corrente de aproximadamente 155 mA cm⁻² e estabilidade de mais de 100 horas em testes de longa duração. Os resultados deste trabalho indicam que a funcionalização com MEA aumenta a eficiência dos catalisadores à base de cobre na redução de CO₂, tanto em processos fotoquímicos quanto eletroquímicos.

Abstract

The photo and electrochemical conversion of CO₂ into higher-value products, such as fuels and chemical precursors, emerges as a promising solution to mitigate carbon emissions and meet the growing global energy demand. However, the viability of these technologies hinges on developing efficient, stable, and cost-effective catalysts. In this work, modified Cu-based catalysts were evaluated for their potential application in the photo and electroreduction of CO₂. Aiming to enhance selectivity, reagent availability on the surface, and reduce the reaction overpotential, the studied catalysts were functionalized with nitrogen groups derived from monoethanolamine (MEA), which act as CO₂ adducts. The syntheses were conducted by solvothermal reaction and chemical precipitation, both simple techniques involving a single reaction step to obtain the final material. These materials were characterized by various analytical techniques and further applied in CO₂ reduction processes. The catalysts synthesized by the solvothermal reaction exhibited compositional variations with copper fractions in different oxidation states, depending on the concentration of added MEA. These catalysts were then assessed for their applicability in the photochemical reduction of CO₂, achieving methanol production rates of 1097 μmol g⁻¹h⁻¹, with selectivity greater than 85%. The samples synthesized by chemical precipitation resulted in forming CuO catalysts with different morphologies and crystallite sizes depending on the alkaline agent utilized in the synthesis. The catalyst synthesized with MEA exhibited superior performance in the photoreduction of CO₂ compared to catalysts synthesized with other bases (NaOH, KOH, NH₄OH), with a methane production rate of 57.2 μmol g⁻¹ h⁻¹. The enhanced activity was attributed to the functionalization of the surface with nitrogen groups. In the electroreduction of CO₂, the use of the MEA-functionalized catalyst resulted in current densities of approximately 155 mA cm⁻² and stability exceeding 100 hours in long-term tests. The results of this work indicate that functionalization with MEA increases the efficiency of copper-based catalysts in CO₂ reduction, both in photochemical and electrochemical processes.

ABREVIATURAS

MEA: Monoetanolamina

POA: Processo oxidativo avançado

RHE: Eletrodo de hidrogênio reversível

GDEs: Eletrodos de difusão gasosa

FTIR: Espectroscopia de transformada de Fourier

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

TG: Termogravimetria

DTG: Termogravimetria derivada

XPS: Espectroscopia se fotoelétrons de raios X

AEM: Membrana de troca iônica

E^0 : Potencial da reação

DRIFTS: *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração esquemática de possíveis processos que podem ocorrer durante a fotocatalise heterogênea.	24
Figura 2. Representação esquemática da formação de produtos durante o processo de redução de CO ₂ na superfície de um catalisador a base de Cu.	26
Figura 3. Estrutura de bandas de energia dos fotocatalisadores CuO, Cu ₂ O e TiO ₂ em relação ao potencial de um eletrodo padrão de hidrogênio (NHE).	27
Figura 4. Representação esquemática de uma célula H.	28
Figura 5. Representação esquemática da célula em fluxo de interface gás/líquido e da célula conjunto membrana eletrodo.	30
Figura 6. Estrutura química da monoetanolamina.	31
Figura 7. Representação esquemática da síntese dos catalisadores a base de cobre.	34
Figura 8. Representação esquemática da realização dos testes de fotocatalise ara redução de CO ₂	35
Figura 9. Registros fotográficos das amostras sintetizadas via reator solvotérmico com concentrações de MEA entre 10 e 0%.	36
Figura 10. Difratogramas de Raios X das amostras sintetizadas em reator solvotérmico com diferentes proporções de Cu e MEA(A), temperaturas (B) e tempos de reação (C).	38
Figura 11. Espectros de FTIR das amostras sintetizadas em reator solvotérmico com variações de proporção entre Cu e MEA em (A), variação de temperatura em (B) e variação de tempo de reação em (C).	40
Figura 12 Imagens de MEV dos materiais. RS-CuO, 1:1 M Cu:MEA 110 °C 20 h, 2:3 M Cu:MEA 110 °C 10 h, 2:3 M Cu:MEA 110 °C 20 h, 1:2 M Cu:MEA 110 °C 10 h e 1:2 M Cu:MEA 110 °C 20 h.	42
Figura 13. Concentração dos produtos em fase gasosa obtida de reações de 5 horas conduzidas sob irradiação de luz UV com amostras de diferentes proporções de Cu e MEA em (A), temperaturas em (B) e tempos de reação em (C).	44
Figura 14. Comparação das concentrações dos produtos em fase líquida e gasosa obtidas da reação de fotorredução de CO ₂ conduzida por 5 horas em luz UV com amostras de diferentes proporções de Cu e MEA em (A), variação de temperatura em (B) e variação de tempo de reação em (C).	46

Figura 15. Seletividade dos catalisadores estudados durante o processo de fotorredução de CO ₂ conduzida por 5 horas em luz UV com amostras de diferentes proporções de Cu e MEA em (A), variação de temperatura em (B) e variação de tempo de reação em (C).	48
Figura 16. Ilustração esquemática da síntese de catalisadores a base de CuO por rota de precipitação.....	51
Figura 17. Registros fotográficos dos catalisadores S-KOH, S-NaOH, S-NH ₄ OH, S-MEA e MEA/KOH (67 mmol L ⁻¹), com seus respectivos difratogramas de raios X em (a) e espectros de FTIR em (b).	54
Figura 18. Difratograma de raios X (A) e espectros de FTIR (B) das amostras com concentrações de MEA variando de 60 a 100 mmol L ⁻¹	55
Figura 19. Curvas TG-DTG referentes a amostra S-KOH em (a) e S-MEA em (b), onde TG representa o percentual de perda de massa por temperatura (linha preta) e DTG representa a derivada de TG (linha azul).	56
Figura 20. Espectros de fotoelétrons por raios X dos catalisadores S-KOH em (A) e S-MEA em (B).....	57
Figura 21. Espectros XPS de alta resolução das amostras S-KOH e S-MEA na região do Cu 2p ³ em (A), O 1s em (B) e N 1s em (C).....	59
Figura 22. Imagens de TEM das amostras S-NaOH e S-KOH com a indicação dos tamanhos médios das partículas, e amostras NH ₄ OH, S-MEA e MEA/KOH mostrando tamanhos de partículas representativos e as dimensões das partículas maiores coalescidas.....	63
Figura 23 Imagens de HRTEM das amostras S-NaOH, S-NH ₄ OH, S-KOH, S-MEA e MEA/KOH com os espaçamentos interplanares do CuO indicados.	64
Figura 24 Imagens de MEV dos catalisadores S-NH ₄ OH, S-NaOH, S-KOH, S-MEA e MEA/KOH em ampliação de 50 kx (a) e comparação dos catalisadores S-KOH, S-MEA e MEA/KOH em menor ampliação de 10 kx.	66
Figura 25 Taxas de produção após 5 horas de testes de fotorredução de CO ₂ com catalisadores sintetizados usando diferentes composições de base em (A), onde MEA (aq) representa o teste de fotorredução catalítica realizado pela adição de 67 mmol L ⁻¹ de MEA ao reator sem um catalisador; e concentrações de MEA com variação de 60 a 100 mmol L ⁻¹ em (B).	68
Figura 26 Espectros de refletância difusa UV-vis (UV-vis DRS) das amostras S-KOH, S-MEA e MEA/KOH.....	69
Figura 27 Seletividade dos produtos fotogerados em (a) e número de elétrons transferidos em 5 horas de fotorredução de CO ₂ em (b).	71
Figura 28. Registro fotográfico do equipamento de deposição por <i>spray-coating</i>	74

Figura 29. Registro fotográfico dos testes de formulação das suspensões de S-KOH, apresentando soluções aquosas de 2-propanol, 1-propanol, etanol e acetona.	77
Figura 30. Curvas de polarização em potenciais entre -0,8 e -1,2 V vs RHE utilizando GDEs de c-CuO, S-KOH e S-MEA depositados com carregamentos de 0,5, 1,0 e 1,5 mg cm ⁻²	81
Figura 31 Imagens de seção transversal da camada depositada de S-MEA com 10% de negro de fumo na superfície do papel carbono, com a indicação da carga e da espessura média de cada camada.	82
Figura 32 Eficiência Faradaica dos (a) produtos gasosos e (b) produtos líquidos catalisados por GDEs de c-CuO, S-KOH e S-MEA depositados com uma carga de 1,0 mg cat cm ⁻² nos potenciais de -0,8, -1,0 e -1,2 V versus RHE.	83
Figura 33 X Difratoograma de raios X dos GDEs montados com os catalisadores c-CuO, S-KOH e S-MEA antes e após (*) as medidas da curva de polarização no potencial de -1,2V versus RHE.	85
Figura 34. Imagens de MEV dos GDEs dos catalisadores c-CuO em (A), S-KOH em (B) e S-MEA em (C) na espessura de 1 mg. cm ⁻²	87
Figura 35. Testes de estabilidade de longa duração com os eletrodos de c-CuO, S-KOH e S-MEA nos potenciais de -0,8, -1,0 e -1,2V vs RHE. Tabela com valores de densidade de corrente nas duas primeiras horas (j 2h) e últimas 50 horas (j 50h), e percentual de perda ao atingir a estabilidade. A figura inserida apresenta o respectivo GDE após o teste de redução eletroquímica.	89
Figura 36 Variações na voltagem de célula completa aplicada durante a redução eletroquímica de CO ₂ utilizando o GDE S-MEA a 1 mg. cm ⁻² e densidade de corrente de 50 mA cm ⁻² em (a) e eficiência Faradaica dos produtos gerados em (b).	91
Figura 37 Espectros de DRIFTS durante a dessorção de CO ₂ dos pós S-MEA e c-CuO (diluição de 5% em massa em KBr): (a) região de CO ₂ fisissorvido e (b) região de CO ₂ quimissorvido.	93
Figura 38 Espectros de DRIFTS da adsorção de CO ₂ no GDE S-MEA, antes e após uma redução eletroquímica de CO ₂ de 20 minutos em uma célula conjunto membrana-eletrodo sob 50 mA cm ⁻² na região de CO ₂ fisissorvido (a) e na região de CO ₂ quimissorvido (b).	95
Figura 39 Espectros de FTIR do GDE S-MEA antes e após um teste de redução eletroquímica de CO ₂ de 20 minutos em uma célula conjunto membrana-eletrodo.	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Potencial Zeta, tamanho de cristalito, e Área Superficial Específica (SSA) de amostras sintetizadas com diferentes agentes alcalinos.....60

Tabela 2. Mapeamento das condições de preparo e densidades de corrente atingidas apela aplicação do potencial de -1,2 V vs RHE durante os testes de eletrorredução de CO₂ realizados. 79

SUMÁRIO

<u>PRODUÇÃO CIENTÍFICA</u>	16
ARTIGOS PUBLICADOS, ACEITOS OU SUBMETIDOS DURANTE O DOUTORADO	16
CAPÍTULO DE LIVRO	17
APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS INTERNACIONAIS.....	18
APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS NACIONAIS/REGIONAIS	19
<u>CONSIDERAÇÕES INICIAIS</u>	20
<u>APRESENTAÇÃO</u>	22
<u>1 CAPÍTULO 1 – ASPECTOS TEÓRICOS</u>	23
1.1 FOTORREDUÇÃO DE CO ₂	23
1.2 REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO ₂	27
1.3 MONOETANOLAMINA COMO ADUTO DE CO ₂	31
<u>2 CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MONOETANOLAMINA NA SÍNTESE SOLVOTÉRMICA DE CATALISADORES A BASE DE COBRE</u>	33
2.1 METODOLOGIA DE SÍNTESE SOLVOTERMAL DOS CATALISADORES A BASE DE CU	33
2.1.1 CARACTERIZAÇÃO	34
2.2 METODOLOGIA DOS TESTES DE FOTORREDUÇÃO DE CO ₂	34
2.2.1 COLETA DOS PRODUTOS.....	35
2.3 RESULTADOS DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	36
2.4 APLICAÇÃO DOS CATALISADORES NA FOTORREDUÇÃO DE CO ₂	43
2.5 CONCLUSÃO	49
<u>3 CAPÍTULO 3 – SÍNTESE DE CUO POR ROTA DE PRECIPITAÇÃO PARA APLICAÇÃO NA FOTORREDUÇÃO DE CO₂</u>	50
3.1 METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS CATALISADORES DE CUO POR PRECIPITAÇÃO	50
3.2 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO	51
3.3 METODOLOGIA DOS TESTES DE FOTORREDUÇÃO DE CO ₂	52
3.4 RESULTADOS DAS SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES	52
3.5 APLICAÇÃO NA FOTORREDUÇÃO DE CO ₂	67
3.6 CONCLUSÃO	71
<u>4 CAPÍTULO 4 – MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS PARA APLICAÇÃO NA ELETRORREDUÇÃO DE CO₂</u>	73
4.1 METODOLOGIA DE PREPARO DOS ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA (GDÉS).....	73
4.2 EQUIPAMENTOS E MEDIDAS.....	74
4.3 METODOLOGIA DOS TESTES DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO CO ₂	75
4.3.1 CÉLULA EM FLUXO DE INTERFACE GÁS/LÍQUIDO.....	75
4.3.2 CÉLULA CONJUNTO MEMBRANA ELETRODO.....	76

4.4	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS GDES	76
4.5	ELETORREDUÇÃO DE CO₂	77
4.6	ESTABILIDADE EM CÉLULA MEA	90
4.7	CONCLUSÃO	96
5	<u>CONCLUSÃO GERAL</u>	<u>98</u>
	<u>REFERÊNCIAS</u>	<u>98</u>

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados, aceitos ou submetidos durante o doutorado

“Exploring the Stability and Catalytic Activity of Monoethanolamine Functionalized CuO Electrode in Electrochemical CO₂ Reduction”

Jéssica C. de Almeida, Osmando F. Lopes, Meital Shviro, Gelson T. S. T. da Silva, Lucia H. Mascaro, Caue Ribeiro e Vagner R. de Mendonça

Nanoscale, 2024, v16, p 18455-18467

DOI: 10.1039/D4NR01919A

“Unveiling the influence of alkaline modifiers in CuO synthesis on its photocatalytic activity for CO₂ reduction”

Jéssica C. de Almeida; Thais Aparecida Rodrigues; Gelson T. S. T. da Silva; Caue Ribeiro e Vagner R. de Mendonça

Materials Advances, v. 5, p 6479, 2024

DOI: 10.1039/D4MA00337C

“Thermal Oxidation Synthesis of MoS₂/MoO₃ Composites for Cationic Dye Adsorption”

Jéssica Cristina de Almeida, Thais Aparecida Rodrigues, Thais Mota de Souza, Douglas M.S. Del Duque, Tânia Regina Giraldi, e Vagner R. de Mendonça

New Journal of Chemistry, 2024, v 48, p 19638 – 19649

DOI: 10.1039/D4NJ03363A

“TiO₂/BiVO₄ composite from preformed nanoparticles for heterogeneous photocatalysis.”

Fernando C. Soares, Jéssica C. de Almeida, Rafaella H. Koga, Douglas M. da Silva Del Duque, Gelson T. S. T. da Silva, Caue Ribeiro e Vagner R. de Mendonça

Materials Chemistry and Physics, p. 126588, 2022.

DOI:10.1016/j.matchemphys.2022.126588.

“Doped Tin Dioxide (d-SnO₂) and Its Nanostructures: Review of the Theoretical Aspects, Photocatalytic and Biomedical Applications”

Alexandre H. Pinto, Andre E. Nogueira, Cleocir J. Dalmaschio, Iago N. Frigini, Jéssica C. de Almeida, Mateus M. Ferrer, Olivia M. Berengue, Rosana A. Gonçalves e Vagner R. de Mendonça

Solids, v. 3, n. 2, p. 327-360, 2022.

DOI: 10.3390/solids3020024.

“Crystallization time in ZnO: The role of surface OH groups in its photoactivity”

Jéssica C. de Almeida, Mateus T. Corrêa, Rafaella H. Koga, Douglas M. S. Del Duque, Osmando F. Lopes, Gelson T. S. T. da Silva, Caue Ribeiro e Vagner R. de Mendonça

New Journal of Chemistry, v. 44, n. 42, p. 18216-18224, 2020.

DOI: 10.1039/D0NJ03239E.

Capítulo de livro escrito durante o doutorado

“Perovskite Composites for CO₂ Reduction”

Capítulo 5 do livro: *Photocatalytic Perovskite Materials*

Elsevier

Apresentação de trabalhos em eventos internacionais

“Influence of the Base Composition in Precipitation Route Synthesis of CuO catalysts for CO₂ Photoreduction Application”

Apresentação oral

SPEA*11/ Turim-Itália / 2022

“Tuning the phase composition of Cu-based Catalysts for CO₂ Photoreduction”

Apresentação em formato de pôster

SPEA*11/ Turim-Itália / 2022

****European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis Environmental Applications***

“Advancing stable gas diffusion electrodes with CuO catalysts for enhanced CO₂ electroreduction”

Apresentação oral

SBPMat / Santos-SP / 2024

“Unveiling the influence of alkaline modifiers in CuO synthesis on its photocatalytic activity for CO₂ reduction”

Apresentação em forma de pôster

SBPMat / Santos-SP / 2024

“CuO Catalysts Prepared by Chemical Precipitation Synthesis for CO₂ Photoreduction Application”

Apresentação oral

SBPMat / Maceió-AL / 2023

“Synthesis of MoS₂/MoO₃ composites for the removal of cationic dyes by adsorption process”

Apresentação oral

SBPMat / Maceió-AL / 2023

“Crystallization time in ZnO: the role of surface OH groups in its photoactivity”

Apresentação em forma de pôster

SBPMat / Online / 2021

Apresentação de trabalhos em eventos nacionais/regionais

“Síntese de catalisadores de CuO por precipitação química para eletrorredução de CO₂”

Apresentação oral

X Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais/ Sorocaba-SP / 2024

Premiação

“Síntese solvotérmica de catalisadores a base de cobre para aplicação na redução de CO₂”

Apresentação oral

IX Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais/ Sorocaba-SP / 2022

Premiação

“Modification of Base Composition in Precipitation Route to Synthesize CuO catalysts for CO₂ Photoreduction Application”

Apresentação oral

IV Workshop CH₄- CO₂ to Products / Online / 2022

“Influência da morfologia e da hidroxilação de superfície na fotoatividade de partículas de óxido de zinco”

Apresentação oral

VIII Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais/ Sorocaba-SP / 2021

“Estudos sobre a síntese solvotérmica de catalisadores a base de cobre para aplicação na redução de CO₂”

Apresentação em formato de pôster

VIII Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais/ Sorocaba-SP / 2021.

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O crescimento populacional e industrial tem resultado no aumento da demanda energética ao redor do globo. Um dos principais métodos de obtenção de energia atualmente é a queima de combustíveis fósseis, ocasionando a emissão de gases poluentes como metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e óxidos nitrosos (NO_x). Como consequência do acúmulo destes gases na atmosfera, têm-se observado o agravamento do efeito estufa, responsável pelas mudanças climáticas que afetam a fauna e a flora e causam desastres naturais. O acúmulo destes gases têm sido um motivo de preocupação para todas as nações, sendo que muitas iniciaram projetos que visam remediar tal problema. (OLABI; ABDELKAREEM, 2022)

Dentro deste contexto, a conversão de CO_2 em combustíveis ou matérias primas químicas pode ser parte da solução das crises ambientais e energéticas. A redução foto ou eletroquímica do poluente CO_2 , agravante do efeito estufa, em substâncias de maior valor agregado já pode ser observada em uma variedade de estudos. (CHEN et al., 2020; GARG et al., 2020; MESSIAS; NUNES DA PONTE; S. REIS-MACHADO, 2019) Entretanto, a baixa eficiência do processo o inviabiliza.

A fotocatalise heterogênea é um dos meios de realizar a conversão de CO_2 em matéria prima química. O processo envolve o uso de catalisadores irradiados por luz para promover reações de redução, convertendo o CO_2 , presente na superfície imediata do catalisador, em outros produtos de maior interesse econômico. Sendo uma metodologia que não requer fontes energéticas externas quando irradiado por luz solar, a redução fotoquímica de CO_2 é bastante promissora. Entretanto desafios envolvem o desenvolvimento de catalisadores eficientes e a disponibilidade de reagente em meio aquoso.

Entre outros fatores, catalisadores ideais devem apresentar alta seletividade na redução de CO_2 o convertendo em produtos específicos, alta estabilidade quando utilizados por longos períodos e alta taxa de conversão, produzindo quantidades significativas de produto por grama de catalisador. A solubilidade do CO_2 em água é baixa, 1,45 g por litro a 25 °C, o que resulta em limitações de transporte de massa e reduz a disponibilidade do reagente na interface do catodo, restringindo drasticamente a sua eficiência. Desta forma, mesmo com o uso de um catalisador efetivo, a taxa de conversão pode decair conforme a concentração de reagentes na superfície do material é reduzida. (GARG et al., 2020)

Referindo-se ao processo de eletrorredução de CO_2 , a complexidade do sistema eletroquímico gera ainda mais dificuldades. Além dos desafios envolvendo a solubilidade do

CO₂ o desenvolvimento de um catalisador eficiente, estável, seletivo e que promova baixo sobrepotencial energético, existe também a adversidade relacionada a arquitetura das células eletroquímicas. As células H são as mais comumente utilizadas para redução de CO₂ em eletrólitos aquosos. Nesta célula, são observadas perdas energéticas devido à alta resistência elétrica do meio entre os eletrodos que, nesta arquitetura, ficam consideravelmente distantes. (BURDYN; SMITH, 2019; OGIHARA et al., 2020; REN et al., 2019)

Estes fatores resultam em densidades de correntes menores que -35 mA.cm^{-2} , porém, estudos da viabilidade econômica desta tecnologia demonstraram que a densidade de corrente precisa ser maior que -200 mA.cm^{-2} para uma aplicação prática viável. (BURDYN; SMITH, 2019) Neste sentido, novas arquiteturas capazes de solucionar estas questões têm sido investigadas, e a chamada célula em fluxo de interface gás/líquido e a célula de conjunto membrana-eletródo são bons exemplos. (DE ARQUER et al., 2020; GARG et al., 2020; REN et al., 2019) Nestas arquiteturas diferenciadas, o catodo e o anodo são separados apenas por uma membrana, reduzindo assim a resistência do meio. Fluxos de gás e de eletrólito são injetados nas células, sendo que, na célula conjunto membrana eletródo não há a injeção direta de católito na face depositada do eletródo de trabalho. Estas arquiteturas de célula favorecem a transferência de massa do CO₂ e permitem o fornecimento de H⁺ à reação através da membrana.

Ambas as técnicas de foto e eletrocatalise vêm sendo abordadas constantemente na literatura e se mostram favoráveis na busca de produção e armazenamento de energia de forma sustentável. (FANG et al., 2021; JIANG et al., 2022; REN et al., 2019; SAHA; AMANULLAH; DEY, 2022) Por este motivo, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de sintetizar e caracterizar novos catalisadores e aplicá-los na foto e/ou eletrorredução de CO₂. Os catalisadores estudados foram sintetizados pelos métodos de síntese solvotermal e por precipitação química, técnicas escolhidas por sua simplicidade e possibilidade de controle morfológico. Usando cobre como composição base para os catalisadores pela sua capacidade de formação de uma diversidade de produtos como hidrocarbonetos e álcoois.

Embora catalisadores à base de cobre já sejam estudados na literatura, o diferencial dado neste trabalho foi a avaliação da influência da adição de monoetanolamina durante os processos de síntese. Este componente foi selecionado por ser a mais simples das etanolaminas e possuir boa interação com o reagente CO₂. A funcionalização dos catalisadores pela monoetanolamina atribuiu maior eficiência durante o processo de redução, possivelmente por capturar moléculas de CO₂ no meio e as manter próximas da superfície imediata do catalisador.

APRESENTAÇÃO

A motivação deste trabalho se dá pela situação ambiental e energética vivenciadas atualmente. Acredita-se que o desenvolvimento de processos de baixo custo que possam gerar energia química seja de suma importância na atualidade. Neste trabalho, ambos os processos de eletro e fotocatalise foram estudados individualmente. Para melhor abranger os temas abordados, este trabalho foi dividido em quatro capítulos.

O Capítulo 1 é composto pela descrição dos aspectos teóricos dos processos estudados e dos materiais utilizados.

O Capítulo 2 consiste na primeira parte do trabalho, e refere-se à síntese e caracterização dos catalisadores a base de Cu pelo método de reação solvotérmica e a aplicação destes na fotorredução de CO₂.

O Capítulo 3 apresenta a segunda parte do projeto, onde catalisadores de CuO sintetizados pelo método de precipitação química são caracterizados e aplicados na redução fotoquímica do CO₂

O Capítulo 4 é o último capítulo deste trabalho e faz um comparativo do catalisador funcionalizado com monoetanolamina via precipitação química com um catalisador não funcionalizado e um catalisador comercial aplicados na eletrorredução de CO₂.

1 CAPÍTULO 1 – ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão discutidos os aspectos teóricos da pesquisa, apresentando uma revisão bibliográfica sobre os processos e materiais estudados, além de sua importância ambiental.

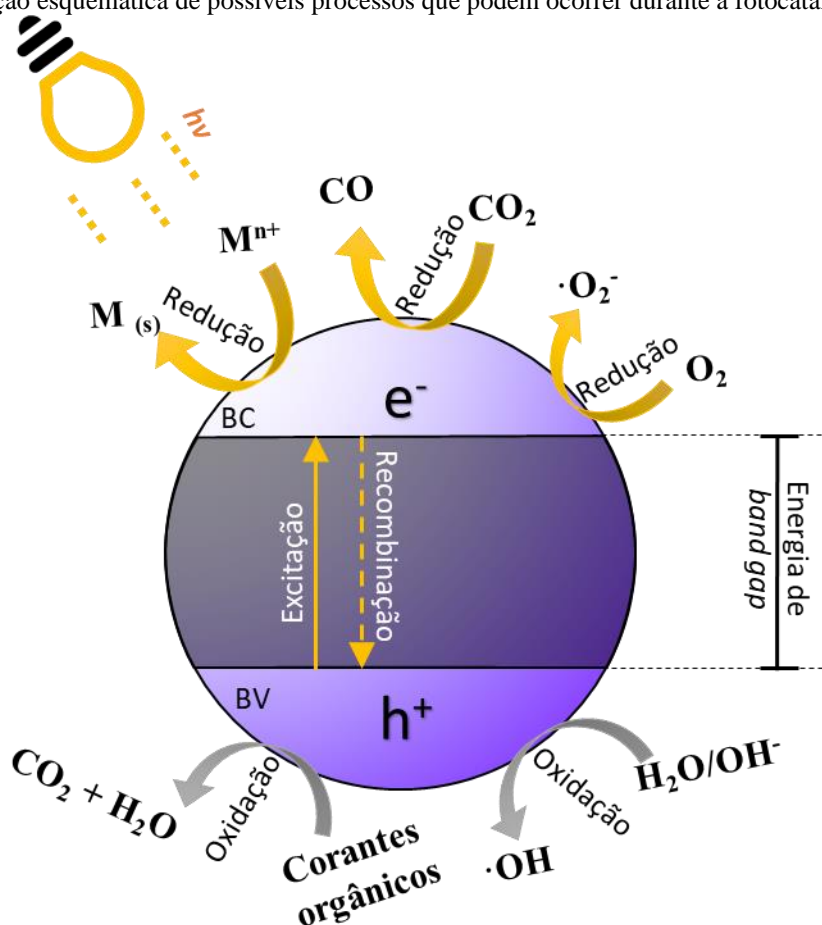
1.1 Fotorredução de CO₂

A redução fotocatalítica de CO₂ é uma linha de pesquisa que tem sido extensamente investigada na última década. (HIRAGOND et al., 2019; THOMPSON; SANCHEZ FERNANDEZ; MAROTO-VALER, 2020; WANG et al., 2021a) Também conhecida por fotossíntese artificial, o processo busca replicar a fotossíntese natural, utilizando a irradiação de luz para converter CO₂ em combustíveis ou matéria prima química. A fotorredução de CO₂ é um processo derivado da fotocatalise, técnica capaz de eliminar uma diversidade de poluentes utilizando luz solar como fonte de energia. (FANG et al., 2021; GAO et al., 2022) Exemplos desses poluentes são: metais pesados, poluentes orgânicos persistentes, resíduos plásticos, bactérias patogênicas, poluentes gasosos, entre outros. (BATTOOL et al., 2021; BIANCULLO et al., 2019; DE ALMEIDA et al., 2020; LEE; LI, 2021; SEREY et al., 2022)

A fotocatalise é um processo onde um material fotoativo é utilizado para promover reações de oxirredução, tendo a incidência de luz como fonte de energia.(WANG, 2022) Mais especificadamente, quando falamos da fotocatalise heterogênea, nos referimos ao uso de catalisadores em fase diferente dos reagentes, comumente, catalisadores sólidos atuando com reagentes em estado líquido. Nestas condições, para que o processo ocorra, o catalisador, geralmente um material semiconductor, é alocado em meio ao contaminante, formando uma suspensão aquosa que deverá permanecer sob irradiação de luz UV ou visível. Os semicondutores são caracterizados por possuírem bandas de valência (BV) e condução (BC), havendo entre estas, a banda proibida, também chamada de *bandgap*. Ao ser irradiado com energia mais elevada do que o seu *bandgap*, fótons são absorvidos pelo material catalisador, excitando elétrons da banda de valência para a banda de condução e abandonando uma lacuna na banda de valência. Esse par elétron/lacuna livres migra até a superfície do material, onde pode então promover reações de oxirredução ou ser recombinado com outros pares elétron/lacuna livres no trajeto/superfície.

Os elétrons livres estarão disponíveis para promover reações de redução em moléculas adsorvidas, como no caso de metais potencialmente tóxicos ou poluentes gasosos, por exemplo; ou promover a redução de O_2 , formando radicais superóxido ($\cdot O_2^-$). As lacunas, por sua vez, podem oxidar moléculas de contaminante adsorvidas na superfície do catalisador, como corantes orgânicos ou medicamentos, por exemplo; ou podem promover a oxidação de moléculas de água, formando radicais hidroxila ($\cdot OH$). As moléculas degradadas são então desorvidas da superfície do catalisador e difundidas para o meio, liberando espaço para que outras moléculas se aproximem por difusão. (SIBHATU et al., 2022; WANG, 2022) Os processos que podem ocorrer são ilustrados na Figura 1. A fotocatalise heterogênea é comumente utilizada na degradação de contaminantes em meio aquoso, entretanto o uso deste processo tem sido proposto para a remoção eficiente de poluentes encontrados no solo e na atmosfera. (LIN et al., 2022; PICHAT, 2019)

Figura 1. Ilustração esquemática de possíveis processos que podem ocorrer durante a fotocatalise heterogênea.



Fonte: Elaboração própria.

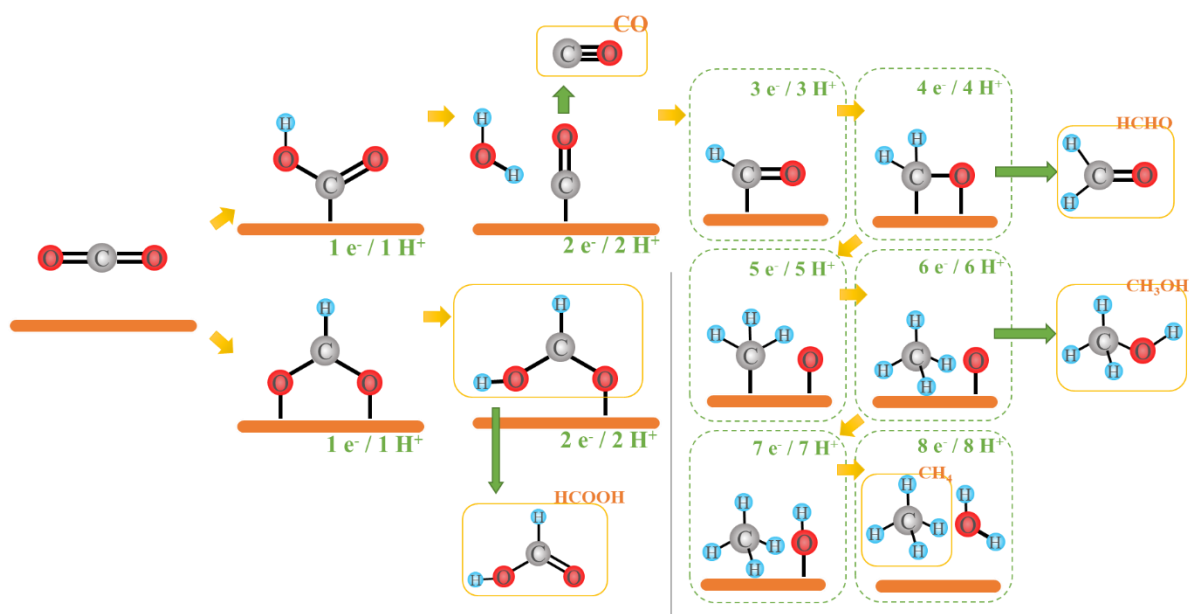
Mais especificamente, ao referir-se do processo de redução fotocatalítica de CO_2 , as lacunas na banda de valência oxidam moléculas de água formando O_2 (equação 1). Já os elétrons livres na banda de condução reduzem água e CO_2 na superfície imediata do catalisador, formando H_2 e produtos da redução de CO_2 , como CO (equação 2), por exemplo. (YOSHINO et al., 2022) As equações 2-6 mostram as reações de conversão do CO_2 em seus produtos, e o potencial redox necessário para que cada reação ocorra.



Catalisadores interagem com CO_2 pela transferência de um elétron, ligando-se pelo átomo de carbono, ou dois elétrons ligando-se pelos átomos de oxigênio. A força de interação entre o catalisador e o reagente e a conformação desta ligação pode determinar o produto a ser formado, desta forma, materiais podem ser classificados perante seu potencial de geração de certos produtos. Materiais como Pt, Ni e Fe, que apresentam alta energia de ligação com o CO_2 , tendem à produção de H_2 . O motivo disso é que as moléculas de CO_2 se prendem tão fortemente ao catalisador, que acabam por envenenar sua superfície, enquanto isso, moléculas de água se adsorvem nos espaços onde existe superfície disponível, evoluindo H_2 . Materiais como Au e Ag apresentam baixa energia de ligação com o CO_2 , promovendo a formação de CO . Isso ocorre pois o produto se desprende após poucas etapas reacionais, não se ligando por tempo suficiente para formação de produtos mais complexos.

O destaque do Cu como catalisador em sistemas de redução de CO_2 se dá por apresentar energia de ligação intermediária com o reagente, permitindo o desenvolvimento de mais etapas reacionais e, conseqüentemente, a formação de moléculas mais longas e mais complexas como a formação de hidrocarbonetos e álcoois. A Figura 2 representa como ocorre o processo de conversão do CO_2 para seus subprodutos.

Figura 2. Representação esquemática da formação de produtos durante o processo de redução de CO₂ na superfície de um catalisador a base de Cu.



Fonte: Adaptado de (ZOU; WANG, 2021).

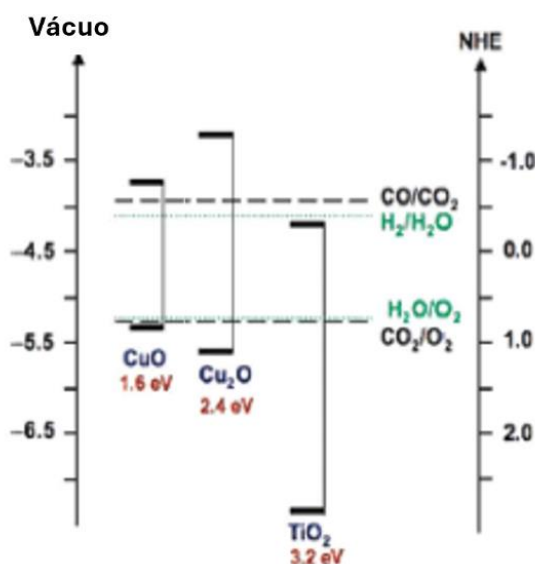
Embora a concepção de fotossíntese artificial seja atraente, ainda existem desafios substanciais a serem considerados para que a aplicação seja viável. Os principais desafios envolvem características dos catalisadores, como a limitação de absorção de luz dadas as faixas de energia de ativação dos catalisadores, alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas, baixa afinidade pelo reagente e fotocorrosão, o que resulta em baixa atividade, seletividade e estabilidade durante o processo. (ALI et al., 2022; WANG, 2022)

Alguns parâmetros podem influenciar no processo de fotocatalise, entre eles as concentrações de catalisador e de contaminante no meio, a temperatura, o caminho óptico da fonte de luz até o catalisador e o comprimento de onda da fonte de radiação utilizada. Além disso, até certa velocidade de rotação, a agitação do meio durante o processo de fotocatalise pode elevar a taxa de reação do sistema, aumentando a difusão e transferência de massa das moléculas de reagente do interior do meio reacional até a superfície do catalisador. (NASROLLAHZADEH et al., 2018; SIBHATU et al., 2022; YIN et al., 2006)

Além disso, a eficiência da fotocatalise também irá depender grandemente de características do catalisador utilizado, como o potencial redox dos contaminantes em relação aos do fotocatalisador, seu *band gap* e o tempo de duração dos pares elétron/lacuna fotogerados. O tempo de excitação dos elétrons é de nanossegundos, ocorrendo então a recombinação dos pares elétron/lacuna. A composição do material e a presença de defeitos como contornos de grão e lacunas são fatores que podem afetar a taxa de recombinação nos catalisadores.

Para que a reação de fotorredução de CO_2 ocorra, a banda de condução e a banda de valência devem ser mais negativas e positivas, do que o potencial redox das reações de interesse, respectivamente. (YOSHINO et al., 2022). Quanto maior o *band gap* do semiconductor, maior será a abrangência de produtos gerados. Isso porque os elétrons fotogerados terão energia suficiente para promover maior diversidade de reações, como as apresentadas nas equações 2 a 6. (LIU et al., 2022) A Figura 3 apresenta uma comparação entre as bandas de energia dos semicondutores CuO , Cu_2O e TiO_2 , destacando os potenciais de redução do CO_2 e oxidação/redução da água.

Figura 3. Estrutura de bandas de energia dos fotocatalisadores CuO , Cu_2O e TiO_2 em relação ao potencial de um eletrodo padrão de hidrogênio (NHE).



Fonte: Adaptado de (JEYALAKSHMI et al., 2012).

Outra forma de realizar a conversão do CO_2 em produtos de maior valor agregado é pela eletrorredução do CO_2 , onde a fonte de energia não será pela irradiação de luz, mas sim pela aplicação de um potencial elétrico.

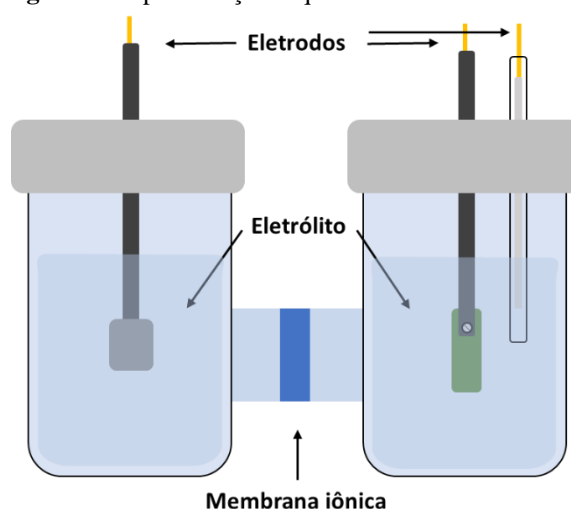
1.2 Redução eletroquímica de CO_2

A intermitência inerente a fontes de energia renováveis, como a solar e a eólica, torna atrativa a ideia de utilizar o excedente de eletricidade para converter CO_2 em combustíveis. Essa abordagem oferece o potencial de armazenar energia de forma eficiente e, em longo prazo, contribuir para a redução das emissões de CO_2 na atmosfera. (JIMÉNEZ et al., 2020) Entretanto, desafios envolvendo a produção e o desempenho dos catalisadores atualmente

empregados, e a própria arquitetura do sistema eletroquímico, resultam em processos ineficientes. (LU et al., 2020; MELIS et al., 2020; WANG et al., 2020)

O CO_2 é uma molécula estável, e sua redução não é termodinamicamente ou cineticamente favorável, fazendo com que seja recomendada a aplicação de energia ao sistema para que a reação ocorra. (CHEN et al., 2020; MELIS et al., 2020) Durante o processo, alguns dos produtos que podem ser formados são: CO , CH_4 , HCOO^- , CH_3OH , C_2H_4 e hidrocarbonetos de maior cadeia molecular. (REN et al., 2019; YOON et al., 2020; ZHAO et al., 2020) Sendo que, quanto maior a cadeia do produto formado, maior é o número de etapas reacionais necessárias e maior o número de elétrons e prótons necessários para sua formação. Isso faz dos sistemas eletroquímicos em meio líquido um ambiente favorável pela promoção dos prótons necessários. (CHEN et al., 2020) Desta forma, grande parte dos trabalhos que estudam a eletrocatalise a conduzem em meio líquido, utilizando células em H, como apresentada na Figura 4.

Figura 4. Representação esquemática de uma célula H.



Fonte: Elaboração própria.

Contudo, a arquitetura das células em H não é ideal, pois nela os eletrodos permanecem em compartimentos separados, e essa distância resulta em uma alta resistência elétrica. Além disso, a solubilidade do CO_2 em meio aquoso é relativamente baixa, fazendo com que o consumo de CO_2 na interface do eletrodo seja maior do que a sua renovação, reduzindo drasticamente a eficiência do processo e resultando em baixos valores de densidade de corrente. (GARG et al., 2020; OGIHARA et al., 2020)

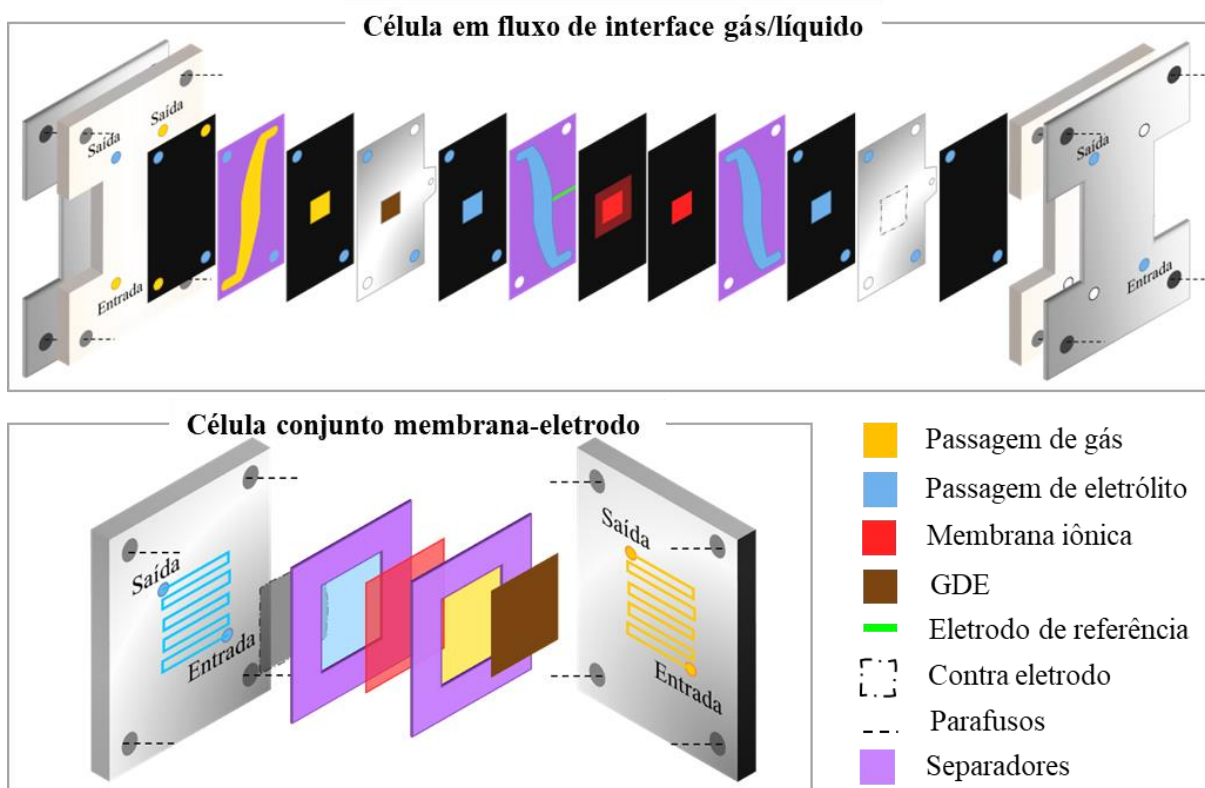
Em busca de superar estes desafios, novas arquiteturas vêm sendo desenvolvidas para as células eletroquímicas. Um exemplo é a célula em fluxo de interface gás/líquido que já pode ser encontrada comercialmente, e vem sendo empregada na investigação do desempenho catalítico de diferentes materiais. (DE ARQUER et al., 2020; GARG et al., 2020; “Micro Flow Cell”, [s.d.]) Nesta arquitetura de célula, o CO_2 é alimentado por trás de um eletrodo de difusão gasosa (um material condutor, poroso e hidrofóbico), enquanto o eletrólito é alimentado em sua face. O eletrodo de difusão gasosa (GDE), por ser hidrofóbico e poroso, permite a passagem do CO_2 até a interface eletrólito/catalisador e, concomitantemente, impede o eletrólito de bloquear os poros. Isso faz com que o caminho difusional do CO_2 seja drasticamente reduzido e a concentração de CO_2 seja mantida, no caso ideal, constante na interface do catodo, mesmo em densidades de correntes altas.

Na literatura é possível encontrar alguns trabalhos realizados em arquiteturas de células eletroquímicas similares para redução de CO_2 . (DE ARQUER et al., 2020; GARG et al., 2020; LIU et al., 2020; REN et al., 2019) A célula em fluxo baseada em eletrodo de difusão gasosa consiste em um sistema multicamadas, onde o catodo e o anodo são separados por uma membrana iônica e estas três camadas são seladas com placas de teflon, como mostra a Figura 5. Nesta célula, CO_2 é injetado no compartimento localizado entre o eletrodo de difusão gasosa (GDE) e a placa de teflon, enquanto o católito é alimentado entre o GDE e a membrana de troca aniônica (AEM). O anólito será alimentado entre a AEM e o anodo.

As células de conjunto membrana-eletrodo (*Membrane Electrode Assembly*) são outro exemplo de arquitetura, conforme apresentada na Figura 5. Como não há a injeção de católito na interface do eletrodo de trabalho nesta arquitetura, este não precisa ser poroso e hidrofóbico. Nesta arquitetura não há eletrodo de referência os valores de voltagem trabalhados são de célula completa.

Essas configurações têm demonstrado capacidade para atender às demandas industriais de densidade de corrente, tornando-se, portanto, células modelo no campo da CO_2RR para testes de maior proximidade com sistemas aplicáveis. (CHEN et al., 2023; HIGGINS et al., 2019)

Figura 5. Representação esquemática da célula em fluxo de interface gás/líquido e da célula conjunto membrana eletrodo.



Fonte: Elaboração própria.

A arquitetura da célula eletroquímica não é o único desafio envolvido na redução eletroquímica de CO_2 . Para que o sistema tenha boa eficiência, o catalisador utilizado deve reduzir seletivamente o CO_2 em produtos específicos, ser estável durante longos períodos e apresentar baixo sobrepotencial de energia. (DONG et al., 2020; JIMÉNEZ et al., 2020) Catalisadores com maior seletividade para formação de produtos específicos são encontrados na literatura. Alguns exemplos são os metais Au, Ag, Zn e Pd, que tendem a reduzir o CO_2 para CO; o Cu, que tende a efetuar reações de redução convertendo CO ou CO_2 em produtos com cadeias carbônicas maiores como o etileno; e o Sn, Bi e Pb, que tendem à formação de formiato (HCOO^-). (DONG et al., 2020; JIMÉNEZ et al., 2020)

Para promover a formação destes produtos tanto nos processos de foto e eletrocatalise, o catalisador precisa ser seletivo quanto ao reagente a ser reduzido. Neste contexto, um método para facilitar o processo de captura seletiva de CO_2 é a modificação da superfície do catalisador pela adição de grupos funcionais que possuam maior afinidade pelo reagente. Ao aumentar a afinidade do catalisador, a reação de redução de CO_2 é favorecida, o que, no processo de

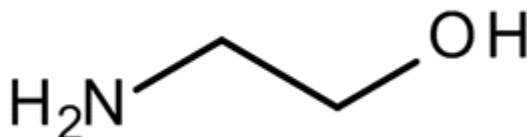
eletrocatalise, reduz o sobrepotencial aplicado para a formação dos produtos e aumenta a eficiência do processo.

Esta modificação de superfície foi estudada no presente trabalho, sendo realizada pela adição de grupos nitrogenados na superfície de catalisadores a base de cobre durante o processo de síntese. Por ser a mais simples das etanolaminas, a monoetanolamina (MEA) foi utilizada para promover esta funcionalização.

1.3 Monoetanolamina como aduto de CO₂

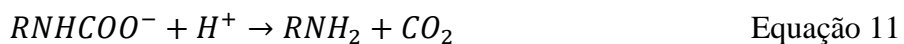
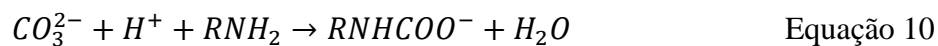
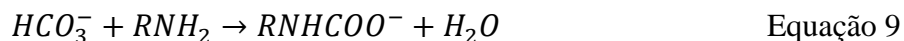
A monoetanolamina é um aminoálcool, ou seja, é uma molécula orgânica que possui um grupo amino e um grupo hidroxila, e sua estrutura molecular é ilustrada na Figura 6. Foi sintetizada pela primeira vez em 1862, na Alemanha, pela junção de óxido de etileno com amônia sob pressão. (KREMER, 1942; WURTZ, 1862) A MEA é utilizada na indústria como surfactante, lubrificante e herbicida, podendo também ser utilizada na purificação de gases, como o CO₂. (ELLSWORTH; WALKER, 2018; FRAUENKRON et al., 2001)

Figura 6. Estrutura química da monoetanolamina.



Fonte: Elaboração própria.

Há décadas, MEA tem sido utilizada no processo industrial de captura de CO₂ pela metodologia de absorção por solvente, por apresentar vantagens como baixo custo, seletividade e possibilidade de aplicação em larga escala. Ainda assim, o mecanismo de absorção de CO₂ em MEA apresenta incertezas, incentivando diversos estudos investigativos. (LV et al., 2015; WANG et al., 2021b; ZHANG et al., 2018) Bihong e colaboradores, por exemplo, relatam que o mecanismo de reação se altere conforme a concentração de CO₂ absorvida pela MEA. (LV et al., 2015) De forma geral, é aceito na literatura que durante a absorção de CO₂, este se hidrata, formando HCO₃⁻/CO₃²⁻ (equações 7 e 8) e reage com a MEA que é convertida para carbamato (equações 9 e 10). Ao aquecer a solução a temperaturas de 120 °C, o processo reverso é observado (equação 11), ocorrendo então a dessorção do CO₂, enquanto a MEA retorna a sua estrutura original, podendo ser reutilizada. (LV et al., 2015; WANG et al., 2021b)



Pelas características apresentadas, o presente trabalho propõe a modificação superficial de catalisadores baseados em Cu e a aplicação destes na foto e eletrorredução de CO₂. A funcionalização dos catalisadores com monoetanolamina teve a finalidade de atuar como adutos, aumentando a afinidade dos materiais pelo CO₂ e facilitando a reação. No caso da redução eletroquímica, a funcionalização também atua na redução do sobrepotencial necessário para o início do processo de eletrocatalise.

2 CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MONOETANOLAMINA NA SÍNTESE SOLVOTÉRMICA DE CATALISADORES A BASE DE COBRE

Este capítulo aborda a primeira parte do trabalho, relacionada à síntese solvotérmica de catalisadores a base de cobre e o estudo da influência da adição de MEA em sua fase cristalina. Os materiais sintetizados foram avaliados quanto a sua eficiência para redução fotoquímica de CO₂.

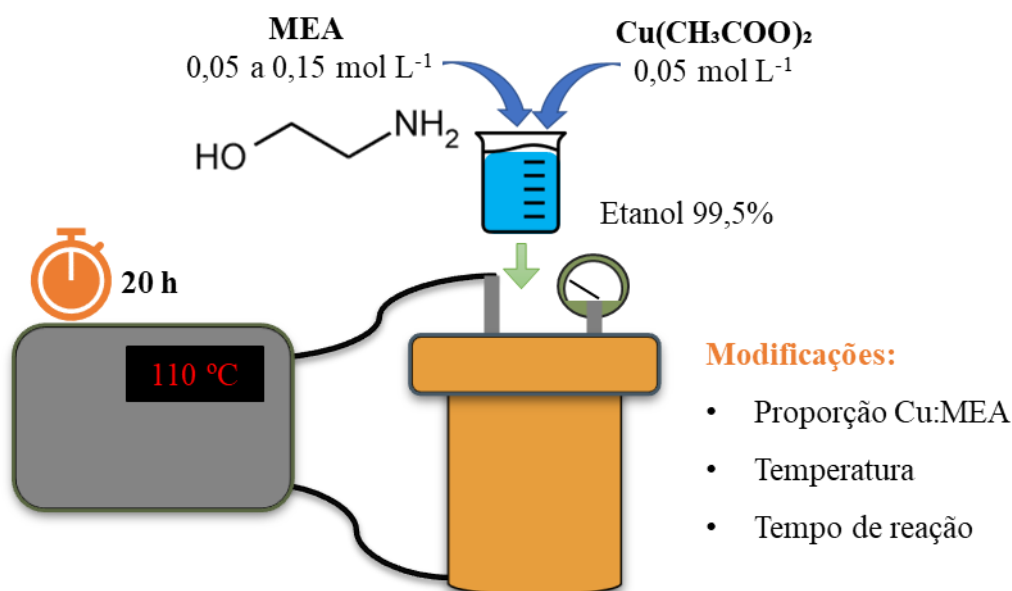
2.1 Metodologia de síntese solvotermal dos catalisadores a base de Cu

A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método solvotermal, uma modificação da síntese descrita no trabalho de Nogueira e colaboradores. (NOGUEIRA et al., 2016) Para isso, 110 mL de uma solução 0,05 M de acetato de cobre (Cu(CH₃COO)₂) foi preparada em álcool etílico (99.5%). A solução foi aquecida a 110 °C em um reator solvotérmico por 20 horas, resultando em um precipitado de coloração escura. O precipitado foi então separado e seco em estufa a 60 °C.

Para a funcionalização do catalisador, diferentes concentrações de MEA foram adicionadas na solução alcoólica de acetato de cobre. Dada a versatilidade da superfície de óxidos para funcionalização, as moléculas adicionadas durante a síntese se ligam à superfície das nanopartículas. A depender do momento de ligação do modificante com as nanopartículas, por atuação destas moléculas como *templates*, a morfologia do material obtido poderá também ser modificada, sendo este outro importante fator a ser considerado na eficiência do material final. Modificações na síntese foram realizadas alterando a proporção entre Cu e MEA, a temperatura e o tempo de reação. A Figura 7 representa os passos para a síntese dos catalisadores estudados neste capítulo.

Figura 7. Representação esquemática da síntese dos catalisadores a base de cobre.

RS – Reator Solvotérmico



Fonte: Elaboração própria.

2.1.1 Caracterização

As fases cristalinas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) no intervalo 2θ de 20 a 80° usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$.

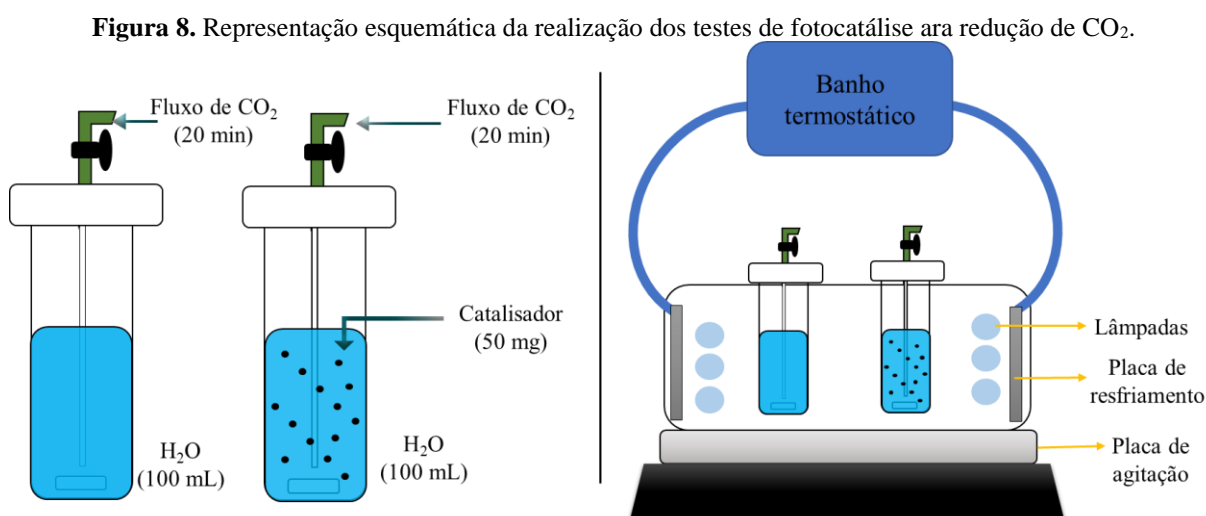
Um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Bruker VERTEX 70) com módulo ATR foi usado para investigar mudanças na superfície. Foram realizadas 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

A morfologia das amostras e o tamanho das partículas foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEGSEM, marca JEOL modelo JSM 6701 F) e por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, marca JEOL, modelo JEM2100 LaB6) operando a 200 kV.

2.2 Metodologia dos testes de fotorredução de CO_2

Para realização dos testes de fotorredução do CO_2 , 100 mL de água deionizada e 50 mg de catalisador foram adicionados em um reator de quartzo com capacidade de 150 mL. A mistura foi borbulhada com gás CO_2 de alta pureza por 20 minutos para garantir a saturação de

CO₂ e a remoção completa de oxigênio. Sequencialmente, os reatores de quartzo foram colocados em um fotorreator constituído de uma caixa de madeira contendo 6 lâmpadas de irradiação UVC (Osram, 15 W, 254 nm). Placas de resfriamento ligadas a um banho termostático mantiveram o controle da temperatura em 25 °C. O fotorreator foi posicionado sobre um agitador magnético múltiplo, mantendo agitação constante. A Figura 8 ilustra os reatores de quartzo e o fotorreator utilizado durante os testes. Uma amostra sem a presença de catalisador também foi testada como branco. O tempo de reação no fotorreator foi de 5 horas.



Fonte: Elaboração própria.

2.2.1 Coleta dos produtos

Após 5 horas de reação, alíquotas de 300 µL dos produtos gasosos foram analisadas por cromatografia gasosa (Agilent 8860) equipada com uma coluna capilar HP-Plot Q (30 m x 530 µm x 40 µm) e uma coluna HP-plot mole sieve (30 m x 530 µm x 25 µm). Um detector de condutividade térmica (TCD) foi usado para detectar H₂, e um detector de ionização de chama (FID) com um metanizador foi usado para detectar CO, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆. Argônio foi usado como gás de arraste. Os cálculos foram feitos com base em injeções de mistura gasosa padrão para determinar a quantificação do produto e o rendimento da reação.

Os produtos gerados na fase líquida do reator foram quantificados por ressonância magnética nuclear de ¹H (NMR) (600 MHz, Ascend™ 600 Bruker) a 25 °C. Os dados foram processados usando o software MestReNova. A quantificação foi baseada na comparação das áreas dos picos característicos de cada elemento com a quantidade de hidrogênios presentes no padrão utilizado.

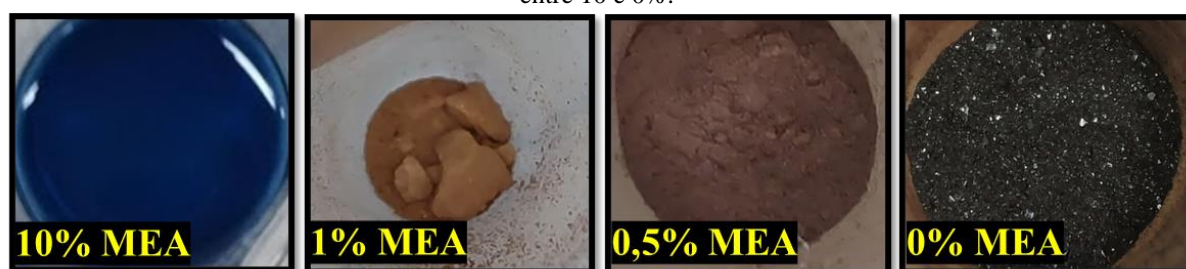
Para calcular o número de elétrons envolvidos na formação dos produtos, levou-se em consideração a estequiometria da reação de redução de CO_2 para cada produto. Assim, o número de elétrons envolvidos na formação de cada molécula de produto (Y) é multiplicado pelo número de micromols desse produto (n_{produto}). Por exemplo, para produzir uma molécula de CO, são necessários 2 elétrons. Para produzir uma molécula de CH_4 , são necessários 8 elétrons, e para produzir uma molécula de C_2H_4 , são necessários 12 elétrons. Somando o número de elétrons envolvidos na produção de cada produto, obtemos o número total de elétrons envolvidos na fotorredução de CO_2 (n_{e^-}).

$$n_{e^-} = (Y1 \times n_{\text{produto } 1}) + (Y2 \times n_{\text{produto } 2}) + (Y3 \times n_{\text{produto } 3}) + \dots$$

2.3 Resultados da síntese e caracterização dos catalisadores

Os primeiros testes de adição de MEA nas sínteses dos catalisadores continha concentrações que variaram de 10 a 0,5% do volume de solução, registros fotográficos do resultado destas sínteses são apresentados na Figura 9. A reação promovida em 10% MEA não formou precipitado, a solução no reator era azulada, indicando complexação da MEA com o Cu. (BADILLO-ÁVILA et al., 2018a; WANG et al., 2012) A concentração de MEA foi reduzida para 1%, permitindo a formação de um catalisador de coloração alaranjada, o rendimento desta síntese foi baixo, tendo a recuperação de aproximadamente 11,4% do Cu adicionado. Reduzindo ainda mais a concentração de MEA, um catalisador de coloração avermelhada foi obtido, sendo a recuperação de Cu próxima de 29,7% nesta reação. Por fim, a amostra preparada sem adição de MEA apresentou coloração característica do CuO e recuperação de aproximadamente 75,4%. A partir destes testes, foi possível determinar a margem de concentração necessária para permitir a formação dos catalisadores.

Figura 9. Registros fotográficos das amostras sintetizadas via reator solvotérmico com concentrações de MEA entre 10 e 0%.

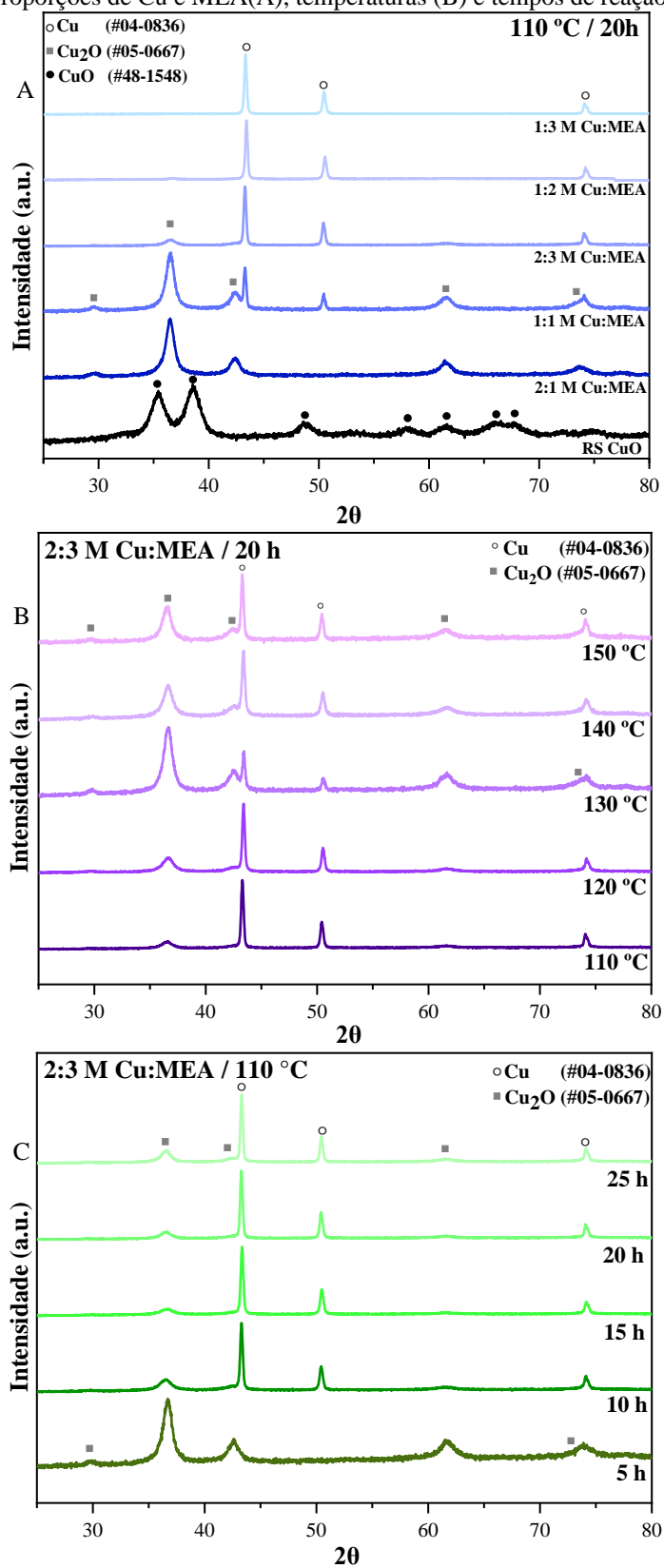


Fonte: Elaboração própria.

Com base nesta informação, amostras foram preparadas em proporções molares que variaram de 2:1 a 1:3 M de Cu:MEA. Modificações no tempo e temperatura de síntese também foram investigadas em busca de obter as condições termodinâmicas que proporcionassem a formação de um catalisador com maior eficiência para aplicação na fotorredução de CO₂. Sendo estas variações de temperatura entre 110 e 150 °C e de tempo de reação entre 5 e 25 horas.

As estruturas cristalinas das amostras mencionadas foram analisadas por difratometria de Raios X e os difratogramas são apresentados na Figura 10. A amostra sintetizada sem MEA (RS-CuO) apresentou o padrão característico do CuO (JPDS 48-1548), como era esperado. Interessantemente, a presença de MEA no ambiente de síntese dos catalisadores proporcionou a formação de misturas de Cu⁰ e Cu₂O (JPDS 04-0836 e 05-0667), sendo que o aumento na concentração de MEA favoreceu a formação de Cu⁰. A amostra 1:3 M Cu:MEA apresenta em sua composição apenas a estrutura do Cu⁰. Estes dados corroboram com as colorações das amostras apresentadas na Figura 9. A mudança no estado de oxidação do cobre na presença de MEA se deve a formação de compostos redutores, que ocorre durante o processo de degradação da MEA, fenômeno este observado no trabalho de Badillo e colaboradores. (BADILLO-ÁVILA et al., 2018a) Tais compostos acabam por reduzir o CuO para Cu₂O, e posteriormente para Cu⁰. Nos difratogramas apresentados na Figura 10 B, é possível observar que o aumento da temperatura de síntese resultou em uma maior proporção de Cu₂O na mistura. A amostra preparada com 2:3 M Cu:MEA a 110°C por 5 horas apresentou maior proporção de Cu₂O, sendo que o aumento do tempo de reação acima de 10 horas não promoveu alterações na estrutura cristalina do material, como observado na Figura 10 C.

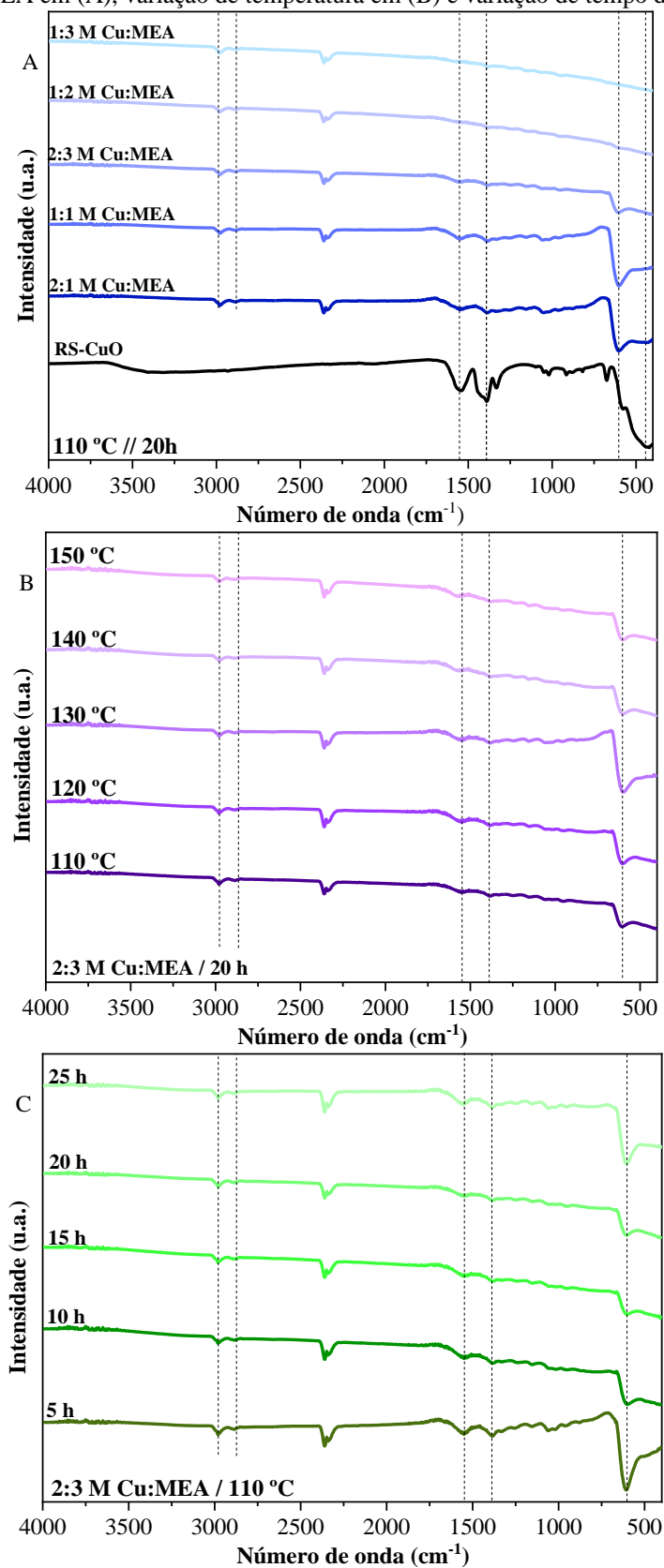
Figura 10. Difratomogramas de Raios X das amostras sintetizadas em reator solvotérmico com diferentes proporções de Cu e MEA(A), temperaturas (B) e tempos de reação (C).



Fonte: Elaboração própria.

Medidas de FTIR foram conduzidas em busca de verificar a existência de funcionalização na superfície dos materiais e os espectros gerados pelas amostras nas variações de síntese estudadas são apresentados na Figura 11. Os espectros apresentados nas Figura 11 A, B e C exibem o mesmo padrão, apresentando bandas nos números de onda de 1552 e 1408 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do C=O, provenientes do precursor acetato de cobre. (BADILLO-ÁVILA et al., 2018a) No espectro da amostra RS CuO, na Figura 11 A, uma banda larga atribuída as vibrações Cu(II)-O pode ser observada entre os números de onda de 400 e 550 cm^{-1} . Esta banda se desloca para números de onda maiores (550 a 650 cm^{-1}) quando atribuídas a vibração Cu(I)-O, presente nos materiais que exibiram misturas de estados de oxidação com Cu_2O em sua composição. (PAPADIMITROPOULOS et al., 2005; ZHANG et al., 2006) É interessante notar que uma relação clara entre as fases dos catalisadores apresentadas pelas medidas de DRX e o deslocamento e intensidade das bandas na região de 700-400 cm^{-1} das medidas de FTIR pode ser observada. As amostras sintetizadas em ambientes com maior concentração de MEA, RS 1:2 e 1:3 M Cu:MEA, não apresentaram as bandas M-O nesta região. Finalmente, as bandas na região de 2981 e 2877 cm^{-1} são atribuídas às ligações N-H e -CH₂- provenientes da MEA presente na superfície dos catalisadores. (BADILLO-ÁVILA et al., 2018a, p. 2; EINBU et al., 2012; KI; CHOI, 2007)

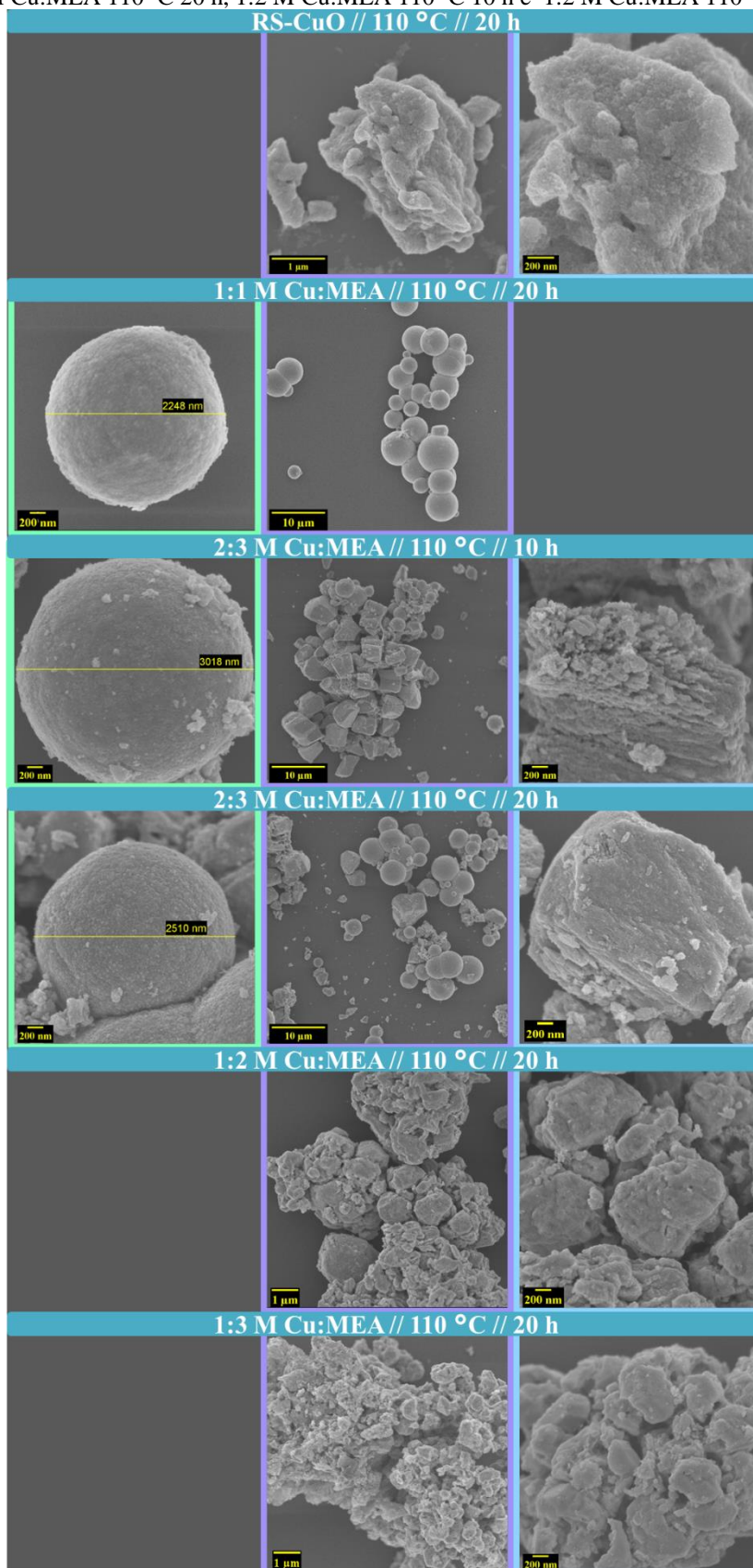
Figura 11. Espectros de FTIR das amostras sintetizadas em reator solvotérmico com variações de proporção entre Cu e MEA em (A), variação de temperatura em (B) e variação de tempo de reação em (C).



Fonte: Elaboração própria.

Imagens de microscopias de varredura na Figura 12 revelam as características morfológicas dos materiais estudados. A amostra RS-CuO, sem adição de MEA, exibe uma estrutura irregular. Em contraste, a amostra 1:1 M Cu:MEA 110°C 20 h, cuja estrutura cristalina foi identificada como contendo uma elevada proporção de Cu₂O, apresenta estruturas esféricas com 2.2 µm de diâmetro. As amostras contendo misturas de Cu₂O e Cu⁰, 2:3 M Cu:MEA 110°C por 10 e 20 h, apresentam duas morfologias distintas: esferas com 3,0 e 2,5 µm de diâmetro, respectivamente, e estruturas com formato cúbico. Com o aumento da proporção de MEA, ou seja, à medida que a estrutura do material se transforma em cobre metálico, as partículas esféricas desaparecem e as estruturas cúbicas se tornam irregulares.

Figura 12 Imagens de MEV dos materiais. RS-CuO, 1:1 M Cu:MEA 110 °C 20 h, 2:3 M Cu:MEA 110 °C 10 h, 2:3 M Cu:MEA 110 °C 20 h, 1:2 M Cu:MEA 110 °C 10 h e 1:2 M Cu:MEA 110 °C 20 h.



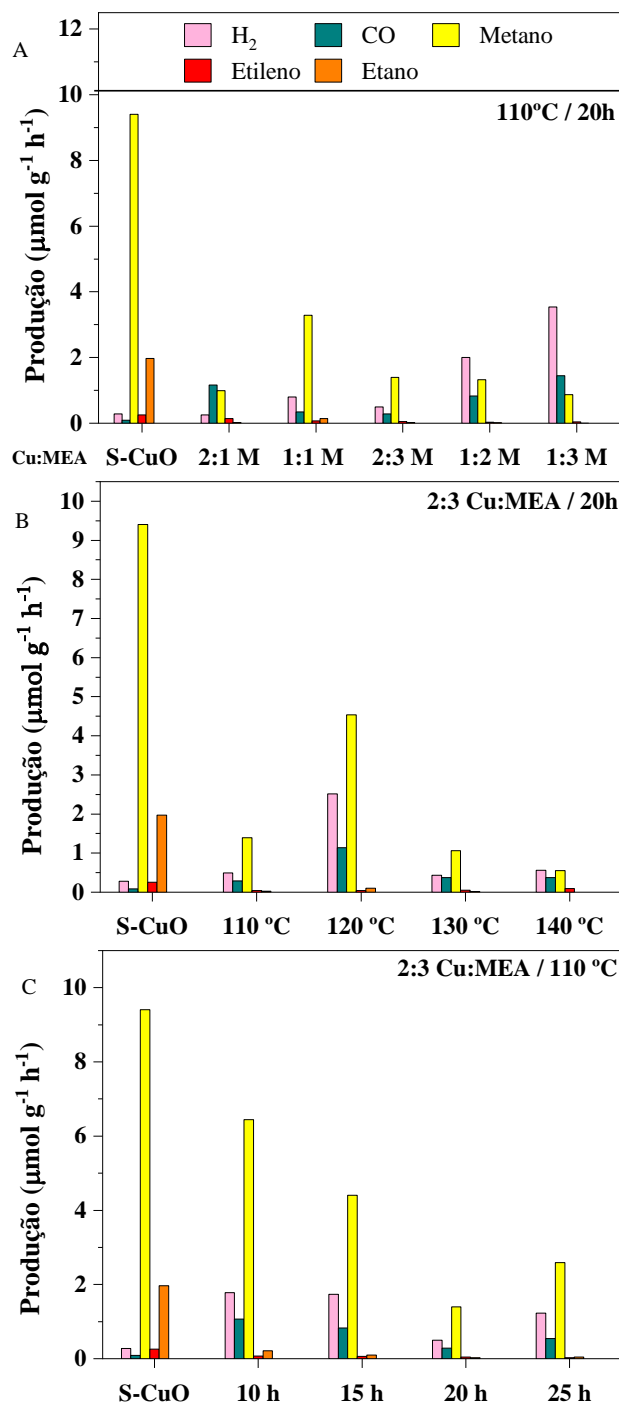
Fonte: Elaboração própria.

2.4 Aplicação dos catalisadores na Fotorredução de CO₂

Logo após os testes de fotorredução de CO₂, amostras da fase gasosa dos reatores foram coletadas e a concentração dos produtos gerados foi averiguada por cromatografia gasosa, os resultados são apresentados na Figura 13. Os produtos obtidos em fase gasosa foram monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄) e hidrogênio (H₂). Comparando as amostras sintetizadas em ambientes de diferentes concentrações de MEA, Figura 13 A, é possível verificar que a presença da fase Cu⁰ favoreceu a evolução de hidrogênio na superfície dos catalisadores. Dentre as amostras estudadas, a proporção de 1:1 M de Cu:MEA resultou em uma maior eficiência na produção de CH₄, atingindo 3.3 μmol g⁻¹ h⁻¹. Entretanto, a amostra sintetizada sem a presença de MEA produziu maiores concentrações de metano e etano, 9.4 e 2 μmol g⁻¹ h⁻¹, respectivamente.

Na Figura 13 B, é possível observar a influência da temperatura de reação durante a síntese. A concentração de produtos teve seu ápice a 120 °C, atingindo a produção de 4.5 μmol g⁻¹h⁻¹, sendo drasticamente reduzida nas condições de 110, 130 e 140 °C. Já com relação ao tempo de reação apresentado na Figura 13 C, é possível observar que a maior eficiência foi notada pela amostra sintetizada por 10 horas, que atingiu uma produção 6,5 μmol g⁻¹h⁻¹ de metano.

Figura 13. Concentração dos produtos em fase gasosa obtida de reações de 5 horas conduzidas sob irradiação de luz UV com amostras de diferentes proporções de Cu e MEA em (A), temperaturas em (B) e tempos de reação em (C).



Fonte: Elaboração própria.

Alíquotas da fase líquida da reação de fotorredução de CO₂ também foram coletadas e os produtos gerados foram analisados por H-RMN, as concentrações obtidas podem ser comparadas na Figura 14. Os componentes presentes na fase líquida das reações com os catalisadores estudados foram: metanol, etanol, acetona, ácido acético e acetato.

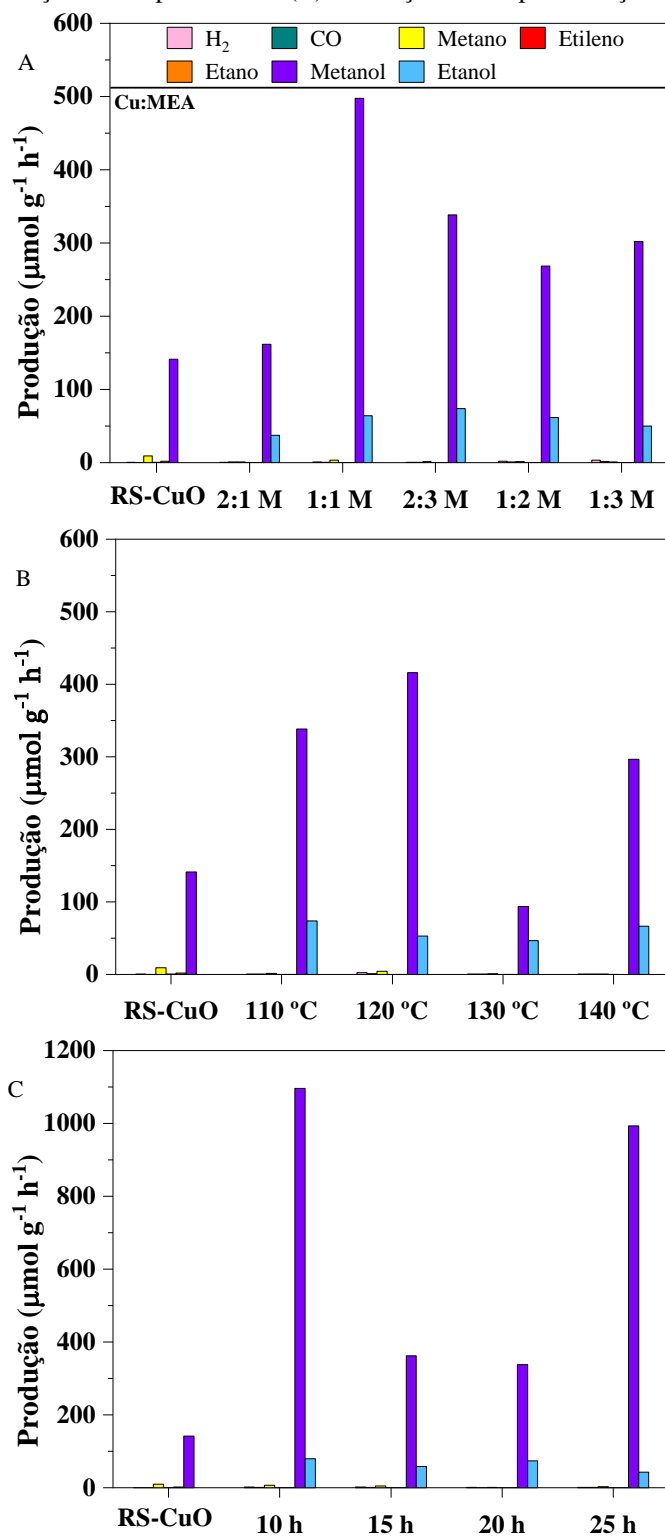
Alterando a proporção de Cu:MEA, Figura 14 A, observa-se um aumento na produção de metanol até a proporção de 1:1 M, atingindo $498 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. Concentrações mais elevadas de MEA, ou seja, catalisadores com maiores proporções de Cu^0 , apresentaram taxas de produção de metanol em torno de $300 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. Menores taxas de produção são observadas para etanol em todas as amostras com adição de MEA, atingindo entre 35 e $75 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Na Figura 14 B, é possível notar que os catalisadores sintetizados nas temperaturas de 110°C e 140°C apresentaram taxas de produção semelhantes, em aproximadamente $300 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. A amostra RS 120°C apresentou a maior produção de metanol, $416 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. A amostra RS 130°C obteve produções mais reduzidas, $94 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. Esta foi a única amostra que apresentou eficiência de produção em fase líquida mais baixa do que a amostra RS CuO.

Ao compararmos as produções dos catalisadores sintetizados por diferentes tempos de reação, Figura 14 C, é possível notar uma elevada produção de metanol de $1097 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, atingida pela amostra sintetizada por 10 horas. A amostra sintetizada por 25 horas também apresentou altas taxas de produção de metanol, $993 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Pequenos valores associados a detecção de acetato, ácido acético e acetona foram notados nos espectros de H-RMN das amostras. Entretanto, considerando as intensas bandas atribuídas as ligações C-O e CH_3 de acetato presentes nas amostras, é provável que estas substâncias sejam provenientes do precursor acetato de cobre, desta forma, não foram contabilizados no gráfico de seletividade.

Figura 14. Comparação das concentrações dos produtos em fase líquida e gasosa obtidas da reação de fotorredução de CO_2 conduzida por 5 horas em luz UV com amostras de diferentes proporções de Cu e MEA em (A), variação de temperatura em (B) e variação de tempo de reação em (C).

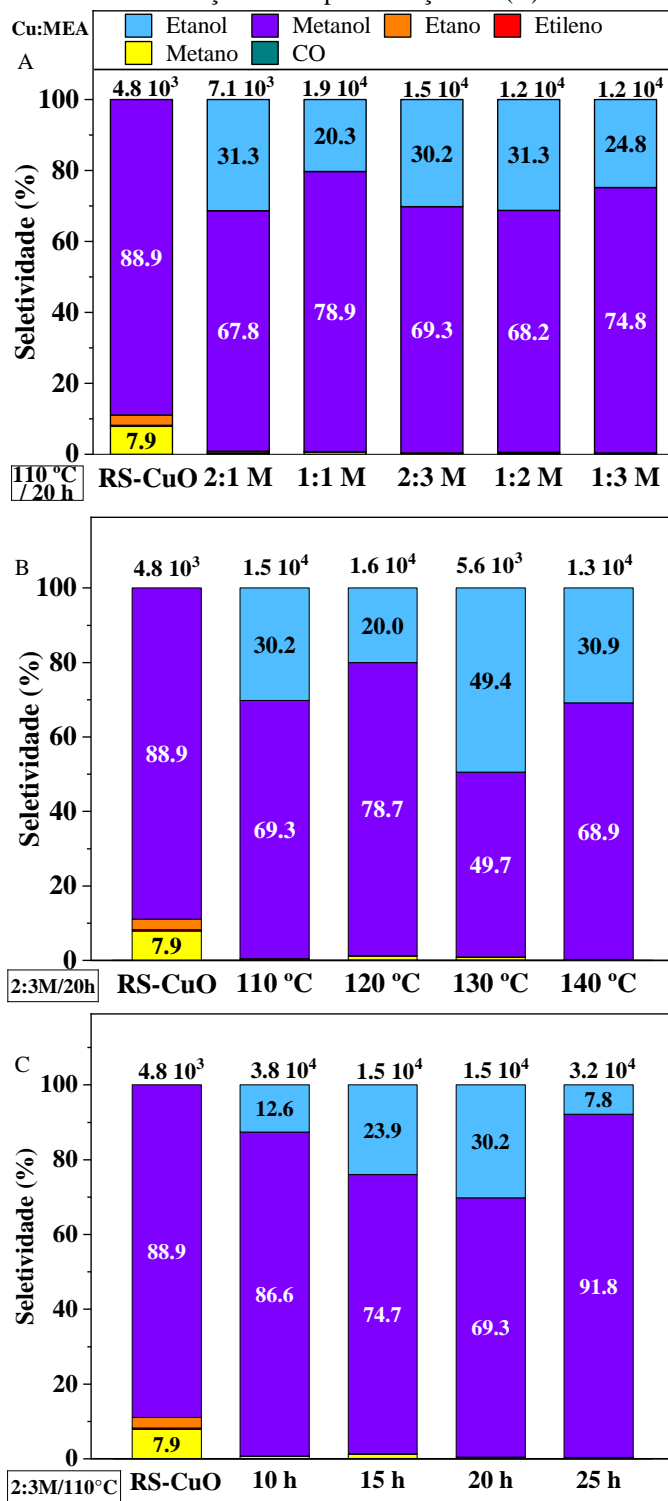


Fonte: Elaboração própria.

Os gráficos apresentados na Figura 15 relacionam a seletividade de cada catalisador e o número de elétrons envolvidos nas 5 horas de reação. Ao comparar os valores de seletividade obtidos, é possível estabelecer que a amostra RS CuO apresentou percentual de 88,9 %, entretanto, o número de elétrons que estão efetivamente promovendo as reações na amostra RS CuO foi o mais baixo entre todas as amostras, $4,8 \cdot 10^3$.

O catalisador que promoveu maior número de reações efetivas, ou seja, com maior número de elétrons envolvidos, foi o catalisador RS 2:3M Cu:MEA / 110°C / 10h, mostrado na Figura 15 C. Esta amostra promoveu reações de redução envolvendo $3,8 \cdot 10^4$ elétrons e atingindo uma seletividade de 86,6 % para a formação de metanol. Neste mesmo gráfico, a amostra tratada por 25h também se destaca, apresentando 91,8 % de seletividade e $3,2 \cdot 10^4$ elétrons envolvidos na reação. Entretanto, o gasto energético envolvido em sínteses de 25 horas pode não ser vantajoso perante a eficiência da amostra sintetizada a 10 horas.

Figura 15. Seletividade dos catalisadores estudados durante o processo de fotorredução de CO₂ conduzida por 5 horas em luz UV com amostras de diferentes proporções de Cu e MEA em (A), variação de temperatura em (B) e variação de tempo de reação em (C).



Fonte: Elaboração própria.

2.5 Conclusão

Foi realizado o estudo das sínteses dos catalisadores a base de cobre e, interessante, a adição de monoetanolamina no ambiente de síntese solvotermal influenciou a composição dos materiais resultantes. Conforme os difratogramas de raios X, os catalisadores sintetizados com monoetanolamina formaram misturas de Cu_2O e Cu^0 , enquanto a ausência de monoetanolamina (amostra RS CuO) mostrou unicamente a estrutura cristalina do CuO. Os espectros de FTIR mostraram bandas associadas ao precursor acetato de cobre. Bandas na região de 3000 cm^{-1} foram atribuídas a presença de monoetanolamina na superfície dos catalisadores estudados.

As imagens de microscopia revelaram uma clara correlação entre as fases cristalinas presentes nas amostras e suas respectivas morfologias. A presença de Cu_2O está associada a estruturas esféricas, enquanto misturas contendo Cu^0 levam a formações com características cúbicas. Além disso, o aumento na proporção de MEA durante a síntese parece induzir a formação de estruturas mais irregulares, evidenciando o papel do agente redutor na definição da morfologia final dos materiais.

As amostras foram avaliadas quanto a sua eficiência na fotorredução de CO_2 , apresentado baixas taxas produção na fase gasosa, com alguma eficiência na produção de metano. Contudo, as taxas de produção em fase líquida se sobressaíram, alcançando $1097\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ de metanol com o catalisador sintetizado com 2:3 M Cu:MEA a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas. Com exceção da amostra sintetizada a $130\text{ }^\circ\text{C}$, todos os catalisadores estudados apresentaram taxas de produção mais elevadas se comparado a amostra RS CuO.

3 CAPÍTULO 3 – SÍNTESE DE CUO POR ROTA DE PRECIPITAÇÃO PARA APLICAÇÃO NA FOTORREDUÇÃO DE CO₂.

O capítulo 3 consiste na segunda parte do trabalho, e se relaciona à síntese e caracterização de catalisadores de CuO sintetizados pela técnica de precipitação química e a aplicação destes como catalisadores na redução fotoquímica de CO₂. O capítulo apresenta a metodologia, resultados e discussões e conclusão referentes a esta etapa. Os dados deste capítulo foram publicados na revista *Materials Advances*, com identificador: <https://doi.org/10.1039/D4MA00337C>.

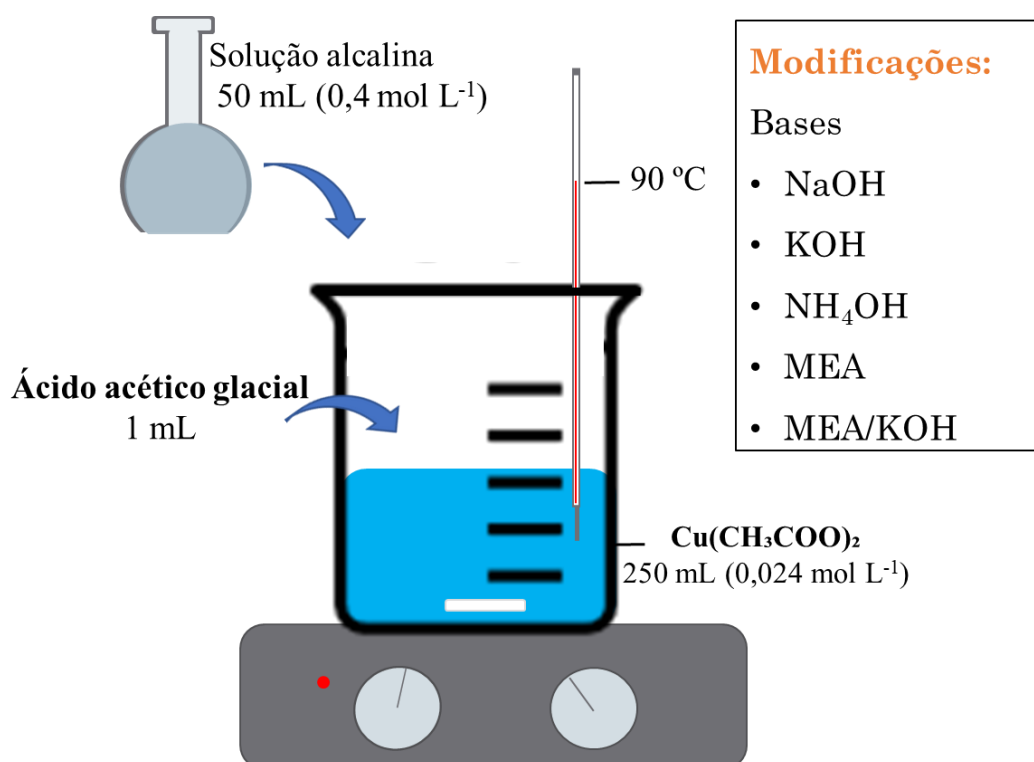
3.1 Metodologia de síntese dos catalisadores de CuO por precipitação

A metodologia de síntese dos catalisadores foi adaptada de Nogueira e colaboradores, e é ilustrada na Figura 16. (NOGUEIRA et al., 2016) Em uma síntese típica, 1 mL de ácido acético glacial foi adicionado a 250 mL de uma solução aquosa de acetato de cobre 0,024 M. A solução foi aquecida a 90 °C sob constante agitação. Em seguida, 50 mL de uma solução 0,4 M de hidróxido de sódio (NaOH) foram adicionados à solução de acetato de cobre aquecida, mantendo aquecimento e agitação por mais 3 minutos após a adição. A dispersão formada foi deixada para decantar, o sobrenadante foi removido e o precipitado foi seco a 60 °C.

Adaptações desta síntese foram realizadas pela substituição do NaOH por soluções aquosas alcalinas em mesma concentração, constituídas por diferentes bases, sendo elas: NH₄OH, KOH e MEA. Como mencionado anteriormente, o uso da MEA como base na síntese do CuO foi conduzido com o intuito de funcionalizar a superfície do catalisador e promover modificações superficiais que aprimorem a efetividade do catalisador na foto e eletrorredução do CO₂. Estas amostras foram nomeadas conforme as suas bases, seguindo o modelo “S-base”.

Adicionalmente, um catalisador foi sintetizado utilizando uma mistura de iguais proporções de KOH e MEA (33,5 mmol L⁻¹), de forma que a concentração final das bases foi mantida em 67 mmol L⁻¹. Esta amostra foi identificada como MEA/KOH. Além da alteração na composição das bases, a concentração de MEA adicionada durante a síntese também foi avaliada, variando de 60 a 100 mmol L⁻¹.

Figura 16. Ilustração esquemática da síntese de catalisadores a base de CuO por rota de precipitação.



Fonte: Elaboração própria.

3.2 Metodologia de caracterização

As fases cristalinas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) no intervalo 2θ de 20 a 80° usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$.

Um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Bruker VERTEX 70) com módulo ATR foi usado para investigar mudanças na superfície. Foram realizadas 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

A morfologia das amostras e o tamanho das partículas foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEGSEM, marca JEOL modelo JSM 6701 F) e por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, marca JEOL, modelo JEM2100 LaB6) operando a 200 kV.

Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi empregada para analisar a composição química da superfície dos materiais catalisadores. A análise foi realizada usando um instrumento Phi 5000 VersaProbe II (ULVAC-PHI Inc., EUA). A fonte de raios X foi radiação monocromática $\text{Al K}\alpha$ (1,486 keV) com configurações de operação de 50 W de potência, 15 kV de tensão de aceleração e um tamanho de ponto (*spot size*) de 200 μm . Espectros de varredura foram adquiridos usando uma energia de passagem de 187,5 eV, um

tamanho de passo de 0,8 eV e um tempo de permanência de 100 ms por passo. Espectros detalhados de alta resolução foram obtidos usando uma energia de passagem de 23,5 eV, um tamanho de passo de 0,1 eV e um tempo de permanência de 100 ms por passo. A energia de ligação foi referenciada ao pico C 1s em 284,8 eV.

Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ foram medidas com um analisador Micromeritics ASAP 2020 a 77 K. As amostras foram previamente desgaseificadas a 80 °C sob vácuo até uma pressão de desgaseificação <10 μmmHg. O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi usado para calcular a área superficial específica (SSA).

O potencial zeta foi medido à temperatura ambiente usando um analisador Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Reino Unido), em pH natural.

Os espectros de refletância difusa (DRS) (Shimadzu UV-2600) foram usados para calcular as bandas proibidas usando a técnica de Tauc no espectro ultravioleta-visível.

3.3 Metodologia dos testes de fotorredução de CO₂

Os testes de fotorredução foram realizados conforme descrito no item 0 do capítulo 2 deste trabalho (página 34). Para excluir o efeito da MEA ao ser aplicada isoladamente, uma reação em mesmas condições foi conduzida em um reator contendo uma solução aquosa de MEA 67 mmol L⁻¹, mesma concentração usada durante a síntese das amostras S-MEA. Nesta reação não houve a presença de catalisadores.

A seletividade dos produtos formados foi calculada pela seguinte equação:

$$\%CH_4 = \frac{n_e-CH_4}{n_e-CH_4 + n_e-CO + n_e-C_2H_4 + n_e-C_2H_6}$$

onde n_e-CH_4 , n_e-CO , $n_e-C_2H_4$ e $n_e-C_2H_6$ representam o número de elétrons envolvidos na formação de cada molécula de CH₄, CO, C₂H₂, e C₂H₆ por grama de catalisador por micromols de CO₂. (NOGUEIRA et al., 2020b)

3.4 Resultados das sínteses e caracterizações

Nos trabalhos publicados por Nogueira e colaboradores, hidróxido de sódio (NaOH) foi utilizado para a síntese de óxido de cobre (CuO), resultando em um bom adsorvente para Cr(VI) e fotocatalisador com moderada efetividade na redução e CO₂. (NOGUEIRA et al., 2016, 2020a) A síntese por precipitação relatada no trabalho de Nogueira foi conduzida modificando

a composição das bases, visando estudar a influência desta alteração na fotoatividade do catalisador e funcionalizar a superfície dos mesmos com grupos nitrogenados. As bases avaliadas foram NaOH, hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de amônia (NH₄OH) e monoetanolamina (MEA).

Inicialmente, a concentração das bases foi mantida em 67 mmol L⁻¹, conforme descrito no trabalho de Nogueira et al. (NOGUEIRA et al., 2016). Na Figura 17(a), é possível observar os difratogramas de raios x dos respectivos materiais, com picos de difração indexados ao padrão de referência do CuO monoclinico, segundo o *Joint Committee on Powder Diffraction Standard* (JCPDS), cartão nº 48-1548. (CHEN et al., 2012; FENG et al., 2019; PENG et al., 2020)

Diferentemente dos materiais obtidos por síntese solvotérmica apresentados no capítulo 2 deste trabalho, catalisadores sintetizados por precipitação não apresentaram alteração em sua estrutura cristalina, mesmo com a adição de MEA. Isso provavelmente se deve à temperatura atingida durante a síntese e ao tempo de aquecimento. Sendo então o aquecimento brando de 90 °C, mantido por 3 minutos após a adição da solução alcalina, insuficiente para promover a degradação da MEA nos componentes capazes de reduzir o CuO para Cu₂O e Cu⁰, observados no trabalho de Badillo et al. (BADILLO-ÁVILA et al., 2018a)

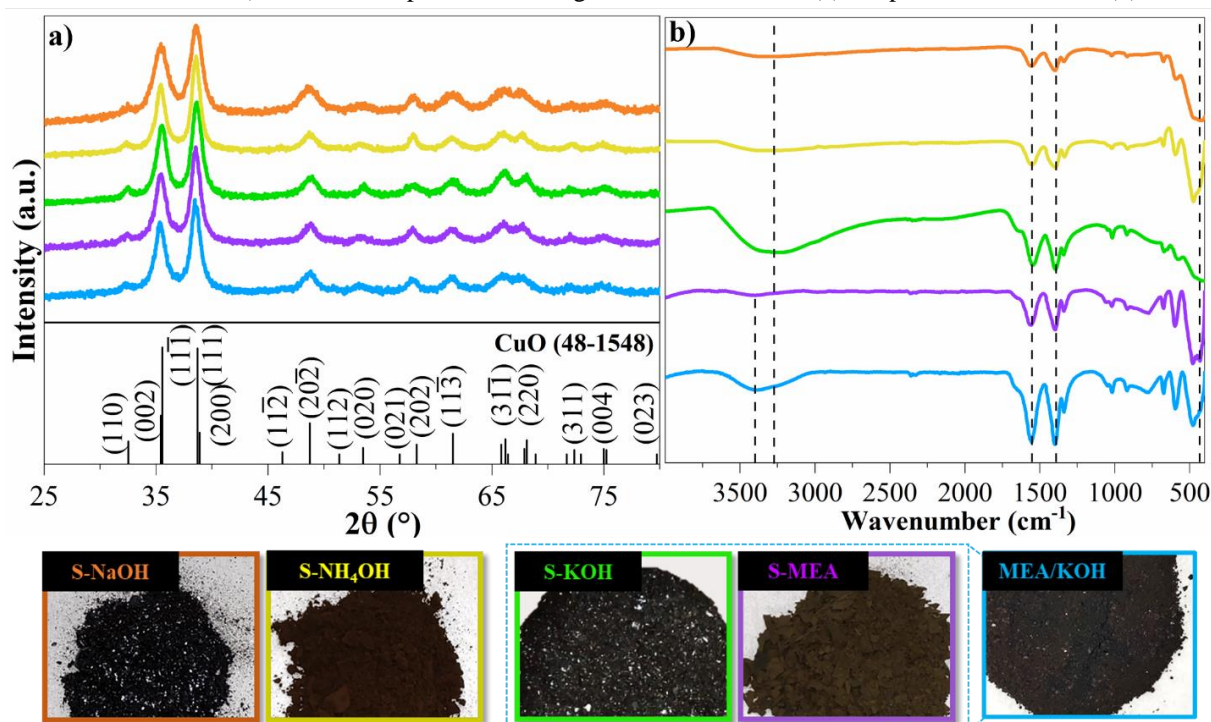
Embora exibam padrões de difração idênticos, registros fotográficos dos materiais apresentados na Figura 17 mostram diferentes tonalidades de catalisador. A coloração dos materiais foi modificada dependendo da solução alcalina empregada. As amostras S-KOH e S-NaOH apresentaram uma cor escura e refletiva, enquanto as amostras S-NH₄OH e S-MEA mostraram uma cor marrom fosca. Essa divergência na coloração pode ser atribuída a diferenças no tamanho e na morfologia dos aglomerados de partículas, que são induzidas pelo uso de bases fortes ou fracas.

O KOH e o NaOH, classificados como bases fortes, possuem elevadas constantes de dissociação, resultando em altas concentrações de íons hidróxido (OH⁻) no meio reacional. Consequentemente, a alta dissociação de íons durante a síntese por precipitação química resulta em processos de nucleação e crescimento de partículas mais rápidos. Em contraste, o NH₄OH e o MEA, classificados como bases fracas, apresentam constantes de dissociação significativamente menores, levando a concentrações reduzidas de íons hidróxido e, portanto, a uma cinética de formação de partículas mais lenta. (SCHOLZ; KAHLERT, 2019)

A amostra MEA/KOH, sintetizada utilizando uma mistura de bases fortes e fracas, exibiu características ópticas intermediárias entre aquelas observadas com o emprego de bases

fortes ou fracas isoladamente, sugerindo uma influência combinada na cinética de formação de partículas.

Figura 17. Registros fotográficos dos catalisadores S-KOH, S-NaOH, S-NH₄OH, S-MEA e MEA/KOH (67 mmol L⁻¹), com seus respectivos difratogramas de raios X em (a) e espectros de FTIR em (b).



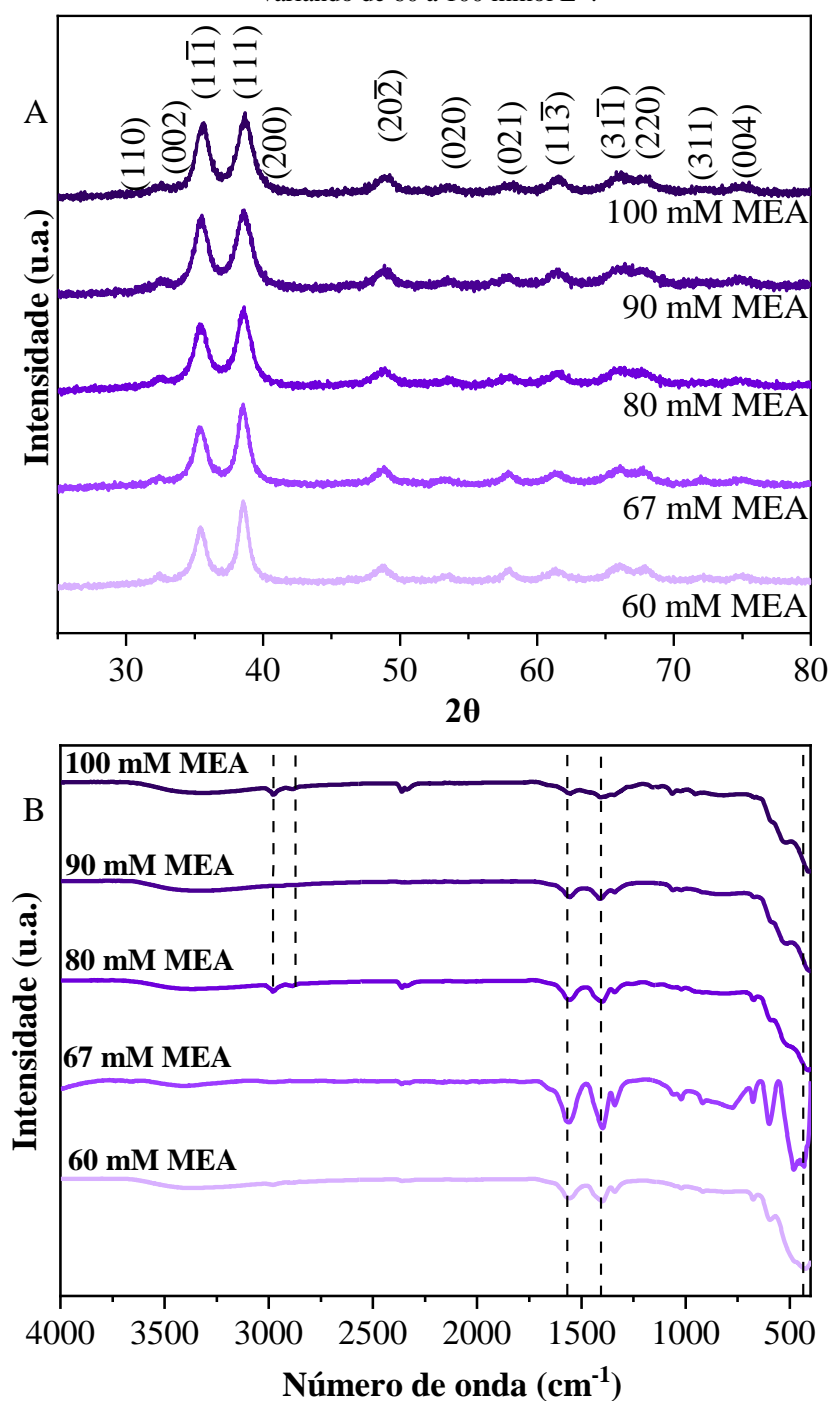
Fonte: (DE ALMEIDA et al., 2024)

As amostras também foram caracterizadas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para verificar a presença de bandas associadas aos grupos funcionais nas sínteses com NH₄OH ou MEA, os espectros são apresentados na Figura 17(b). De fato, bandas características de vibrações de estiramento N-H originárias de grupos funcionais MEA são observadas em 3415 cm⁻¹ apenas nas amostras S-MEA e MEA/KOH. (DASTNESHAN et al., 2023; MJALLI et al., 2017) Bandas relacionadas aos estiramentos assimétrico e simétrico do C=O nos números de onda de 1561 e 1391 cm⁻¹ estão presentes em todas as amostras, estas bandas são provenientes de resíduos de acetato presentes na superfície do catalisador. (BADILLO-ÁVILA et al., 2018b) Bandas associadas a ligação Cu-O também podem ser notadas entre os números de onda de 400 a 600 cm⁻¹, corroborando com os difratogramas apresentados acima. (BADILLO-ÁVILA et al., 2018a, p. 2; EINBU et al., 2012; KI; CHOI, 2007)

As caracterizações por DRX e FTIR das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de MEA são apresentadas na Figura 18. Através dos difratogramas na Figura

18A, é possível inferir que o aumento da concentração de MEA não afetou o estado de oxidação do material final. Já nos espectros de FTIR na Figura 18B é possível notar a presença de bandas adicionais na região de 2979 e 2876 cm^{-1} atribuídas às ligações N-H e -CH₂-, respectivamente, provenientes da MEA o que corrobora com a hipótese de funcionalização de superfície. (BADILLO-ÁVILA et al., 2018b)

Figura 18. Difratograma de raios X (A) e espectros de FTIR (B) das amostras com concentrações de MEA variando de 60 a 100 mmol L^{-1} .



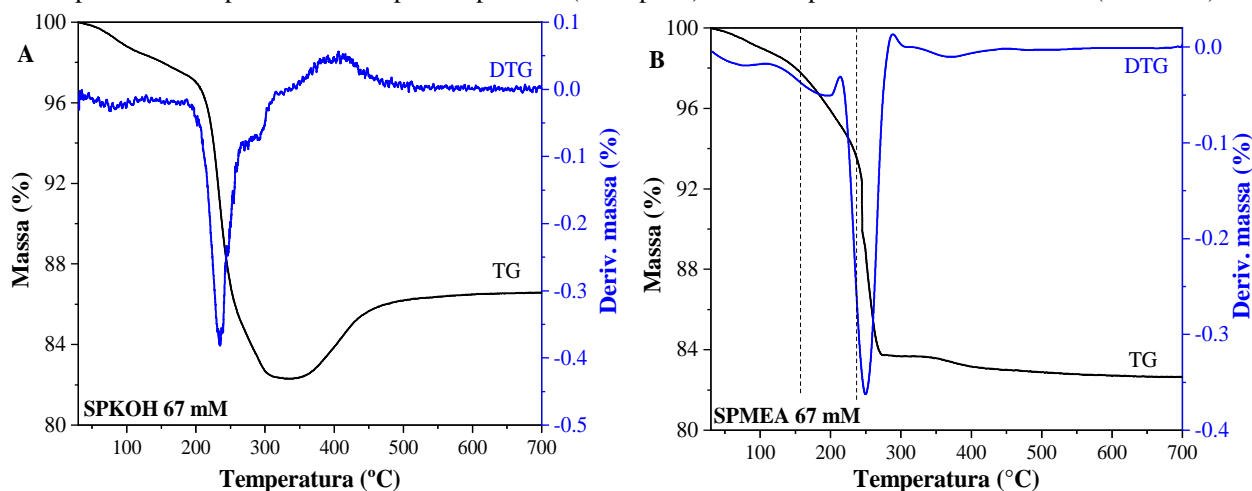
Fonte: Elaboração própria.

Para aprofundar a investigação das modificações superficiais potencialmente induzidas pela adição de MEA ao meio de síntese, análises termogravimétricas (TG) foram realizadas especificamente nas amostras S-MEA e S-KOH na concentração de 67 mmol L^{-1} . Os resultados dessas análises podem ser observados na Figura 19.

Através das curvas TG, é possível notar dois eventos térmicos em comum entre as amostras S-KOH e S-MEA, sendo a perda de massa mais expressiva por volta de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Na amostra S-KOH, apresentada na Figura 19 A, o primeiro evento térmico ocorre de 25 a $208 \text{ }^\circ\text{C}$, com $3,3\%$ de perda de massa. Este evento é atribuído à perda de água adsorvida no catalisador. Na sequência, o segundo evento térmico ocorre até $305 \text{ }^\circ\text{C}$, resultando em uma perda de massa de $14,4\%$, relacionada a decomposição de grupos acetato provenientes da síntese utilizando acetato de cobre. (NOGUEIRA et al., 2016)

Já na amostra S-MEA, Figura 19 B, além da perda de água observada abaixo de $235 \text{ }^\circ\text{C}$, um novo evento ocorre entre 160 e $235 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo associado a decomposição da MEA presente no catalisador. (DUAN et al., 2020; SATILMIS; BUDD, 2017) O evento entre 235 e $277 \text{ }^\circ\text{C}$ é relacionado a decomposição dos grupos acetato, correspondendo a uma perda de $10,3\%$ da massa da amostra. Os resultados obtidos foram condizentes com outras medidas de TG de amostras de CuO sintetizadas por precipitação encontradas na literatura. (NOGUEIRA et al., 2016; WEITZ et al., 2015)

Figura 19. Curvas TG-DTG referentes a amostra S-KOH em (a) e S-MEA em (b), onde TG representa o percentual de perda de massa por temperatura (linha preta) e DTG representa a derivada de TG (linha azul).

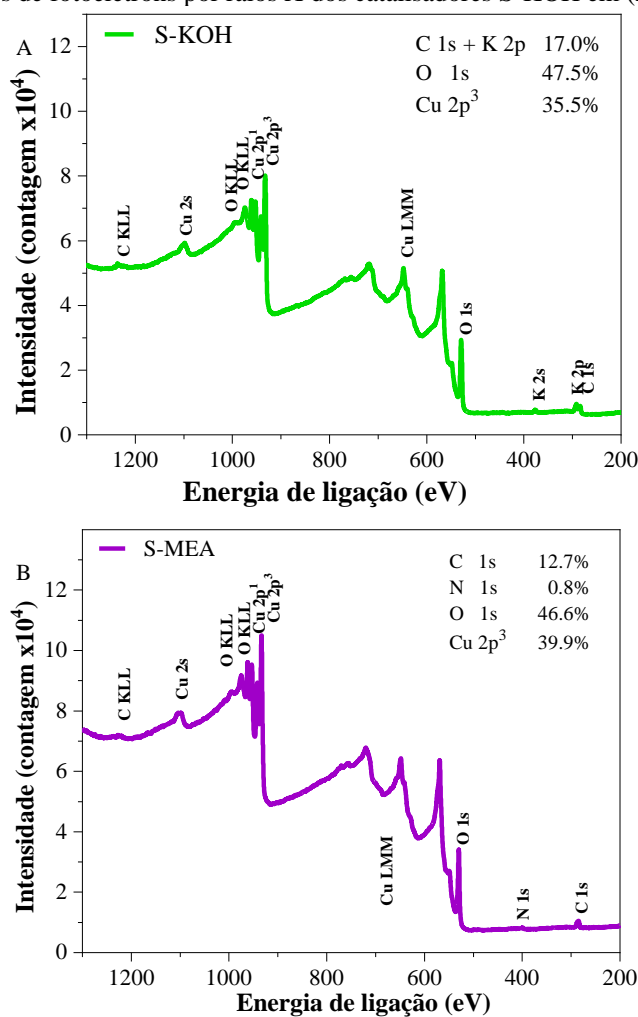


Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

Análises de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) foram realizadas para verificar a composição da superfície e o ambiente químico da amostra S-MEA em comparação com a S-KOH. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20 e Figura 21. A porcentagem atômica total foi calculada e exibida em cada espectro, sendo que a elevada porcentagem de C é atribuída ao procedimento de calibração do equipamento.

No espectro de varredura da amostra S-KOH (Figura 20A), observam-se picos característicos do CuO em ~ 930 eV, atribuído a Cu $2p^3$; picos atribuídos a O 1s são observados em ~ 525 eV. Estes picos estão de acordo com a literatura para materiais de composição CuO. (VASQUEZ, 1998) Já no espectro de varredura da amostra S-MEA (Figura 20B), além dos picos característicos de CuO, um pico de N é observado, atribuído à presença das moléculas de MEA.

Figura 20. Espectros de fotoelétrons por raios X dos catalisadores S-KOH em (A) e S-MEA em (B).



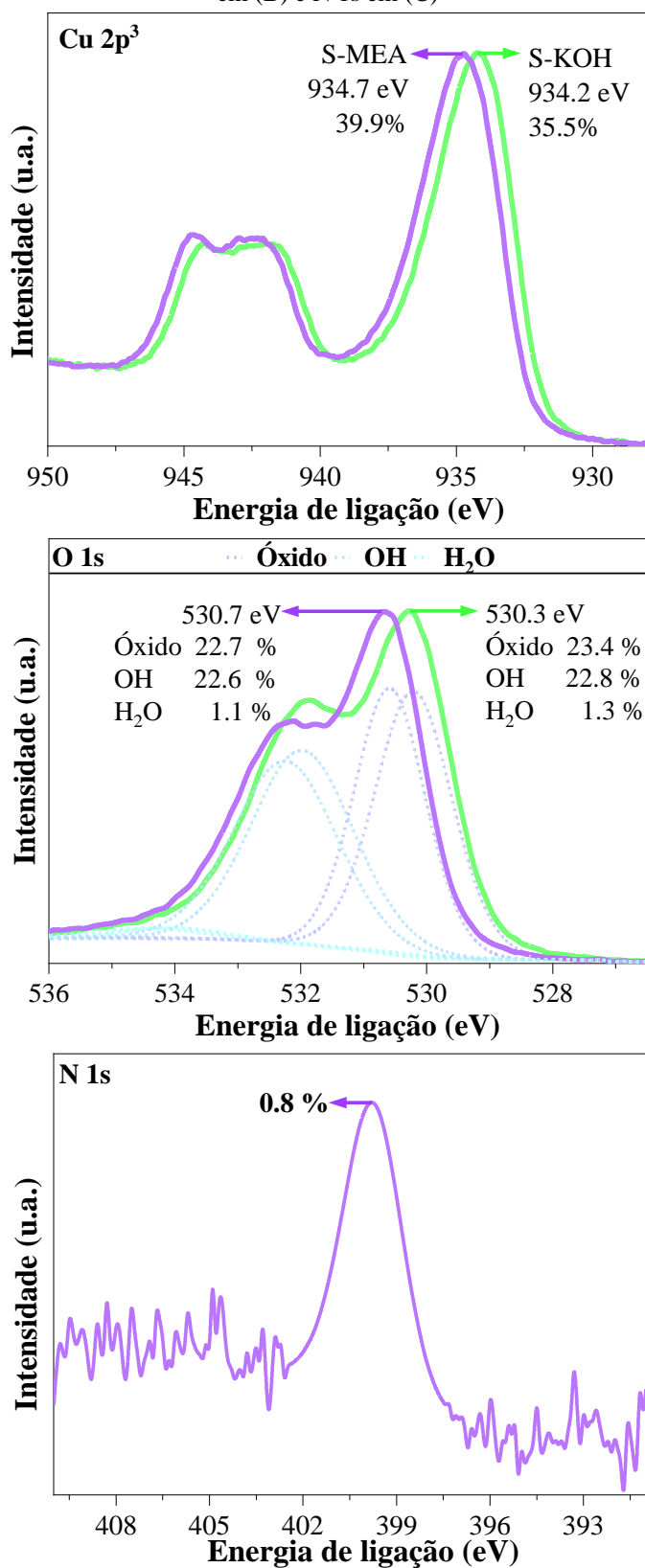
Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

A Figura 21 apresenta os espectros XPS de alta resolução nas amostras S-MEA e S-KOH nas regiões de interesse, Cu 2p³, O 1s e N1s. Os espectros de alta resolução de Cu 2p³ (Figura 21A) e O 1s (Figura 21B) elucidam o estado químico desses elementos.

O pico Cu 2p³ aparece em 934,2 eV para o catalisador S-KOH, representando 35,5% da composição atômica, e em 934,7 eV para o S-MEA, representando 39,9% da composição atômica. Nos espectros de alta resolução de O 1s, três picos principais são atribuídos à presença de óxido, hidróxido e água. Comparando as amostras sintetizadas, é possível notar que o catalisador S-KOH apresentou porcentagens mais elevadas de OH e H₂O devido à sua natureza de base forte. O espectro de energia para N 1s, na Figura 21C, exibe um pico em 399,8 eV atribuído à ligação C-N, confirmando a integração efetiva de nitrogênio na superfície do catalisador. (CHANG et al., 2022; ZHANG et al., 2022)

O deslocamento para energias de ligação mais altas na amostra S-MEA em comparação com S-KOH evidencia diferenças no ambiente químico, o que é atribuído às interações do CuO à funcionalização de MEA. Os espectros de energia de Cu 2p³ e O 1s corroboram os dados de XRD, confirmando a composição do catalisador de CuO. (UBONG JEROME ETIM; RAPHAEL SEMIAT; ZIYI ZHONG, 2021)

Figura 21. Espectros XPS de alta resolução das amostras S-KOH e S-MEA na região do Cu 2p³ em (A), O 1s em (B) e N 1s em (C)



Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

Medidas de potencial Zeta apresentadas na Tabela 1, fornecem informações sobre a carga eletrostática na superfície das amostras preparadas. Interessantemente, as amostras contendo compostos de amina exibiram um deslocamento positivo no potencial Zeta em comparação com aquelas sem grupos amina. Essa observação também apoia a hipótese de funcionalização da superfície. Além disso, a presença desses grupos carregados pode influenciar significativamente a interação do material com seu ambiente, potencialmente impactando sua atividade catalítica e seletividade.

Amostra	Potencial Zeta (mV)	Tamanho de cristalito (nm)	SSA (m ² /g)
MEA/KOH	35.7	6.0	52.7
S-MEA	43.4	7.0	61.7
S-KOH	26.4	5.2	28.6
S-NH ₄ OH	43.4	6.0	77.0
S-NaOH	29.8	4.5	55.3

Tabela 1 Potencial Zeta, tamanho de cristalito, e Área Superficial Específica (SSA) de amostras sintetizadas com diferentes agentes alcalinos.

Fonte: (DE ALMEIDA et al., 2024).

As medidas de DRX foram utilizadas para calcular o tamanho dos cristalitos das amostras pela equação de Scherrer, conforme descrito a seguir (DE ALMEIDA et al., 2020):

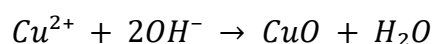
$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde K é a constante de Scherrer (0,9), λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X (1,5406 Å), β é a largura total na metade do máximo do pico de difração em 2θ , e θ é o ângulo de Bragg em radianos. Os tamanhos dos cristalitos correspondentes ao plano (20-2) estão resumidos na Tabela 1.

O tamanho dos cristalitos varia consideravelmente entre as amostras, sendo influenciado pela base utilizada durante a síntese. Observa-se que a amostra S-MEA possui os maiores cristalitos, com 7,0 nm, enquanto a S-NaOH apresenta os menores, com 4,5 nm. Em geral, as amostras sintetizadas com bases fortes (KOH e NaOH) tendem a apresentar cristalitos menores em comparação às aquelas preparadas com bases fracas, como MEA e NH₄OH. A amostra

MEA/KOH, obtida com uma mistura de bases forte e fraca, exibe um tamanho de cristalito intermediário de 6,0 nm, indicando um efeito combinado na formação dos cristalitos.

Essa variação é atribuída às diferentes cinéticas de reação que ocorrem nos ambientes químicos das distintas bases estudadas. A natureza da base desempenha um papel crucial no controle da concentração de íons hidróxido (OH^-), que são reagentes essenciais para a formação de CuO. O crescimento dos cristais de CuO ocorre através da seguinte reação simplificada: (SHAHMIRI et al., 2013; ZHANG et al., 2014):



Como observado acima, a concentração de íons OH^- exerce um papel fundamental na cinética da reação de formação de cristalitos. Uma maior concentração de OH^- , característica de bases fortes, acelera a reação e favorece a nucleação rápida, ou seja, a formação de um grande número de núcleos cristalinos. No entanto, esse rápido consumo de reagentes pode limitar o crescimento subsequente desses núcleos, resultando em cristalitos de menor tamanho. Por outro lado, uma menor concentração de OH^- , proporcionada por bases fracas, desacelera a reação e permite um processo de crescimento mais controlado. Nesse cenário, os núcleos formados têm mais tempo para crescer antes que os reagentes se esgotem, o que pode levar à formação de cristalitos maiores. (SCHOLZ; KAHLERT, 2019)

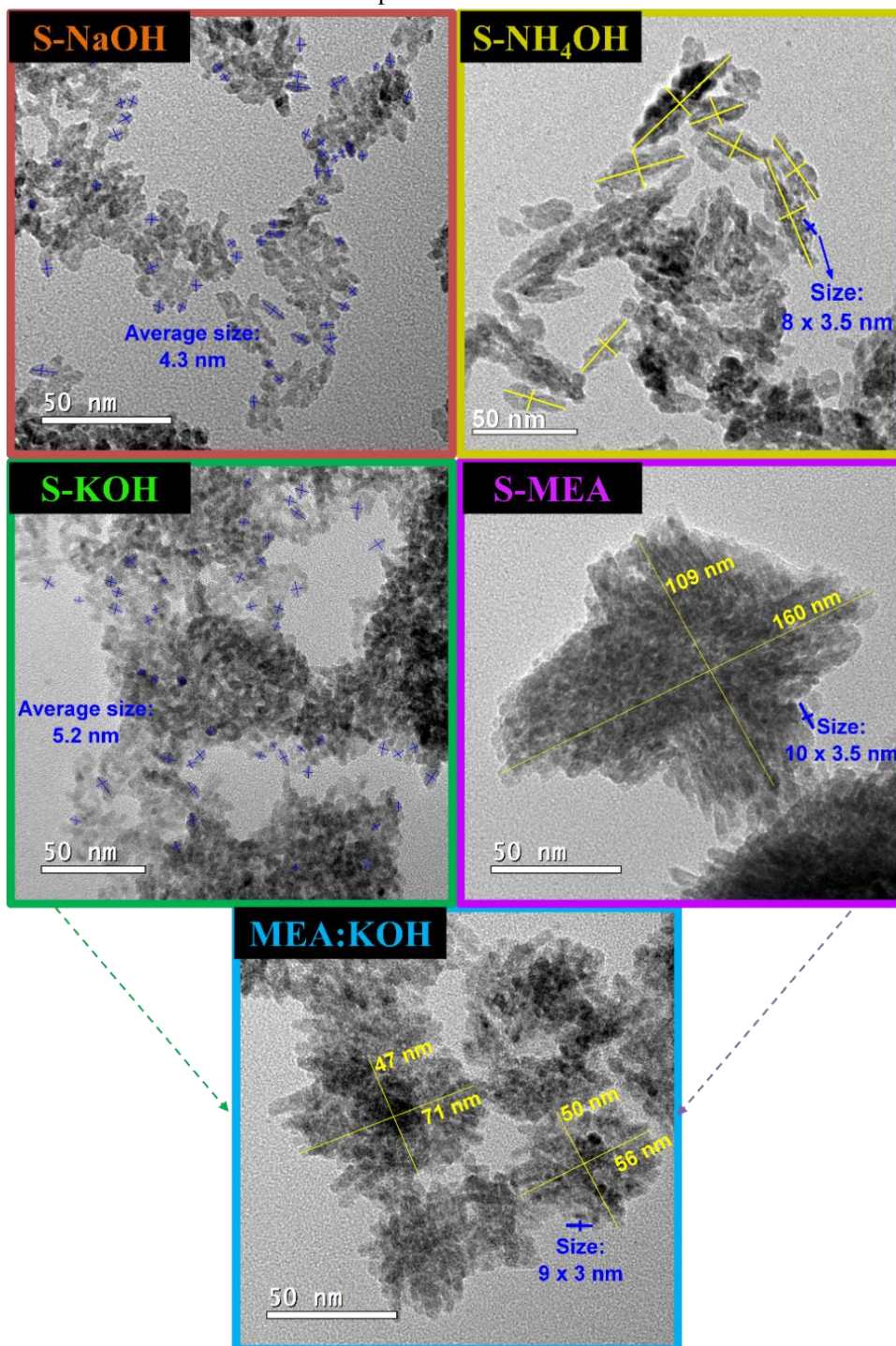
Em suma, a força da base utilizada na síntese influencia diretamente a concentração de íons OH^- no meio reacional, o que, por sua vez, afeta a cinética de nucleação e crescimento dos cristalitos, determinando o tamanho final dos mesmos. Para confirmar os tamanhos de cristalito calculados e entender melhor a influência da base na morfologia das amostras, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) foram obtidas dos materiais.

Imagens de MET, observadas na Figura 22, revela características morfológicas distintas entre as amostras. As amostras sintetizadas com as soluções alcalinas de KOH e NaOH, que favorecem reações rápidas, exibem partículas esféricas de menor tamanho, com médias de 5,2 nm e 4,3 nm, respectivamente. Estes valores estão em concordância com os tamanhos de cristalito calculados, apresentados na Tabela 1.

Em contrapartida, as reações conduzidas com bases fracas, incluindo a mistura MEA/KOH, caracterizadas por cinéticas mais lentas, resultaram na formação de partículas mais alongadas e ordenadas, que se aglomeraram em estruturas maiores. A amostra S-MEA, por

exemplo, apresentou partículas aglomeradas de $160 \text{ nm} \times 109 \text{ nm}$, compostas por partículas menores de aproximadamente $10 \text{ nm} \times 3,5 \text{ nm}$. Já a amostra S-NH₄OH exibiu aglomerados de cerca de $39,5 \text{ nm} \times 14,1 \text{ nm}$, formados por partículas menores de cerca de $8 \text{ nm} \times 3,5 \text{ nm}$. A amostra MEA/KOH, por sua vez, apresentou aglomerados de $63,3 \text{ nm} \times 48,7 \text{ nm}$, compostos por partículas menores de cerca de $9 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$.

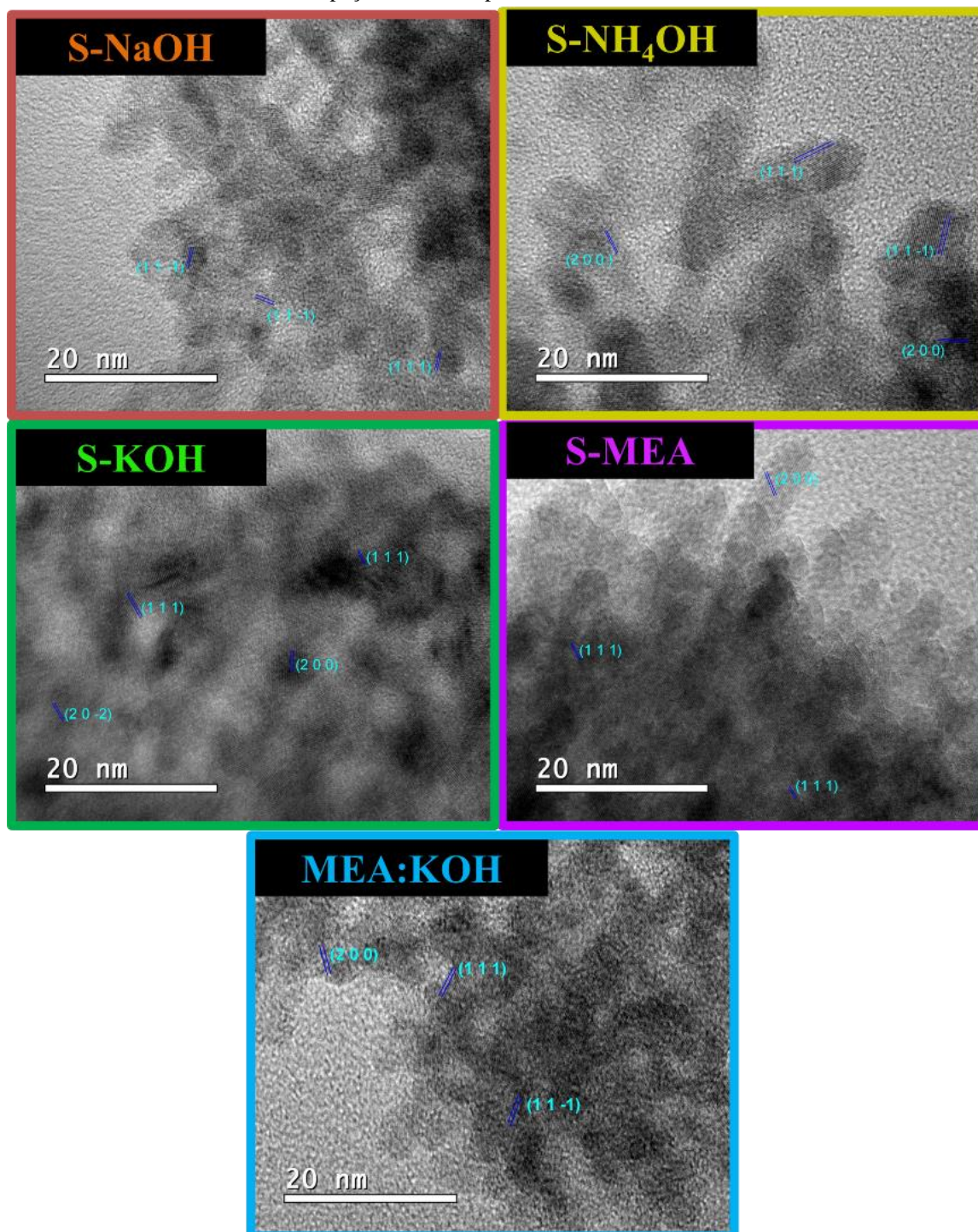
Figura 22. Imagens de TEM das amostras S-NaOH e S-KOH com a indicação dos tamanhos médios das partículas, e amostras NH₄OH, S-MEA e MEA/KOH mostrando tamanhos de partículas representativos e as dimensões das partículas maiores coalescidas.



Fonte: (DE ALMEIDA et al., 2024)

Imagens de HRTEM na Figura 23 revelam espaçamentos interplanares que correspondem aos planos cristalinos do CuO, confirmando mais uma vez a natureza do material sintetizado.

Figura 23 Imagens de HRTEM das amostras S-NaOH, S-NH₄OH, S-KOH, S-MEA e MEA/KOH com os espaçamentos interplanares do CuO indicados.

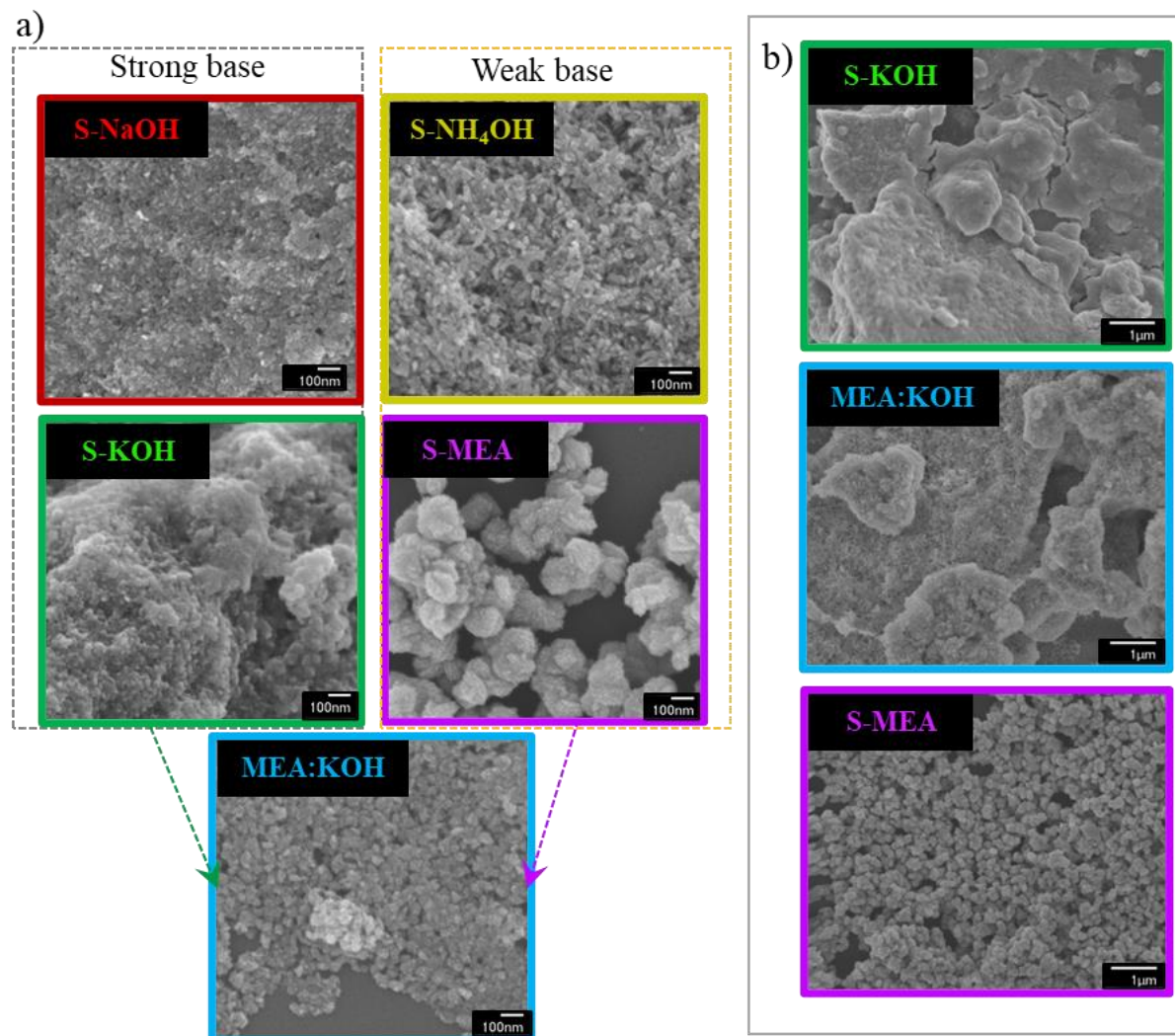


Fonte: (DE ALMEIDA et al., 2024)

As imagens de MEV na Figura 24 revelam diferenças marcantes na morfologia, tamanho das partículas e dispersão entre as amostras estudadas. Essas divergências provavelmente surgiram devido às propriedades contrastantes dos reagentes, como KOH e NaOH (bases fortes) e NH₄OH e MEA (bases fracas), durante a formação das partículas. A literatura relata que nanopartículas de CuO preparadas por precipitação química tendem a se aglomerar. (ZHANG et al., 2014) Embora formação de aglomerados seja observada em todas as amostras, àquelas preparadas com soluções alcalinas fortes formam blocos de material irregulares, enquanto as amostras S-MEA, S-NH₄OH e MEA/KOH apresentam aglomerações que formam partículas bem definidas, consistentes com as observadas nas imagens de TEM.

Os catalisadores S-NaOH e S-KOH exibem uma morfologia irregular e porosa, composta por uma aglomeração de partículas menores, conforme observado nas imagens de TEM. Em contraste, os catalisadores S-NH₄OH e S-MEA apresentam uma morfologia mais bem definida, composta por aglomerados de partículas uniformes e dispersos. A imagem da amostra S-NH₄OH revela aglomerações com tamanho médio de 29,8 nm, enquanto a amostra S-MEA mostra nanopartículas ovais uniformes com tamanho médio de aproximadamente 163 nm de comprimento e 103 nm de largura. O tamanho dessas partículas corrobora com as aglomerações observadas nas imagens de TEM. As características de dispersão e distribuição uniforme podem aumentar a área de superfície e o transporte de massa, potencialmente levando a uma maior atividade e eficiência catalítica (KARPINSKI; WEY, 2002). Algumas aglomerações de partículas também podem ser observadas no catalisador MEA/KOH. Apesar das semelhanças morfológicas entre as partículas de MEA/KOH e S-MEA em maior ampliação (50 kx), a estrutura de MEA/KOH se assemelha mais à de S-KOH quando visualizada com ampliação de 10 kx, como observado na Figura 24b.

Figura 24 Imagens de MEV dos catalisadores S-NH₄OH, S-NaOH, S-KOH, S-MEA e MEA/KOH em ampliação de 50 kx (a) e comparação dos catalisadores S-KOH, S-MEA e MEA/KOH em menor ampliação de 10 kx.



Fonte: (DE ALMEIDA et al., 2024)

A área superficial específica (SSA) dos catalisadores, determinada pelo método BET Tabela 1 corrobora as observações morfológicas da Figura 24. Conforme esperado, os catalisadores sintetizados com bases fortes apresentaram menor área superficial específica. A amostra S-KOH, que exibe a morfologia mais irregular e aglomerada, possui a menor área superficial, com $28,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Em contrapartida, o catalisador S-NH₄OH, caracterizado por partículas aglomeradas menores e com estrutura mais definida, apresenta a maior área superficial, com $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Entre os materiais estudados, S-MEA exibe uma área superficial relativamente alta de $61,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto a amostra MEA/KOH apresenta um valor intermediário entre os de MEA e KOH.

3.5 Aplicação na fotorredução de CO₂

O desempenho na fotorredução de CO₂ exibiu perfis semelhantes para todas as amostras, com a detecção de monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), etileno (C₂H₄), etano (C₂H₆) e hidrogênio (H₂) na fase gasosa. A quantificação dos subprodutos por cromatografia gasosa, (Figura 25A), revelou um impacto significativo da escolha do agente alcalino durante a síntese do catalisador sobre a fotoatividade.

Os catalisadores S-MEA e S-KOH demonstraram desempenho superior, com taxas de produção de metano de 217 e 173 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente, e de etano de 48 e 93 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. As amostras S-NH₄OH e S-NaOH apresentaram atividade moderada, com taxas de produção de metano em torno de 70 $\mu\text{mol g}^{-1}$ e de etano de 14 e 22 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente.

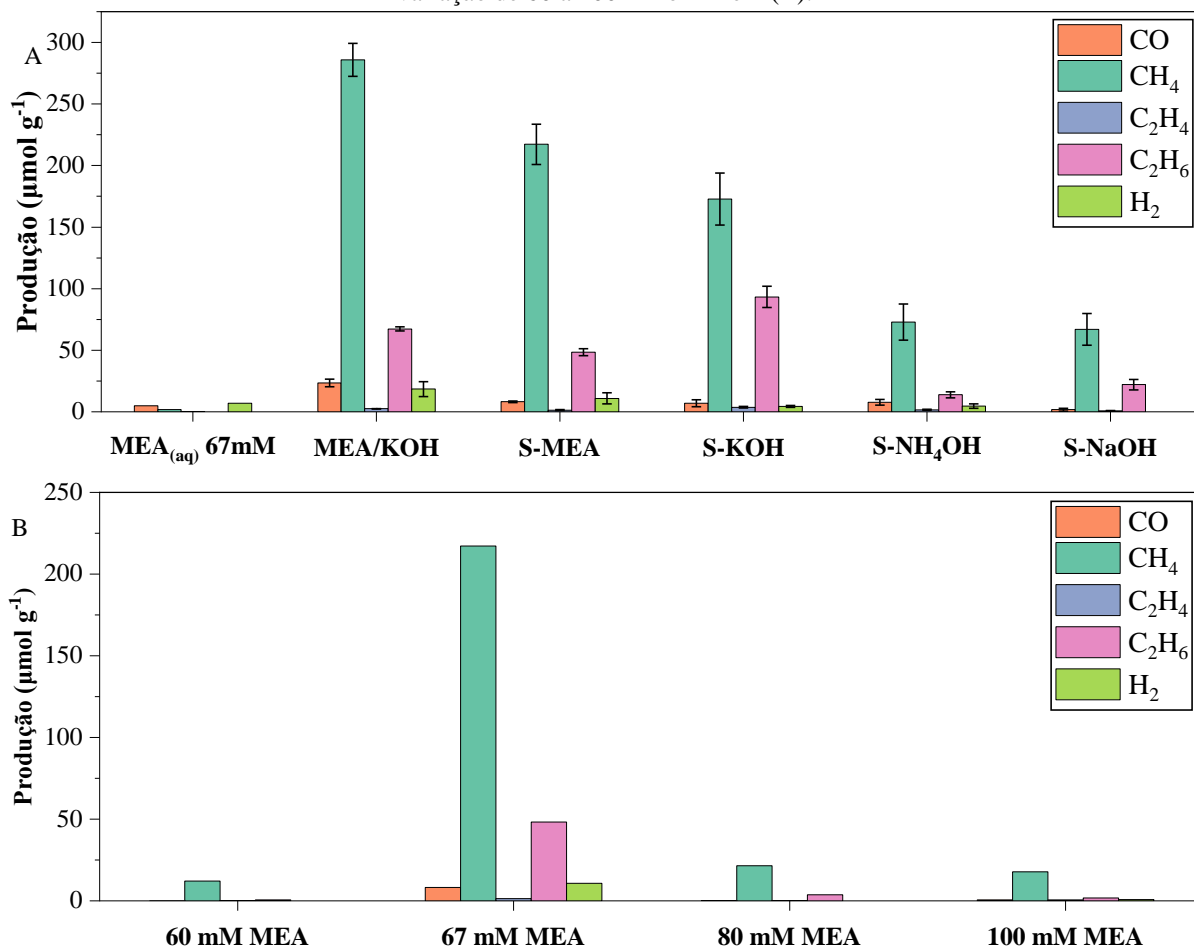
Apesar da maior área superficial da amostra S-NH₄OH, a S-MEA apresentou maior produção, o que pode ser atribuído à funcionalização da superfície com MEA, evidenciada pelas análises anteriores. A ausência de produções significativas na fase gasosa em experimentos com MEA (aq) (67 mmol L⁻¹), sem CuO, confirma o papel crucial da funcionalização na fotorredução de CO₂. A otimização da concentração de MEA durante a síntese Figura 25B revelou que 67 mmol L⁻¹ é a condição ideal para maximizar as taxas de produção.

O catalisador MEA/KOH, que foi sintetizado utilizando uma mistura equimolar de MEA e KOH (33,5 mmol L⁻¹ cada), foi sintetizado para explorar o potencial sinérgico das modificações com MEA e KOH. A avaliação da atividade fotocatalítica desse catalisador de base dupla Figura 25 demonstrou um desempenho superior a todos os outros materiais estudados, com os maiores rendimentos de produtos na fase gasosa. A produção de metano atingiu 286 $\mu\text{mol g}^{-1}$, superando as modificações individuais de S-MEA e S-KOH em 30% e 63%, respectivamente. A produção de etano, por sua vez, atingiu 67 $\mu\text{mol g}^{-1}$, um valor intermediário entre os observados com as sínteses de base única S-MEA e S-KOH.

Esses resultados indicam um efeito sinérgico entre MEA e KOH no catalisador MEA/KOH, maximizando a atividade fotocatalítica do CuO na redução de CO₂. A presença combinada de MEA e KOH durante a síntese influencia a nucleação e o crescimento das partículas de CuO, resultando em um tamanho e morfologia que otimizam a área superficial disponível para adsorção e ativação fotoexcitada do CO₂. Adicionalmente, a funcionalização da superfície com grupos amina provenientes do MEA facilita a captura e ativação do CO₂ através

de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, contribuindo para o aumento das taxas de conversão.

Figura 25 Taxas de produção após 5 horas de testes de fotorredução de CO₂ com catalisadores sintetizados usando diferentes composições de base em (A), onde MEA (aq) representa o teste de fotorredução catalítica realizado pela adição de 67 mmol L⁻¹ de MEA ao reator sem um catalisador; e concentrações de MEA com variação de 60 a 100 mmol L⁻¹ em (B).



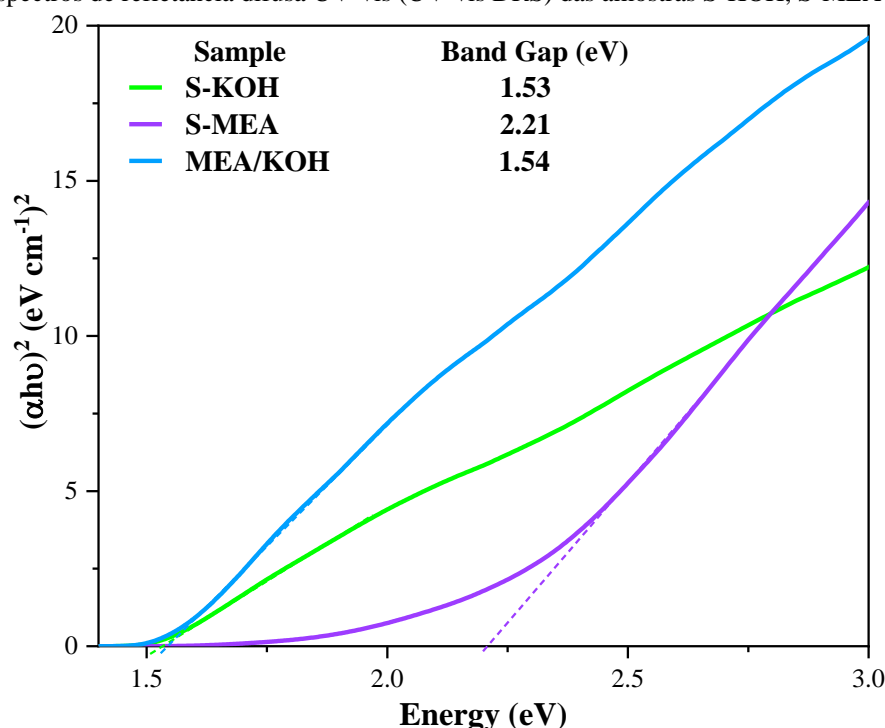
Fonte: (DE ALMEIDA et al., 2024)

Para obter uma compreensão mais aprofundada dessa sinergia, a espectroscopia de refletância difusa UV-vis (UV-vis DRS) foi empregada para elucidar a estrutura energética de banda das amostras S-KOH, S-MEA e MEA/KOH. As energias de banda proibida foram calculadas usando o método de Tauc. (ZHANG et al., 2024)

O gráfico apresentado na Figura 26 mostra semelhança nas bandas proibidas (*band gaps*) das amostras S-KOH e MEA/KOH, 1,53 eV e 1,54 eV, respectivamente, enquanto a amostra S-MEA exibiu uma banda proibida maior de 2,21 eV. Esses valores estão de acordo com os relatados na literatura para CuO. (RUZGAR; ACAR, 2022) Esses dados sugerem que

a atividade aprimorada da amostra S-MEA é atribuída principalmente à funcionalização da superfície, e não à redução da banda proibida, já que sua banda proibida é significativamente maior. Além disso, as bandas proibidas comparáveis de S-KOH e MEA/KOH indicam que o agente alcalino KOH influenciou as propriedades de absorção de luz da amostra MEA/KOH, reduzindo efetivamente sua banda proibida.

Figura 26 Espectros de refletância difusa UV-vis (UV-vis DRS) das amostras S-KOH, S-MEA e MEA/KOH



Fonte: (DE ALMEIDA et al., 2024)

A Figura 27 apresenta a seletividade dos produtos gerados e o número de elétrons envolvidos nestas reações durante as 5 horas de experimento.

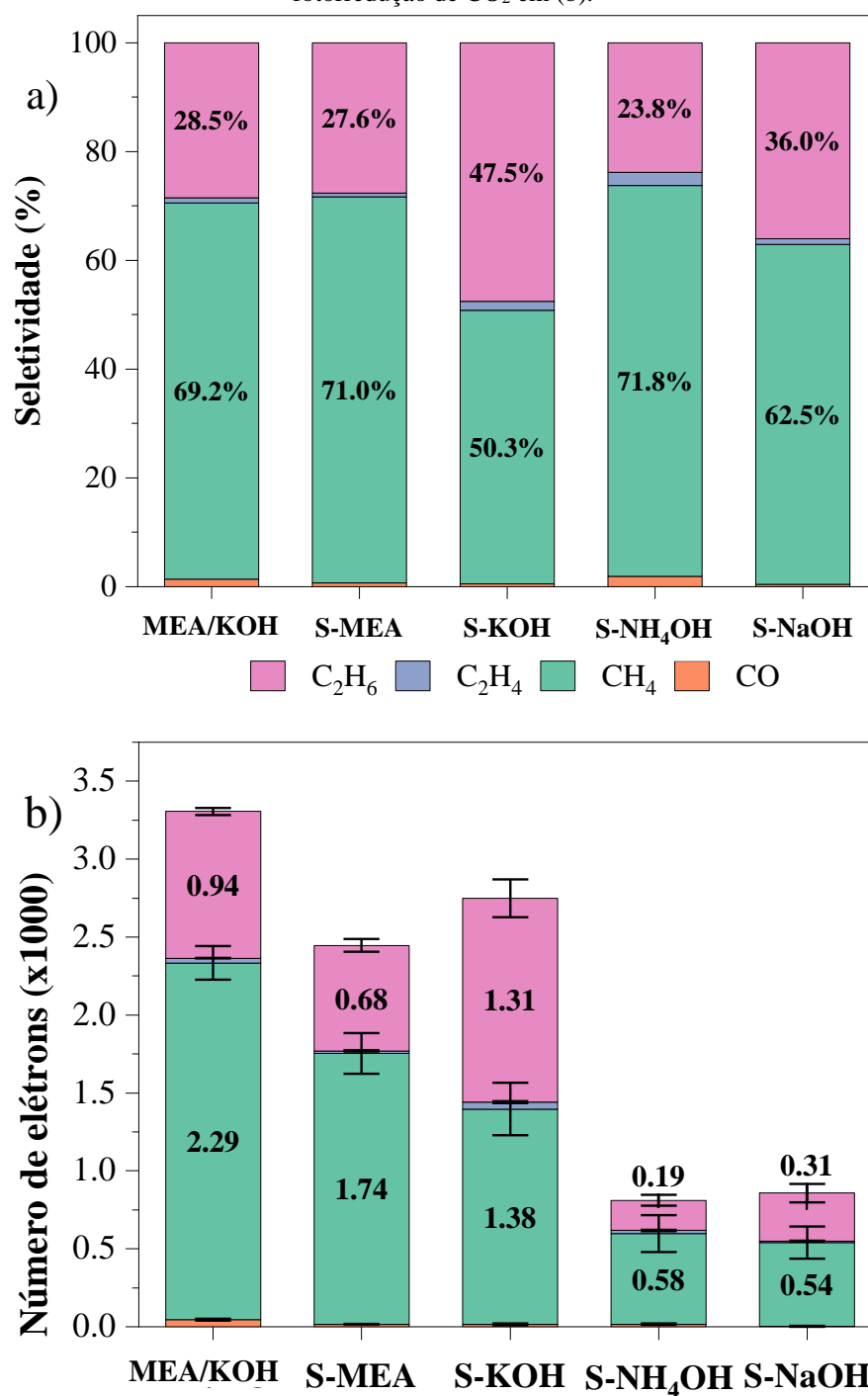
Conforme apresentado na Figura 27(a), as amostras S-MEA, S-NH₄OH e MEA/KOH demonstraram seletividades similares, com aproximadamente 70% de formação de metano e 27% de etano. Curiosamente, as amostras preparadas sem a incorporação de amina apresentaram um deslocamento na seletividade em direção à produção de etano. A amostra S-KOH, por exemplo, exibiu 47,5% de geração de etano, juntamente com 50,3% de formação de metano.

Além da seletividade, a análise do número de elétrons envolvidos nas reações na Figura 27(b) oferece uma perspectiva de grande importância sobre o desempenho dos catalisadores, proporcionando uma compreensão mais profunda da eficiência da conversão de CO₂. O gráfico revela que as amostras S-MEA, S-KOH e MEA/KOH se destacaram na fotorredução de CO₂,

atingindo valores de 2,4, 2,7 e 3,3 x 10³ elétrons, respectivamente. Embora a produção de etano seja promissora de um ponto de vista econômico, as amostras S-MEA e MEA/KOH demonstraram melhor seletividade, o que pode ser atribuído às características específicas de funcionalização da superfície.

As interações entre o CO₂ e o catalisador são determinantes na formação de produtos durante a fotorredução. Nossa hipótese é que os grupos funcionais derivados do MEA, embora facilitem a captura de CO₂ na superfície do catalisador, podem não ser suficientemente fortes para manter a molécula ligada até sua completa conversão em etano. Isso poderia resultar em um ciclo de reação mais rápido, favorecendo a formação de metano em maior concentração. A combinação de MEA e KOH durante a síntese parece ter proporcionado condições que influenciaram a velocidade de crescimento das partículas e a funcionalização da superfície, levando a um processo mais eficiente para a redução fotoquímica de CO₂.

Figura 27 Seletividade dos produtos fotogerados em (a) e número de elétrons transferidos em 5 horas de fotorredução de CO₂ em (b).



Fonte: (DE ALMEIDA et al., 2024)

3.6 Conclusão

Em suma, este estudo avaliou a influência de diferentes agentes alcalinos na síntese de fotocatalisadores de CuO por precipitação química. Observou-se que a força da base utilizada (KOH, NaOH, NH₄OH e MEA) influencia diretamente as características morfológicas dos catalisadores devido a diferentes velocidades de reação e dinâmicas de crescimento de partículas.

Os resultados indicaram que o fotocatalisador MEA/KOH exibiu desempenho superior em comparação aos demais, especialmente o S-MEA e o S-KOH, demonstrando maior seletividade e número de elétrons envolvidos na reação de redução de CO₂. Este desempenho otimizado foi atribuído ao efeito sinérgico da nucleação rápida de partículas, proporcionada pelo KOH, e à funcionalização da superfície com grupos nitrogenados, provenientes da MEA.

O estudo destaca a importância da modificação da superfície na otimização do desempenho fotocatalítico, particularmente na redução de CO₂. A funcionalização com grupos nitrogenados provenientes da MEA mostrou-se uma estratégia eficaz para aumentar a eficiência da conversão de CO₂ em produtos de maior valor agregado. Esses resultados abrem caminho para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes e de baixo custo, com potencial para aplicação em tecnologias sustentáveis de conversão de CO₂.

4 CAPÍTULO 4 – MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE DIFUSÃO GASOSA PARA APLICAÇÃO NA ELETRORREDUÇÃO DE CO₂

O capítulo 4 é o último capítulo deste trabalho, e se relaciona à montagem e caracterização de eletrodos de difusão gasosa (GDEs) com as amostras S-MEA, comparando-a com a amostra S-KOH e com nanopartículas de CuO obtidas comercialmente (c-CuO). Este estudo buscou entender melhor o papel da funcionalização por MEA nos processos de redução eletroquímica de CO₂. O capítulo apresenta a metodologia, resultados e discussões e conclusão referentes a esta última etapa. Os resultados deste capítulo foram publicados na revista *Nanoscale* com o identificador <https://doi.org/10.1039/D4NR01919A>

4.1 Metodologia de preparo dos eletrodos de difusão gasosa (GDEs)

Os catalisadores S-KOH e S-MEA, sintetizados em ambientes contendo 67 mmol L⁻¹ de base e o catalisador CuO obtido comercialmente (c-CuO), foram depositados em papel carbono hidrofóbico comercial para a formação dos GDEs. O método utilizado para realizar a deposição foi o *spray-coating*, que consiste em um sistema robótico que movimenta um pulverizador de vazão controlada de forma a cobrir uniformemente uma superfície de área específica (Figura 28). Durante o processo, o papel carbono é acoplado a um molde de aço, cuja abertura é de 17,46 cm², o molde é então colocado sobre uma chapa de aquecimento com temperatura de 80 °C para a remoção do solvente e as informações referentes a área de deposição, velocidade de movimento, número de camadas, intervalos entre camadas e vazão de liberação de material são programadas no software do equipamento. Ao final da deposição, o eletrodo é pesado para verificar a concentração de catalisador por centímetro quadrado de superfície. A massa de *carbon black* presente na mistura é desconsiderada durante o cálculo.

A formulação de suspensão adotada após diversos testes foi de 300 mg de catalisador, 30 mg de *carbon black*, 28,6 mL de água deionizada, 15,4 mL de álcool isopropílico e 0,34 mL do ionômero *Sustainion* (5%). Após o preparo, a suspensão é colocada no ultrassom por 60 minutos para homogeneização. A vazão utilizada para deposição foi de 0,1 mL min⁻¹, em pressão de 1 atm. A concentração de catalisador na superfície dos GDEs após a deposição variou entre 0.5 e 1.5 mg cm⁻². Após a deposição, os eletrodos foram cortados em pedaços de 4 cm² para serem acoplados à célula eletroquímica.

Figura 28. Registro fotográfico do equipamento de deposição por *spray-coating*.



Fonte: (“Products”, [s.d.]).

4.2 Equipamentos e medidas

As fases cristalinas foram caracterizadas por difração de raios X em um intervalo de ângulo 2θ de 30 a 70°, utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$.

Os produtos gasosos (CO e H_2) foram analisados em um cromatógrafo gasoso (PerkinElmer) acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD), enquanto os hidrocarbonetos (CH_4 , C_2H_4) foram identificados e quantificados por um cromatógrafo gasoso (Shimadzu) acoplado a um detector de ionização de chama (FID). Os produtos líquidos foram quantificados por ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN) (600 MHz, Ascend™ 600 Bruker) a 25 °C. Os dados foram processados utilizando o software MestReNova.

O anólito do teste de eletrorredução em célula MEA foi submetido à análise por HPLC, Shimadzu modelo LC-20A, equipado com uma coluna Supelcogel C610H (30 cm x 7,8 mm). Antes da injeção, a amostra foi diluída e neutralizada com uma solução de H_3PO_4 2 M. A análise foi realizada utilizando um detector ultravioleta ajustado para um comprimento de onda de 210 nm. O eluente consistia em uma solução aquosa de H_3PO_4 0,1%, com uma taxa de fluxo da bomba de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e a temperatura do forno da coluna mantida a 32 °C. O volume de injeção foi de 20 μL .

A análise de adsorção e dessorção de CO_2 por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier de Reflectância Difusa (DRIFTS) foi conduzida utilizando um

espectrômetro FTIR Nicolet iS50 equipado com um acessório "praying mantis" e uma célula Harrick. Antes da adsorção de CO₂, a amostra foi submetida a um fluxo de He de 20 mL min⁻¹ por 30 minutos a 25 °C. Em seguida, CO₂ foi purgado a uma taxa de fluxo de 20 mL min⁻¹ para o processo de adsorção. Posteriormente, o fluxo de He foi restabelecido por 10 minutos para observar a dessorção de CO₂. Os espectros foram coletados a cada minuto durante a adsorção e dessorção em uma resolução de 4 cm⁻¹ e calculados pela média de 32 varreduras. As amostras foram diluídas a 5% em massa em KBr. Para analisar os GDEs, o eletrodo foi dividido ao meio, e uma das partes foi submetida à redução eletroquímica de CO₂ em uma célula MEA a uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻². A camada de catalisador dos GDEs foi então raspada, diluída a 5% em massa em KBr e analisada por DRIFTS.

4.3 Metodologia dos testes de redução eletroquímica do CO₂

A avaliação dos catalisadores em sistemas eletroquímicos foi conduzida no Instituto de Mudanças Climáticas IEK-14, localizado no centro pesquisa Forschungszentrum Julich, na Alemanha. Esta etapa da tese foi desenvolvida como projeto no Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) da CAPES, que concedeu a bolsa de 6 meses. Além disso, medidas em célula MEA foram efetuadas nas dependências da Universidade Federal de Uberlândia, em parceria com o Prof. Dr. Osmando F Lopes.

4.3.1 Célula em fluxo de interface gás/líquido

Os testes eletroquímicos foram realizados utilizando dois tipos diferentes de células. Uma célula de fluxo (Electro-Cell®) com uma área ativa de 1 cm² foi empregada para comparar o desempenho dos eletrocatalisadores. O design desta configuração é ilustrado esquematicamente na Figura 5a. Um eletrodo de Ag/AgCl serviu como referência, e os potenciais foram calibrados para a escala de Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE) com base na equação:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059pH + 0,1976.$$

O eletrólito utilizado foi KOH 1 M, circulado a uma taxa de fluxo de 4,6 mL min⁻¹, enquanto o influxo de CO₂ foi regulado em 20 mL min⁻¹. Para garantir a estabilidade da superfície do eletrodo antes da coleta de dados, dois ciclos de condicionamento foram aplicados

em potenciais sequenciais de -0,4, -0,6, -0,8, -1,0 e -1,2 V vs RHE por 300 segundos cada. As medições foram então registradas a partir do terceiro ciclo.

4.3.2 Célula conjunto membrana eletrodo

Para avaliar a estabilidade do eletrocatalisador, uma célula de Conjunto Membrana-Eletrodo (célula MEA - Dioxide Materials®) com uma área ativa de 5 cm² foi empregada. Para o experimento, a área ativa foi limitada a 2,36 cm². Uma representação esquemática da célula MEA é mostrada na Figura 5b. O fluxo foi mantido em 30 mL min⁻¹ para CO₂ e 6 mL min⁻¹ para o anólito (KOH 1M). A medição foi realizada em modo galvanostático, aplicando uma densidade de corrente de -50 mA cm⁻² por 100 h e medindo o potencial total da célula.

Em ambas as configurações de célula, espuma de níquel (*Ni foam*) foi utilizada como contra eletrodo, e uma membrana Sustainion AEM (X37-50 RT) com espessura de ~50 µm foi utilizada como membrana. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e gerenciados utilizando um potenciostato AUTOLAB equipado com o software Nova.

As folhas de níquel foram tratadas anteriormente às medidas, sendo submetidas a 3 banhos ultrassônicos de 10 minutos cada, o primeiro banho foi em de ácido clorídrico 10%, o segundo em álcool isopropílico e o terceiro em água deionizada.

4.4 Preparo e caracterização dos GDEs

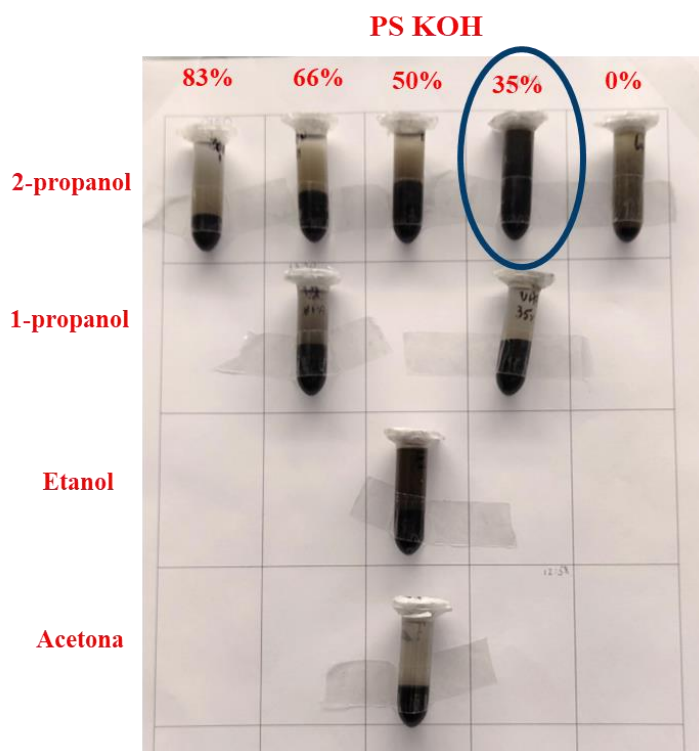
Visando a aplicação dos catalisadores em sistemas eletroquímicos, é necessária a imobilização das partículas de CuO em substratos para a formação dos eletrodos de difusão gasosa. Para isso, substratos constituídos de papel carbono foram utilizados por sua porosidade, hidrofobicidade e superfície condutora. Para realizar a deposição dos catalisadores sobre o papel carbono, a técnica de *spray coating* foi utilizada.

Para a efetuar as deposições, foi necessário o preparo de suspensões estáveis dos respectivos materiais em solventes adequados. Testes foram realizados para encontrar os solventes e proporções mais estáveis para o preparo dos GDEs. Durante os testes, pequenas porções das suspensões dos catalisadores foram preparadas em soluções aquosas contendo os solventes 1-propanol, 2-propanol, etanol e acetona. Estas misturas foram sonicadas por uma hora e deixadas decantar por 2 a 3 horas, o registro fotográfico do teste é apresentado na Figura 29. Como resultado, as suspensões de S-KOH mais estáveis foram notadas pelo preparo em

solução 35% isopropanol em água. Todos os testes de preparo das suspensões de S-MEA efetuados em isopropanol se mostraram estáveis por no mínimo 3 horas, assim a mesma formulação foi utilizada para o preparo das suspensões de S-KOH, S-MEA e CuO comercial (c-CuO).

Testes também foram realizados com a concentração de *carbon black* na formulação, concentração de catalisador por área de eletrodo, pressão de ar no spray e a vazão de saída da suspensão. O cálculo da concentração de catalisador por área do eletrodo foi realizado de forma a desconsiderar as massas de *carbon black*.

Figura 29. Registro fotográfico dos testes de formulação das suspensões de S-KOH, apresentando soluções aquosas de 2-propanol, 1-propanol, etanol e acetona.



Fonte: Elaboração própria.

4.5 Eletrorredução de CO₂

As medidas eletroquímicas em célula em fluxo de interface gás/líquido foram conduzidas no Instituto de Mudanças Climáticas IEK-14, no centro de pesquisa Forschungszentrum Julich, com o auxílio da bolsa CAPES PDSE. Inicialmente, uma formulação padrão (formulação inicial) foi utilizada para realizar a avaliação das densidades de corrente (j) atingidas com GDEs preparados com diferentes carregamentos (C) de catalisador e percentuais de *carbon black*

(CB), estes percentuais são relacionados à massa total de catalisador na suspensão. Visando apresentar um mapeamento dos resultados obtidos das principais condições testadas eletroquimicamente de forma compilada, as densidades de corrente atingidas em -1,2 V vs. RHE, o desvio padrão das duplicatas (DP) e observações (Obs.) dos testes, foram dispostos na Tabela 2.

Ao comparar os GDEs de carregamento de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$, preparados com a formulação inicial e diferentes percentuais de CB, é possível notar o alcance de uma maior densidade de corrente com o uso de 10% CB, este percentual foi então mantido nos próximos testes de eletrorredução. Entretanto, as amostras S-KOH apresentaram suspensões instáveis na formulação inicial. Embora o desvio apresentado por estas amostras seja relativamente baixo, a deposição de catalisadores com uma suspensão instável faz com que a reprodutibilidade de preparo deste eletrodo seja improvável. Desta forma, testes utilizando menor massa de materiais sólidos e os testes de estabilidade apresentados na Figura 29 foram conduzidos.

Após adotar a formulação final com 10% CB, a suspensão se mostrou estável, entretanto os GDEs de S-KOH apresentaram manchas de acúmulo de solvente. Para impedir a formação destas manchas, evitando o aumento da temperatura da chapa de aquecimento, a vazão da liberação da suspensão foi reduzida de 0,3 para $0,1 \text{ mL min}^{-1}$. A superfície dos eletrodos sintetizados nestas condições e com carregamento de 1 mg cm^{-2} pode ser visto na Figura 34.

Preparo dos GDEs	C (mg cm ⁻²)	S-KOH			S-MEA			c-CuO		
		j em -1.2V vs RHE (mA cm ⁻²)	DP	Obs.	j em -1.2V vs RHE (mA cm ⁻²)	DP	Obs.	j em -1.2V vs RHE (mA cm ⁻²)	DP	Obs.
Formulação inicial / 30% CB	0,5	-114.48	6.4	Instável						
	1,5	-72.20	8.2							
Formulação inicial / 20% CB	0,5	-120.53	20.9		-154.93	10.2				
	1	-52.08	8.8	Instável	-110.99	13.7	Estável			
	1,5	-184.89	6.1							
Formulação inicial / 10% CB	0,5	-141.28	9.2	Instável						
Formulação inicial / 10% CB / materiais sólidos: 0,5%	0,5	-137.59	23.6	Instável						
	1	-80.61	5.6							
Formulação final / 10% CB / vazão 0,3 mL min ⁻¹	0,5	-130.85	17.3	Estável - GDE apresentou manchas	-164.57	31.4				
	1	-54.37	30.0		-160.07	4.3	Estável			
	1,5	-11.12	5.3		-170.86	34.2				
Formulação final / 10% CB / vazão 0,1 mL min ⁻¹	0,5	-116.75	30.4		-156.40	14.4		-86.00	6.1	
	1	-158.10	7.8	Estável	-186.79	5.5	Estável	-24.14	0.6	Estável
	1,5	-117.44	20.8		-170.17	8.7		-44.79	0.2	

Tabela 2. Mapeamento das condições de preparo e densidades de corrente atingidas pela aplicação do potencial de -1,2 V vs RHE durante os testes de eletrorredução de CO₂ realizados.

Fonte: Elaboração própria.

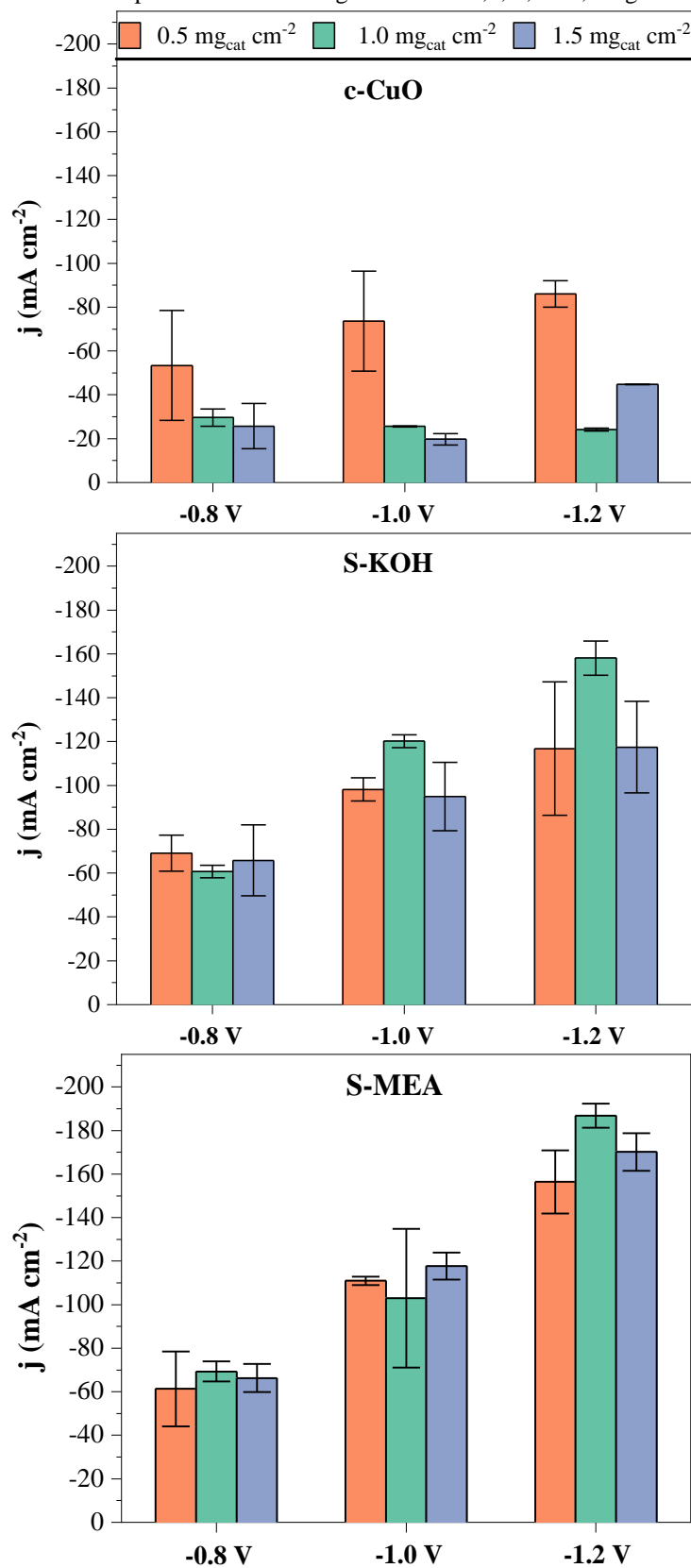
As curvas de polarização obtidas dos testes de redução eletroquímica de CO₂ com os GDEs destacados na Tabela 2 são mostrados na Figura 30. É possível notar que os eletrodos preparados com CuO comercial apresentaram maior instabilidade e atingiram densidades de corrente mais reduzidas em comparação com os eletrodos de S-KOH e S-MEA. Durante o estudo, os GDEs constituídos do catalisador S-MEA apresentaram densidades de corrente mais expressivas, atingindo -187 mA cm⁻² com a amostra de carregamento de 1 mg cm⁻².

A variação observada no desempenho em diferentes cargas destaca o papel crítico da espessura das camadas de catalisador na dinâmica da interface eletrólito-catalisador-substrato. Camadas de catalisador inadequadamente finas, como aquelas observadas nas amostras S-KOH e S-MEA com uma carga de 0,5 mg cat cm⁻², podem exibir atividade eletroquímica reduzida. Além disso, camadas finas são suscetíveis a serem arrastadas pelo fluxo do católito, afetando a estabilidade do eletrodo. Por outro lado, camadas excessivamente espessas, como visto na carga de 1,5 mg cat cm⁻², levam à aglomeração de partículas de catalisador, resultando em uma área

superficial efetiva reduzida. Além disso, a aglomeração do material pode causar rachaduras no revestimento, que se tornam pontos de infiltração para o eletrólito e locais para remoção de material, afetando a estabilidade dos GDEs.

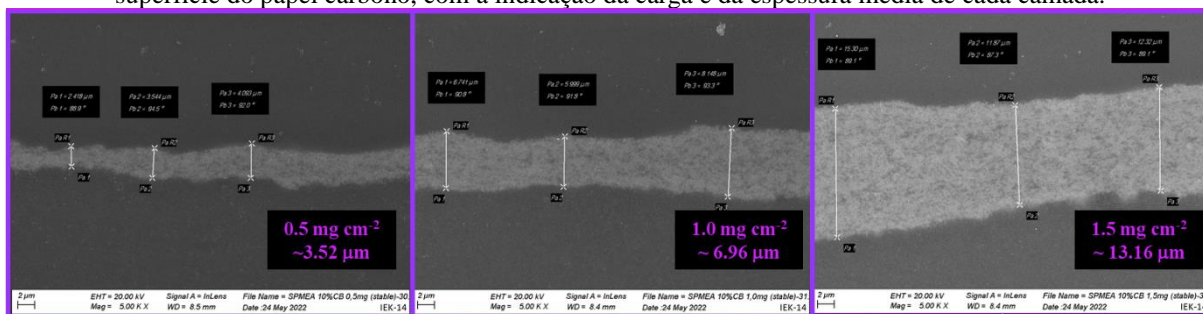
Portanto, encontrar a espessura ideal é essencial para desenvolver um GDE que permaneça ativo por longos períodos. Os dados experimentais indicam que o desempenho ideal é observado para o catalisador comercial de CuO quando a carga é de $0,5 \text{ mg cat cm}^{-2}$. Em contraste, os eletrodos que empregam catalisadores S-KOH e S-MEA exibiram eficiências aprimoradas em uma carga de 1 mg cat cm^{-2} , indicando uma interação e estabilidade mais favoráveis sob essas condições. A espessura do filme S-MEA no papel carbono em diferentes cargas foi medida por seção transversal usando SEM e é apresentada na Figura 31. A partir destes resultados, foram estabelecidas as condições de preparo dos GDEs com carregamentos de 1 mg cm^{-2} .

Figura 30. Curvas de polarização em potenciais entre -0,8 e -1,2 V vs RHE utilizando GDEs de c-CuO, S-KOH e S-MEA depositados com carregamentos de 0,5, 1,0 e 1,5 mg cm⁻².



Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

Figura 31 Imagens de seção transversal da camada depositada de S-MEA com 10% de negro de fumo na superfície do papel carbono, com a indicação da carga e da espessura média de cada camada.

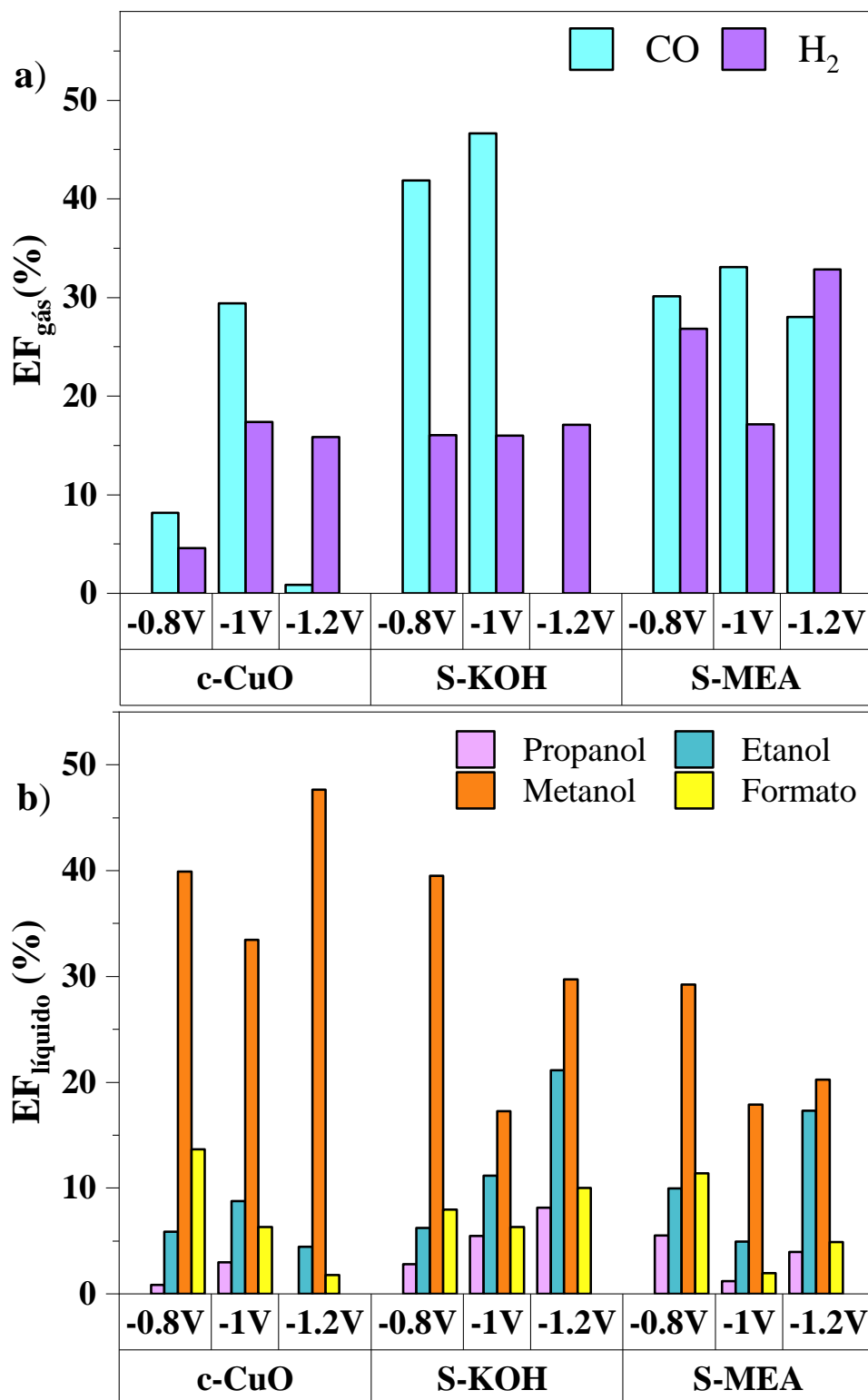


Fonte: Elaboração própria.

A eficiência Faradaica (FE) dos GDEs preparados nas melhores condições estudadas é apresentada na Figura 32. Os produtos gasosos foram coletados durante os primeiros 20 minutos e analisados por equipamento cromatografia gasosa; a quantificação é mostrada na Figura 32(a). O gráfico ilustra que a reação de conversão de CO_2 em CO e evolução de H_2 foram promovidos na superfície dos GDEs. Para as amostras c-CuO e S-KOH, o aumento no potencial levou à descontinuação da produção de CO . Nessas amostras, o CO foi produzido principalmente durante a aplicação do potencial de $-1,0$ V versus RHE. A FE da produção de CO no GDE S-MEA permaneceu estável com a aplicação dos três potenciais. Isso indica que a adsorção de CO_2 mudou na superfície do S-MEA em comparação com as amostras c-CuO e S-KOH.

Os produtos líquidos foram concentrados por duas horas de reação cronoamperométrica para serem adequadamente analisados por RMN, sua quantificação é apresentada na Figura 32(b). A produção predominante de metanol em todas as amostras é notável. O aumento no potencial aplicado na amostra de CuO comercial levou a um aumento na produção de metanol e a um declínio nos níveis de formato. Para as amostras sintetizadas, o aumento do potencial aplicado levou a uma maior produção de etanol, em especial na amostra S-KOH. Interessantemente, a amostra S-MEA exibiu uma produção mais consistente de produtos líquidos e gasosos nos três potenciais aplicados em comparação com c-CuO e S-KOH. Essa consistência pode ser atribuída à presença de grupos funcionais de amina atuando como intermediários no mecanismo de reação

Figura 32 Eficiência Faradaica dos (a) produtos gasosos e (b) produtos líquidos catalisados por GDEs de c-CuO, S-KOH e S-MEA depositados com uma carga de $1,0 \text{ mg cat cm}^{-2}$ nos potenciais de -0,8, -1,0 e -1,2 V versus RHE.



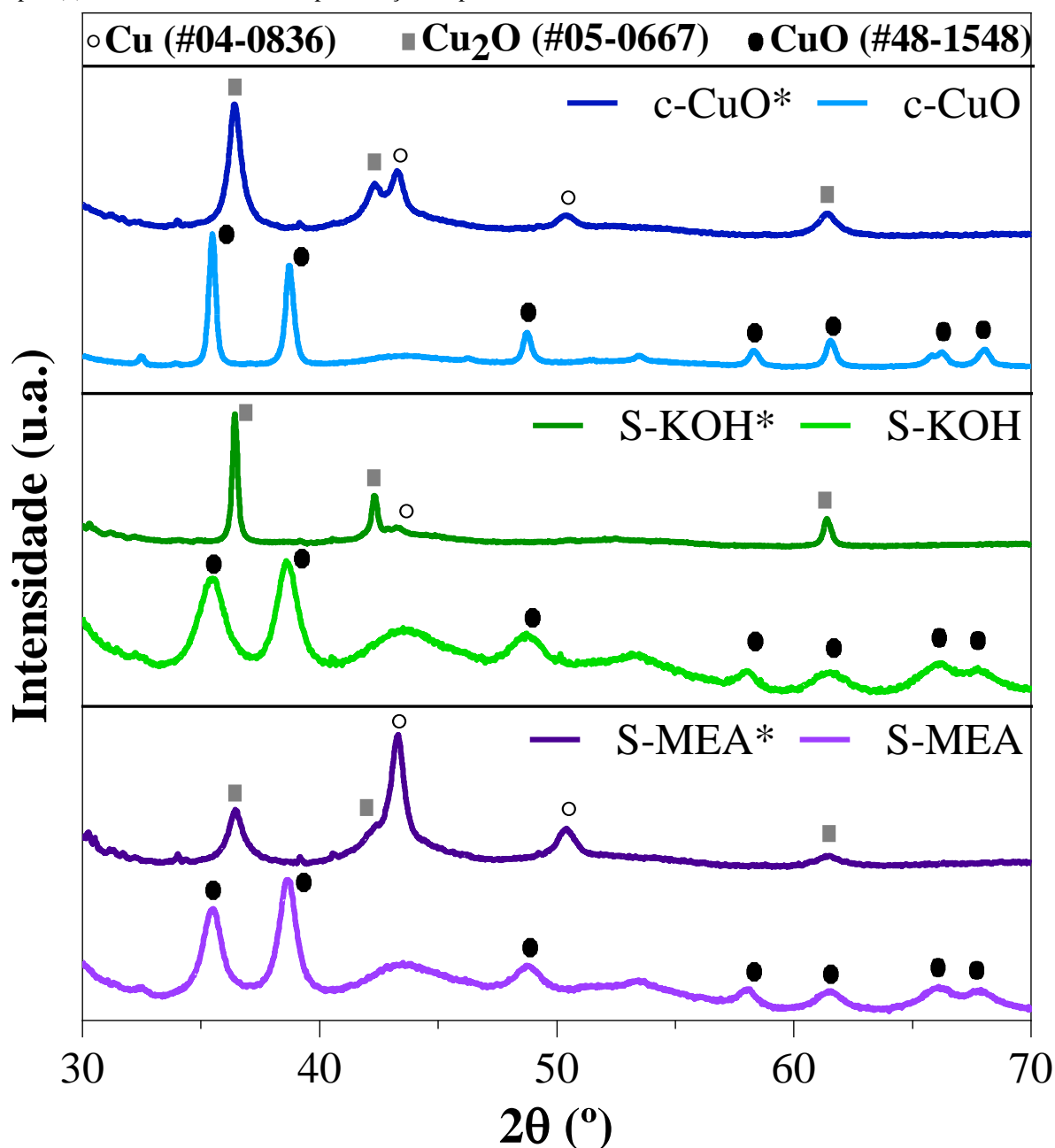
Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

A partir deste ponto, caracterizações foram realizadas nos eletrodos antes e após o seu uso no processo de redução eletroquímica de CO_2 com a aplicação de $-1,2\text{V}$ vs RHE, por ser a condição mais extrema entre os potenciais aplicados. A composição dos GDEs antes e após as medições de redução eletroquímica de CO_2 foi investigada usando medidas de DRX, conforme mostrado na Figura 33. Curiosamente, a composição do eletrodo sofreu mudanças significativas após seu uso para a conversão de CO_2 . Inicialmente, a estrutura cristalina dos GDEs montados era CuO , alinhando-se com a caracterização do catalisador mostrada no capítulo anterior. No entanto, após o processo de eletrorredução, o CuO foi reduzido a misturas de óxido cuproso (Cu_2O) e cobre metálico (Cu^0).

A intensidade dos picos nos espectros de DRX indica proporções variadas de cada fase de cobre na superfície do GDE. A análise comparativa revelou que os GDEs S-KOH* e c-CuO* exibiram picos mais intensos de Cu_2O , enquanto o GDE S-MEA* exibiu a maior intensidade para Cu^0 .

Segundo a literatura, espécies de Cu^+ e óxidos subsuperficiais podem atuar como sítios ativos em eletrocatalisadores à base de óxido de cobre (ARÁN-AIS et al., 2020; EILERT et al., 2017; HAHN et al., 2017). Entretanto, pesquisas indicam que o estado ativo dos catalisadores de Cu é fundamentalmente metálico devido à instabilidade dos óxidos sob potenciais negativos. (CHANG et al., 2020; KIMURA et al., 2020; LI et al., 2018; YANG et al., 2023) Além disso, superfícies de eletrodos de cobre compostas predominantemente por um baixo estado de oxidação, incluindo Cu_2O e Cu metálico, têm sido associadas a aumentos significativos nos rendimentos de produtos valiosos. (VELASCO-VÉLEZ et al., 2019; WANG et al., 2023)

Figura 33 X Difratoograma de raios X dos GDEs montados com os catalisadores c-CuO, S-KOH e S-MEA antes e após (*) as medidas da curva de polarização no potencial de -1,2V versus RHE.



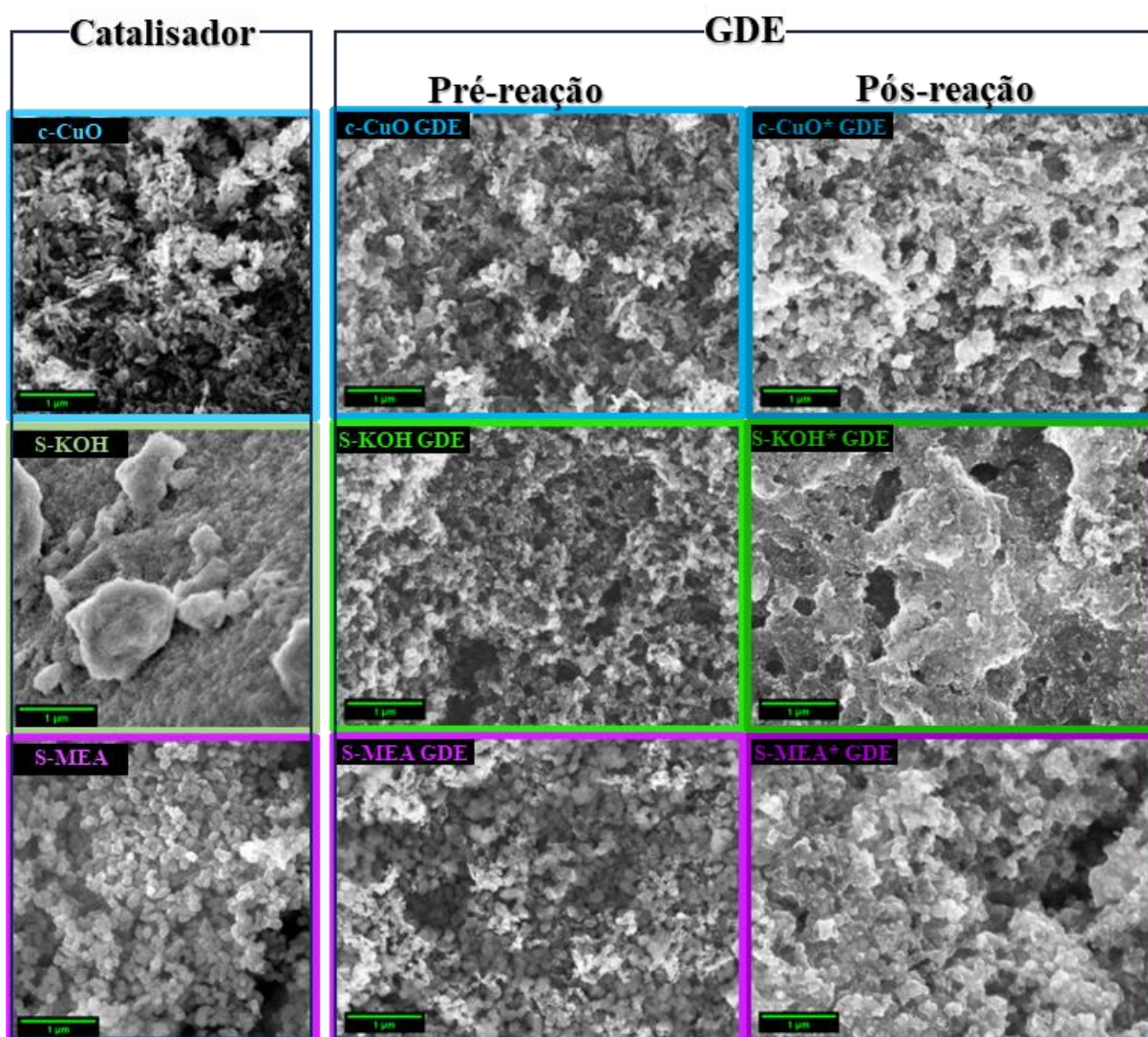
Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

Um comparativo da morfologia das amostras antes da imobilização, após a montagem como GDE e após a medida eletroquímica é apresentado na Figura 34. As imagens de SEM dos GDEs c-CuO, S-KOH e S-MEA, cada um com uma carga de $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, são apresentadas à direita. É interessante notar que a morfologia das partículas de c-CuO e S-MEA assemelham-se às dos catalisadores não imobilizados mostrados à esquerda. Apesar da presença de resíduos de eletrólito após o processo de redução eletroquímica de CO_2 , as imagens mostram que a

estrutura morfológica desses eletrodos permaneceu preservada, mesmo com as transformações composicionais observadas por DRX.

Diferentemente, o GDE S-KOH apresentou morfologia distinta em relação ao seu catalisador não imobilizado. Após a deposição, as partículas se mostraram mais bem definidas e uniformemente distribuídas, possivelmente devido à diluição do excesso de KOH e acetato durante a preparação da suspensão. No entanto, após o uso, a superfície do GDE S-KOH* tornou-se consideravelmente mais irregular, evidenciando a dinâmica das mudanças morfológicas sob condições operacionais e os desafios de estabilidade em aplicações eletroquímicas. Os tamanhos médios dos aglomerados de partícula observados nos GDEs de S-MEA são de 170 nm de comprimento e 109 nm de largura, o que comprova que a morfologia desta amostra não foi alterada durante o preparo de suspensão ou durante a deposição.

Figura 34. Imagens de MEV dos GDEs dos catalisadores c-CuO em (A), S-KOH em (B) e S-MEA em (C) na espessura de 1 mg. cm^{-2} .



Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

Os eletrodos preparados nas melhores condições estudadas foram aplicados ao teste de eletrocatalise de longa duração pelo período de 100 horas, os resultados são apresentados na Figura 35. Os testes foram conduzidos por cronoamperometria, onde o potencial desejado é aplicado, e a corrente resultante era gravada a cada segundo de medida. As médias de densidades de corrente obtidas a cada duas horas de teste foram plotadas na forma de gráfico vs o tempo de reação. As tabelas apresentadas como *inset* nos gráficos apresentam os valores de densidade de corrente nas primeiras 2 horas de teste (j_{2h}), a densidade de corrente média nas últimas 50 horas de teste (j_{50h}) e o percentual de perda de densidade de corrente até atingir a estabilidade. Os testes de longa duração foram conduzidos nos potenciais (U) de -0,8, -1,0 e

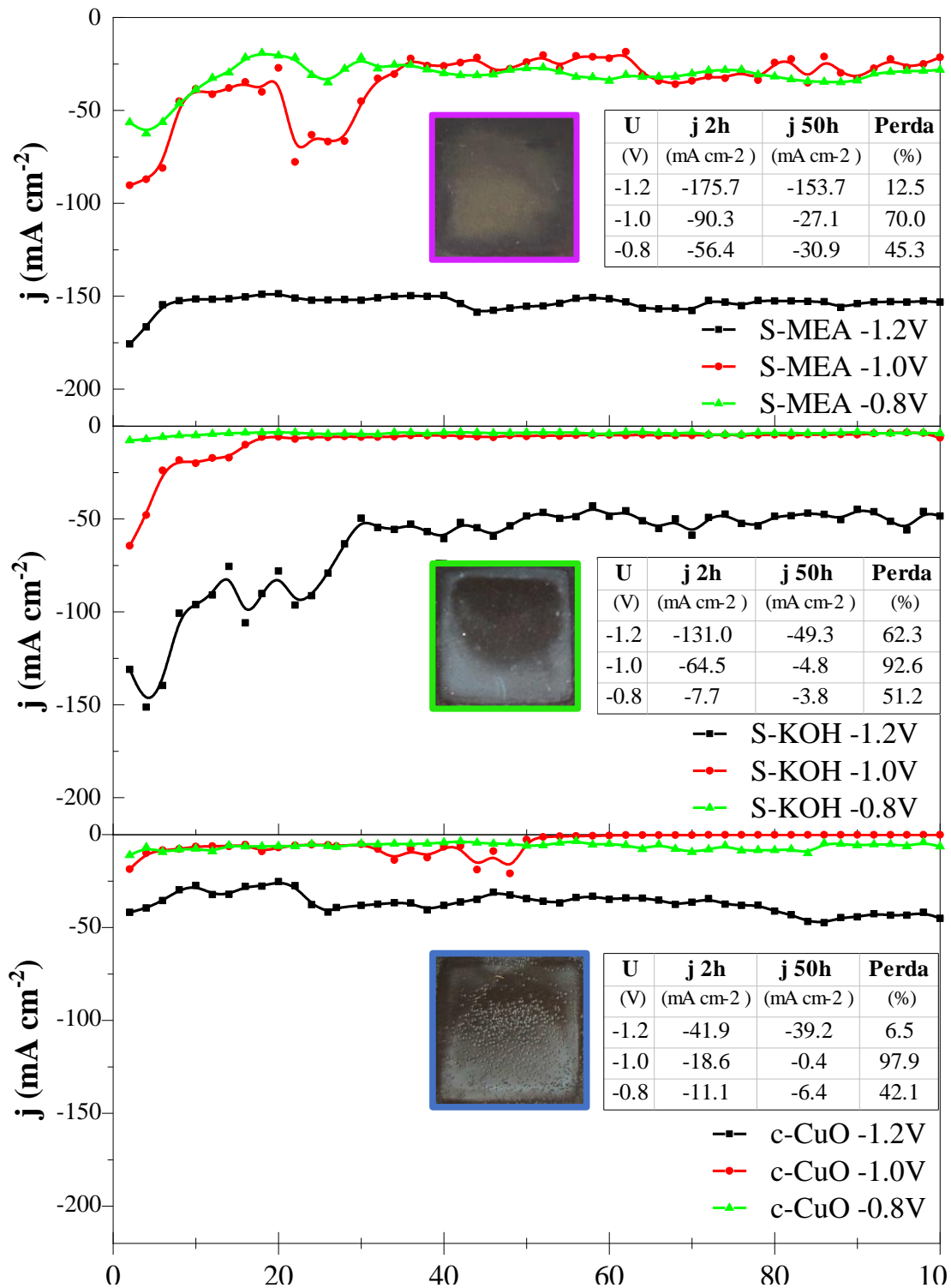
-1,2 V vs RHE com os três eletrodos de interesse. As imagens exibem registros fotográficos dos GDEs após a sua aplicação.

Pelos resultados obtidos, é possível identificar que os GDEs preparados com CuO comercial apresentaram os mais baixos valores de densidade de corrente, atingindo $-41,9 \text{ mA cm}^{-2}$ com o potencial de $-1,2 \text{ V}$ vs RHE. Desta forma é possível atribuir uma melhor performance para os eletrodos cuja síntese vem sendo estudada neste trabalho, atingindo $-131,0$ e $-175,7 \text{ V}$, para os GDEs de S-KOH e S-MEA, respectivamente. Este resultado já era esperado pelas curvas de polarização apresentadas na Figura 30.

Se compararmos os percentuais de perda de densidade de corrente durante a estabilização, uma queda mais abrupta é observada pelos GDEs da amostra S-KOH. Isto deve estar relacionado a lixiviação do catalisador durante os testes de eletrorredução, como visto na imagem do GDE. A região escura na imagem é a área onde o filme de catalisador foi removido, sendo que, ao final do experimento, boa parte do catalisador S-KOH já havia sido perdida. Além disso, a coloração azulada nos GDEs de c-CuO e S-KOH indica a formação de carbonato de cobre na superfície dos catalisadores depositados. Segundo a literatura, durante o processo de redução de CO_2 com catalisadores de CuO, pode haver o envenenamento da superfície com carbonato de cobre, que deixa de apresentar o papel de catalisador e passa a ser um reagente durante a conversão. (NOGUEIRA et al., 2020a)

Os eletrodos preparados com a amostra S-MEA apresentaram densidades de corrente mais elevadas, proporcionando, após a estabilidade, uma média de $-153,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ao aplicar $-1,2 \text{ V}$. Nesta amostra, a densidade de corrente se estabilizou após 6 horas de experimento, e a imagem em *inset* exibe maior integridade do eletrodo se comparada às outras amostras. Os testes em potenciais menores apresentaram estabilidade após 30 horas de experimento.

Figura 35. Testes de estabilidade de longa duração com os eletrodos de c-CuO, S-KOH e S-MEA nos potenciais de -0,8, -1,0 e -1,2V vs RHE. Tabela com valores de densidade de corrente nas duas primeiras horas (j 2h) e últimas 50 horas (j 50h), e percentual de perda ao atingir a estabilidade. A figura inserida apresenta o respectivo GDE após o teste de redução eletroquímica.



Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

4.6 Estabilidade em célula conjunto membrana eletrodo

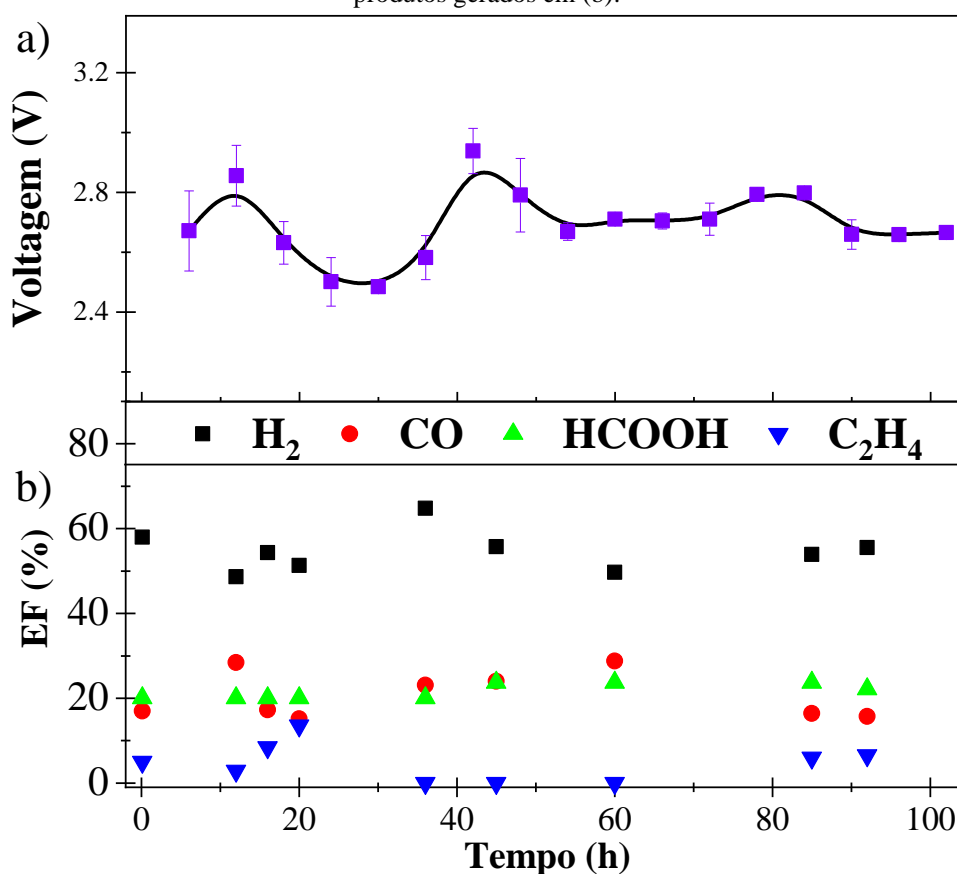
Como forma de avaliação final do desempenho do material, o eletrodo de melhor estabilidade, o S-MEA, foi aplicado em uma célula de conjunto membrana-eletrodo (*Membrane Electrode Assembly*), conforme ilustrado na Figura 36. O teste foi realizado em modo galvanostático, aplicando uma densidade de corrente constante de 50 mA cm^{-2} , enquanto a voltagem aplicada na célula completa (*full cell*) para manter um fluxo de corrente constante era continuamente monitorado. Nesta configuração, a estabilidade do eletrodo é rastreada através do aumento da voltagem aplicada. Quando o GDE perde sua atividade, tipicamente devido à degradação da superfície, a voltagem necessária para manter a célula na densidade de corrente configurada aumenta gradualmente para compensar o aumento da resistividade do eletrodo de trabalho. Desta forma, o monitoramento da voltagem de célula completa e da eficiência faradaica permitem a verificação da estabilidade do eletrodo.

Conforme observado na Figura 36(a), flutuações na voltagem aplicada são evidentes; no entanto, elas estão centradas em torno de um valor médio de 2,7 V. Nas últimas 50 horas de teste, o GDE S-MEA exibiu maior estabilidade, suavizando as flutuações no potencial aplicado. Diferentemente da arquitetura anterior, na célula de conjunto membrana-eletrodo não há um fluxo direto de eletrólito passando na interface do eletrodo de trabalho, conforme ilustrado na Figura 5. Essa diferença na dinâmica na interface do GDE resulta na formação de produtos distintos. Este método ajuda a preservar a integridade do GDE, evitando a lixiviação do catalisador depositado sobre o papel carbono e fornecendo informações valiosas sobre como os materiais se comportam sob várias condições operacionais.

Em relação à eficiência Faradaica (EF) para a geração de produtos, mostrada na Figura 36(b), a redução eletroquímica de CO_2 usando o GDE S-MEA promoveu a formação de H_2 , CO e C_2H_4 como produtos gasosos. Além disso, o HCOOH foi quantificado a partir da solução de

anólito. As taxas de produção permaneceram consistentes durante todo o período de teste, com uma EF média de 54,7% para H₂, 20,6% para CO, 4,7% para C₂H₄ e 21,5% para HCOOH. Essa formação contínua de produtos confirma a atividade catalítica eficaz e a estabilidade do eletrodo S-MEA sob condições prolongadas de reação eletroquímica. Os resultados deste teste de estabilidade de longo prazo na célula conjunto membrana-eletrodo destacam o potencial do eletrodo S-MEA como um catalisador estável, o que é um desafio para a produção de eletrodos economicamente viáveis.

Figura 36 Variações na voltagem de célula completa aplicada durante a redução eletroquímica de CO₂ utilizando o GDE S-MEA a 1 mg. cm⁻² e densidade de corrente de 50 mA cm⁻² em (a) e eficiência Faradaica dos produtos gerados em (b).



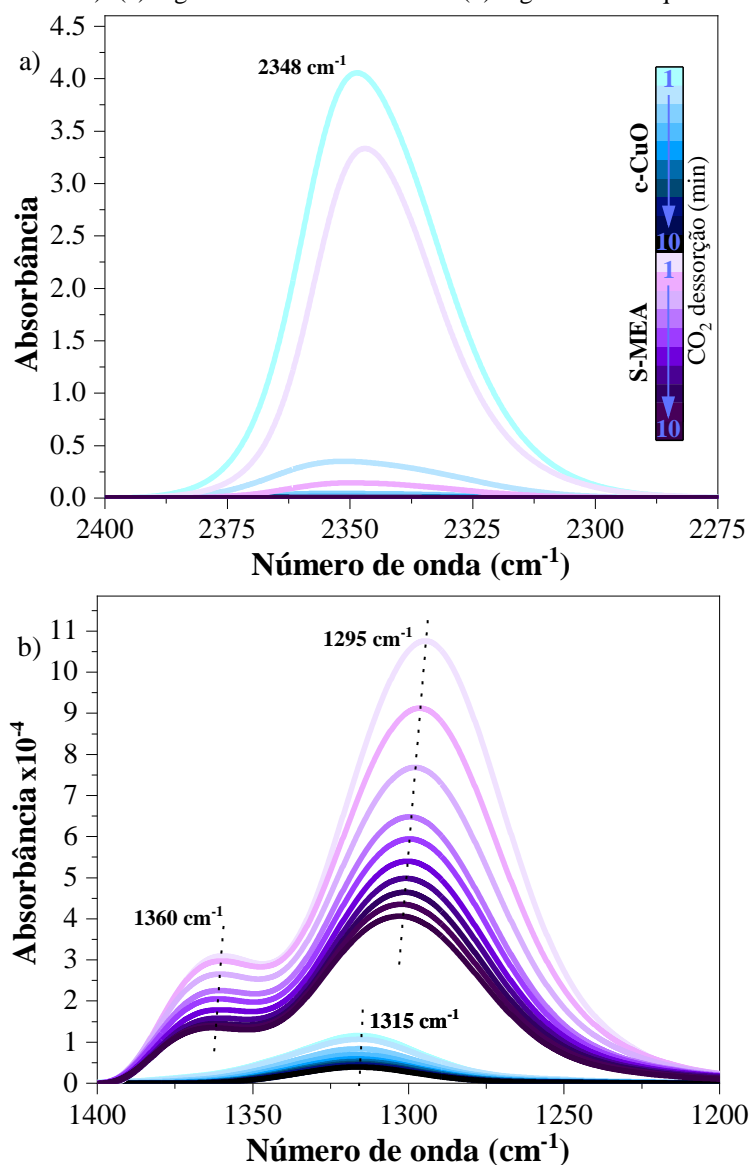
Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

Para aprofundar a compreensão da interação entre S-MEA e as moléculas de CO₂, foram realizadas análises DRIFTS-CO₂. Durante o procedimento, a superfície das amostras foi inicialmente limpa em ambiente de He, seguido pela introdução de CO₂ na célula para promover

a adsorção. Após 5 minutos, o fluxo de CO₂ foi interrompido e o fluxo de He reiniciado para expulsar o CO₂ residual e monitorar a dessorção. As medições FTIR foram realizadas a cada minuto, durante 5 minutos para o acompanhamento da adsorção ou 10 minutos para o da dessorção.

A Figura 37 apresenta os gráficos de dessorção de CO₂ das amostras S-MEA e c-CuO. Na Figura 37(a), bandas associadas à adsorção física de CO₂ são apresentadas. (LI et al., 2023; XUE et al., 2023) Nesta região do espectro, intensidades similares são observadas para as amostras c-CuO e S-MEA, com um rápido decréscimo com o decorrer do tempo, indicando a liberação rápida do CO₂ adsorvido. Em contraste, a Figura 37(b) exibe bandas de maior intensidade para a amostra S-MEA, que são associadas à quimissorção de CO₂. (LI et al., 2023; XUE et al., 2023) Apesar de terem sido obtidos em condições distintas daquelas da redução eletroquímica de CO₂, os dados evidenciam as diferenças químicas nas superfícies dos catalisadores e a interação superior do S-MEA com o CO₂ em comparação ao catalisador comercial de CuO.

Figura 37 Espectros de DRIFTS durante a dessorção de CO₂ dos pós S-MEA e c-CuO (diluição de 5% em massa em KBr): (a) região de CO₂ fisissorvido e (b) região de CO₂ quimissorvido.



Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

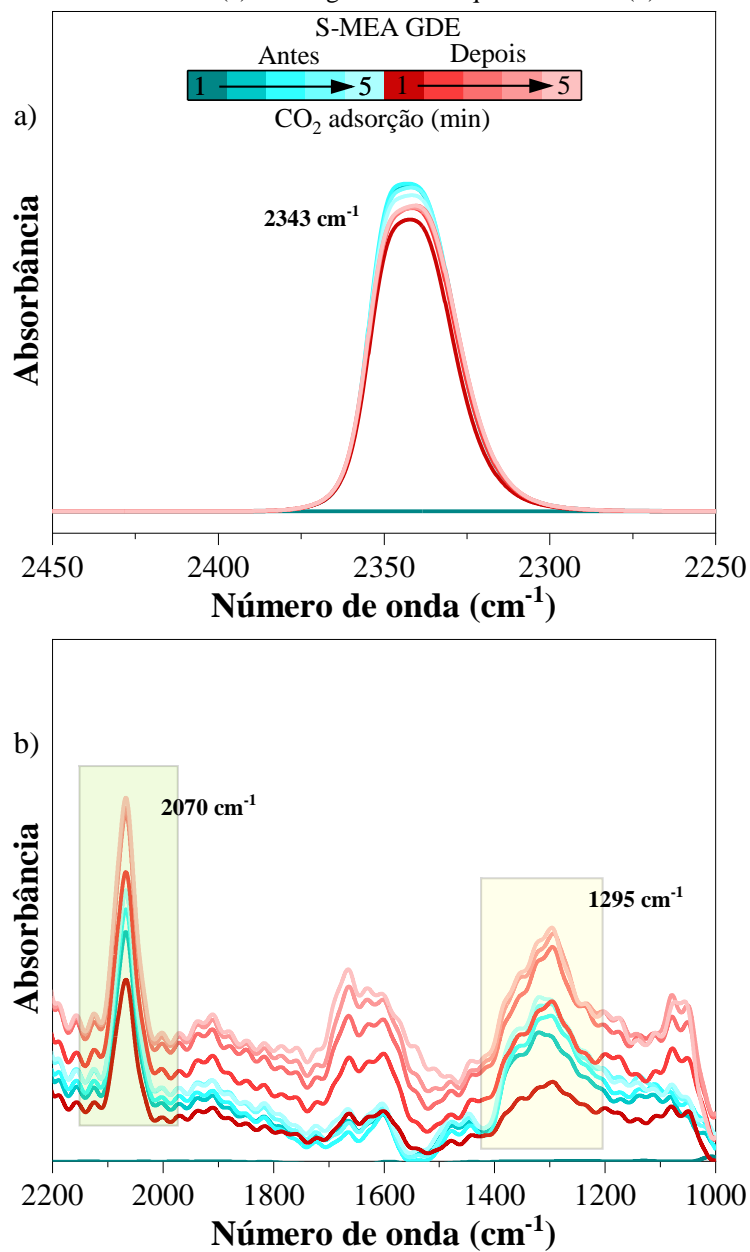
A Figura 38 ilustra a adsorção de CO₂ em GDEs de S-MEA antes e após um processo de redução eletroquímica de CO₂ de 20 minutos em uma célula de conjunto membrana-eletródo. A persistência de bandas em 2343 cm⁻¹ e 1295 cm⁻¹, regiões ativas correspondentes à fisissorção (Figura 38a) e quimissorção (Figura 38b), no material pós-reação, implica que o GDE S-MEA mantém sua capacidade de adsorção mesmo após a operação eletroquímica. Os espectros FTIR do GDE S-MEA sob as mesmas condições (Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

Figura 39) corroboram essa descoberta, como evidenciado pela presença contínua de bandas N-H características da monoetanolamina. (MJALLI et al., 2017) Além disso, a literatura indica que os modos de alongamento C-O das espécies de CO adsorvidas em Cu(0), Cu(I) e Cu(II) aparecem em números de onda específicos, em torno de 2000–2100 cm⁻¹, 2115 cm⁻¹ e 2170 cm⁻¹, respectivamente. (WANG et al., 2017; XUE et al., 2022; YAO et al., 2014) É

interessante notar que, na Figura 38b, a amostra de S-MEA exibe uma banda em 2070 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao CO absorvido em Cu^0 .

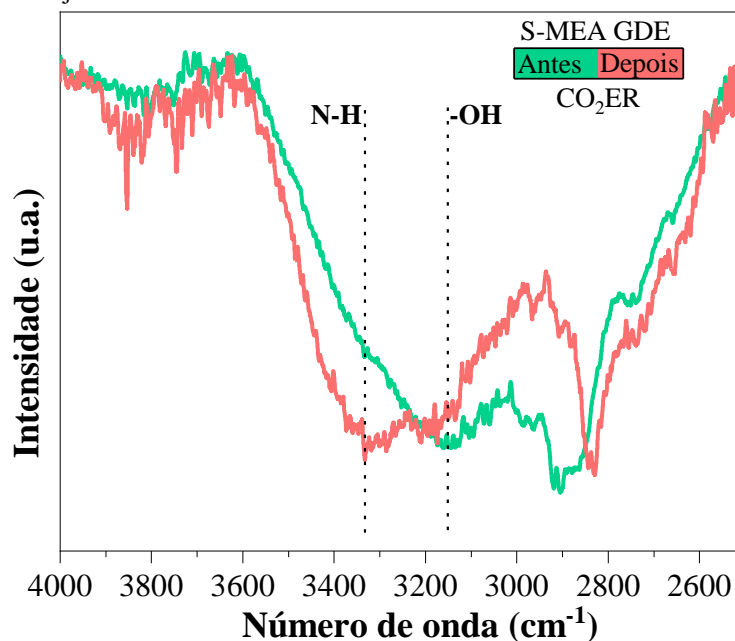
Os resultados experimentais apresentados aqui sugerem que a funcionalização com amina, promovida pela presença de monoetanolamina durante a síntese, modifica significativamente o ambiente químico do catalisador. Essa modificação desempenha um papel crucial na mediação do mecanismo de reação de redução de CO_2 , aumentando a captura do reagente e sua subsequente conversão em CO. Os resultados da indicam que a funcionalização do MEA não apenas promove a adsorção de CO_2 , mas também modula a força de ligação com CO. A adsorção aprimorada de CO_2 e a força de ligação moderada do CO são essenciais para otimizar o desempenho do catalisador, facilitando a conversão eficiente de CO_2 em produtos de maior valor agregado

Figura 38 Espectros de DRIFTS da adsorção de CO₂ no GDE S-MEA, antes e após uma redução eletroquímica de CO₂ de 20 minutos em uma célula conjunto membrana-eletródo sob 50 mA cm⁻² na região de CO₂ fisissorvido (a) e na região de CO₂ quimissorvido (b).



Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

Figura 39 Espectros de FTIR do GDE S-MEA antes e após um teste de redução eletroquímica de CO_2 de 20 minutos em uma célula conjunto membrana-eletrodo.



Fonte: (ALMEIDA et al., 2024).

4.7 Conclusão

Neste trabalho, sintetizamos catalisadores de CuO através da rota de precipitação química e comparamos sua atividade com o CuO obtido comercialmente. A simplicidade e os custos reduzidos do procedimento de síntese, combinados com os resultados de estabilidade e altas densidades de corrente, destacaram os materiais sintetizados. Particularmente, o catalisador S-MEA exibiu excelente estabilidade e versatilidade para aplicação em sistemas de célula de fluxo de interface gás/líquido e de conjunto membrana eletrodo, sob condições de reação com e sem católito.

A funcionalização da superfície, alcançada através do uso de monoetanolamina como agente alcalino durante o processo de síntese, desempenhou um papel fundamental, atuando como um aduto de CO_2 , melhorando a adsorção desta molécula e facilitando assim as reações de conversão subsequentes. Os resultados dos testes de estabilidade a longo prazo destacam ainda mais o potencial do eletrodo S-MEA como um catalisador robusto e estável, oferecendo informações valiosas sobre o comportamento e a eficácia de catalisadores à base de cobre em aplicações eletroquímicas.

5 CONCLUSÃO GERAL

Este trabalho investigou a síntese e aplicação de catalisadores à base de cobre modificados com MEA na conversão foto e eletroquímica de CO₂. As duas rotas de síntese exploradas, reação solvotérmica e precipitação química, demonstraram versatilidade na obtenção de materiais com diferentes características físico-químicas. A modificação com MEA impactou significativamente a atividade catalítica, permitindo um controle composicional pela rota solvotérmica e controle morfológico pela rota de síntese de precipitação química.

Na eletrorredução de CO₂, o catalisador funcionalizado com MEA exibiu melhor desempenho em termos de densidade de corrente e estabilidade, abrindo caminho para o desenvolvimento de eletrodos de difusão gasosa de performance aprimorada. Adicionalmente, a influência da MEA na adsorção e dessorção de CO₂ foi elucidada, fornecendo informações cruciais para o mecanismo de interação.

Os resultados obtidos contribuem para o avanço no campo da catálise aplicada à conversão de CO₂, demonstrando o potencial da MEA como modificador para a produção de catalisadores eficientes e de baixo custo. As informações geradas neste estudo fornecem uma base sólida para futuras pesquisas, objetivando o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para a produção de combustíveis e matéria prima química a partir de CO₂.

REFERÊNCIAS

- ALI, S. et al. Activity, selectivity, and stability of earth-abundant CuO/Cu₂O/Cu₀-based photocatalysts toward CO₂ reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 131579, fev. 2022.
- ALMEIDA, J. C. DE et al. Exploring the Stability and Catalytic Activity of Monoethanolamine Functionalized CuO Electrode in Electrochemical CO₂ Reduction. **Nanoscale**, 5 set. 2024.
- ARÁN-AIS, R. M. et al. The role of in situ generated morphological motifs and Cu(i) species in C₂+ product selectivity during CO₂ pulsed electroreduction. **Nature Energy**, v. 5, n. 4, p. 317–325, 1 abr. 2020.
- BADILLO-ÁVILA, M. A. et al. Cu₂O thin films obtained at low temperature by monoethanolamine decomposition in open atmosphere. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 85, p. 168–176, out. 2018a.
- BADILLO-ÁVILA, M. A. et al. Cu₂O thin films obtained at low temperature by monoethanolamine decomposition in open atmosphere. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 85, p. 168–176, out. 2018b.
- BATOOL, M. et al. Bismuth-based heterojunction nanocomposites for photocatalysis and heavy metal detection applications. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 27, p. 100762, 1 jul. 2021.
- BIANCULLO, F. et al. Heterogeneous photocatalysis using UVA-LEDs for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bacteria from urban wastewater treatment plant effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 367, p. 304–313, 1 jul. 2019.
- BURDYN, T.; SMITH, W. A. CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 5, p. 1442–1453, 2019.
- CHANG, C.-J. et al. Dynamic Reoxidation/Reduction-Driven Atomic Interdiffusion for Highly Selective CO₂ Reduction toward Methane. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 28, p. 12119–12132, 15 jul. 2020.
- CHANG, H.-D. et al. Study of synergy of monoethanolamine and urea on copper corrosion inhibition in alkaline solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 359, p. 119344, 1 ago. 2022.
- CHEN, P. et al. Organic molecules involved in Cu-based electrocatalysts for selective CO₂ reduction to C₂+ products. **Materials Today Chemistry**, v. 27, p. 101328, 1 jan. 2023.
- CHEN, W. et al. Polyol synthesis and chemical conversion of Cu₂O nanospheres. **Nano Research**, v. 5, n. 5, p. 320–326, 1 maio 2012.

CHEN, Z. et al. Nanostructured Cobalt-Based Electrocatalysts for CO₂ Reduction: Recent Progress, Challenges, and Perspectives. **Small**, v. 16, n. 52, p. 2004158, dez. 2020.

DASTNESHAN, A. et al. Cefazolin encapsulated UiO-66-NH₂ nanoparticles enhance the antibacterial activity and biofilm inhibition against drug-resistant *S. aureus*: In vitro and in vivo studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 455, p. 140544, 1 jan. 2023.

DE ALMEIDA, J. C. et al. Crystallization time in ZnO: the role of surface OH groups in its photoactivity. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 42, p. 18216–18224, 2020.

DE ALMEIDA, J. C. et al. Unveiling the influence of alkaline modifiers in CuO synthesis on its photocatalytic activity for CO₂ reduction. **Materials Advances**, 2024.

DE ARQUER, F. P. G. et al. CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm⁻². **Science**, v. 367, n. 6478, p. 661–666, 7 fev. 2020.

DONG, W. J. et al. Tailoring electronic structure of bifunctional Cu/Ag layered electrocatalysts for selective CO₂ reduction to CO and CH₄. **Nano Energy**, v. 78, p. 105168, dez. 2020.

DUAN, H.-L. et al. Ethanolamine- and amine-functionalized porous cyclodextrin polymers for efficient removal of anionic dyes from water. **European Polymer Journal**, v. 133, p. 109762, jun. 2020.

EILERT, A. et al. Subsurface Oxygen in Oxide-Derived Copper Electrocatalysts for Carbon Dioxide Reduction. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 1, p. 285–290, 5 jan. 2017.

EINBU, A. et al. Online Analysis of Amine Concentration and CO₂ Loading in MEA Solutions by ATR-FTIR Spectroscopy. **Energy Procedia**, The 6th Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage. v. 23, p. 55–63, 1 jan. 2012.

ELLSWORTH, A. A.; WALKER, A. V. Effect of Ethanolamines on the Electroless Deposition of Copper on Functionalized Organic Surfaces. **Langmuir**, v. 34, n. 14, p. 4142–4149, 10 abr. 2018.

FANG, M. et al. Recent Progress on Metal-Enhanced Photocatalysis: A Review on the Mechanism. **Research**, v. 2021, p. 1–16, 10 jun. 2021.

FENG, L. et al. In situ XRD observation of CuO anode phase conversion in lithium-ion batteries. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 2, p. 1520–1528, 1 jan. 2019.

FRAUENKRON, M. et al. Ethanolamines and Propanolamines. Em: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001. p. a10_001.

GAO, Y. et al. Ternary photocatalyst of ZIF-8 nanofilms coupled with AgI nanoparticles seamlessly on ZnO microrods for enhanced visible-light photocatalysis

degradation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 131, p. 104146, fev. 2022.

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

HAHN, C. et al. Engineering Cu surfaces for the electrocatalytic conversion of CO₂: Controlling selectivity toward oxygenates and hydrocarbons. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 23, p. 5918–5923, 6 jun. 2017.

HIGGINS, D. et al. Gas-Diffusion Electrodes for Carbon Dioxide Reduction: A New Paradigm. **ACS Energy Letters**, v. 4, n. 1, p. 317–324, 11 jan. 2019.

HIRAGOND et al. Hierarchical Nanostructured Photocatalysts for CO₂ Photoreduction. **Catalysts**, v. 9, n. 4, p. 370, 19 abr. 2019.

JEYALAKSHMI, V. et al. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Water: A Step towards Sustainable Fuels and Chemicals. **Materials Science Forum**, v. 734, p. 1–62, 27 dez. 2012.

JIANG, X. et al. Plasmonic Active “Hot Spots”-Confined Photocatalytic CO₂ Reduction with High Selectivity for CH₄ Production. **Advanced Materials**, v. 34, n. 14, p. 2109330, 2022.

JIMÉNEZ, C. et al. Deposition of Cu on CNT to synthesize electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO₂: Advantages of supercritical fluid deposition technique. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 166, p. 104999, dez. 2020.

KI, H.-M.; CHOI, H.-K. The effect of meloxicam/ethanolamine salt formation on percutaneous absorption of meloxicam. **Archives of Pharmacal Research**, v. 30, n. 2, p. 215–221, fev. 2007.

KIMURA, K. W. et al. Selective Electrochemical CO₂ Reduction during Pulsed Potential Stems from Dynamic Interface. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 15, p. 8632–8639, 7 ago. 2020.

KREMER, C. B. The ethanolamines. **Journal of Chemical Education**, v. 19, n. 2, p. 80, fev. 1942.

LEE, Q. Y.; LI, H. Photocatalytic Degradation of Plastic Waste: A Mini Review. **Micromachines**, v. 12, n. 8, p. 907, ago. 2021.

LI, J. et al. Copper adparticle enabled selective electrosynthesis of n-propanol. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 4614, 5 nov. 2018.

LI, J. et al. Elucidating reaction pathways in CO₂ electroreduction: Case study of Ag and Cu₂O@Ag catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 417, p. 1–13, jan. 2023.

LIN, H. et al. Study on the Enhanced Remediation of Petroleum-Contaminated Soil by Biochar/g-C₃N₄ Composites. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 14, p. 8290, jan. 2022.

LIU, X. et al. Nanoarchitectonics of MXene/semiconductor heterojunctions toward artificial photosynthesis via photocatalytic CO₂ reduction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 459, p. 214440, maio 2022.

LIU, Y. et al. Metallenes: Recent Advances and Opportunities in Energy Storage and Conversion Applications. **ACS Materials Letters**, v. 2, n. 9, p. 1148–1172, 8 set. 2020.

LU, L. et al. Synthesis of Sn₄P₃/reduced graphene oxide nanocomposites as highly efficient electrocatalysts for CO₂ reduction. **Green Chemistry**, v. 22, n. 20, p. 6804–6808, 2020.

LV, B. et al. Mechanisms of CO₂ Capture into Monoethanolamine Solution with Different CO₂ Loading during the Absorption/Desorption Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 17, p. 10728–10735, 1 set. 2015.

MELIS, N. et al. Novel homogeneous selective electrocatalysts for CO₂ reduction: an electrochemical and computational study of cyclopentadienyl-phenylendiamino-cobalt complexes. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 11, p. 5609–5617, 2020.

MESSIAS, S.; NUNES DA PONTE, M.; S. REIS-MACHADO, A. Carbon Materials as Cathode Constituents for Electrochemical CO₂ Reduction—A Review. **C — Journal of Carbon Research**, v. 5, n. 4, p. 83, 11 dez. 2019.

Micro Flow Cell. Disponível em:

<<https://www.electrocell.com/products/electrochemical-flow-cells/micro-flow-cell>>.

Acesso em: 9 set. 2022.

MJALLI, F. S. et al. Monoethanolamine-based deep eutectic solvents, their synthesis and characterization. **Fluid Phase Equilibria**, Deep Eutectic Solvents. v. 448, p. 30–40, 25 set. 2017.

NASROLLAHZADEH, M. S. et al. Synthesis of ZnO nanostructure using activated carbon for photocatalytic degradation of methyl orange from aqueous solutions. **Applied Water Science**, v. 8, n. 4, p. 104, jul. 2018.

NOGUEIRA, A. E. et al. CuO synthesized by solvothermal method as a high capacity adsorbent for hexavalent chromium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 498, p. 161–167, jun. 2016.

NOGUEIRA, A. E. et al. Unveiling CuO role in CO₂ photoreduction process – Catalyst or reactant? **Catalysis Communications**, v. 137, p. 105929, abr. 2020a.

NOGUEIRA, A. E. et al. CuO Decoration Controls Nb₂O₅ Photocatalyst Selectivity in CO₂ Reduction. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 8, p. 7629–7636, 24 ago. 2020b.

OGIHARA, H. et al. The Active Center of Co–N–C Electrocatalysts for the Selective Reduction of CO₂ to CO Using a Nafion-H Electrolyte in the Gas Phase. **ACS Omega**, v. 5, n. 31, p. 19453–19463, 11 ago. 2020.

OLABI, A. G.; ABDELKAREEM, M. A. Renewable energy and climate change. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 158, p. 112111, abr. 2022.

PAPADIMITROPOULOS, G. et al. Deposition and characterization of copper oxide thin films. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 10, p. 182–185, jan. 2005.

PENG, F. et al. Studies on Sensing Properties and Mechanism of CuO Nanoparticles to H₂S Gas. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 774, abr. 2020.

PICHAT, P. A brief survey of the practicality of using photocatalysis to purify the ambient air (indoors or outdoors) or air effluents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 770–776, 15 maio 2019.

Products. Disponível em: <<https://www.sono-tek.com/products/>>. Acesso em: 5 set. 2022.

REN, S. et al. Molecular electrocatalysts can mediate fast, selective CO₂ reduction in a flow cell. **Science**, v. 365, n. 6451, p. 367–369, 26 jul. 2019.

RUZGAR, S.; ACAR, E. The statistical neural network-based regression approach for prediction of optical band gap of CuO. **Indian Journal of Physics**, v. 96, n. 12, p. 3547–3557, out. 2022.

SAHA, P.; AMANULLAH, S.; DEY, A. Selectivity in Electrochemical CO₂ Reduction. **Accounts of Chemical Research**, v. 55, n. 2, p. 134–144, 18 jan. 2022.

SATILMIS, B.; BUDD, P. M. Selective dye adsorption by chemically-modified and thermally-treated polymers of intrinsic microporosity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 492, p. 81–91, abr. 2017.

SCHOLZ, F.; KAHLERT, H. **Chemical equilibria in analytical chemistry**. [s.l.] Springer, 2019.

SERY, A. A. et al. Synthesis of pure and doped SnO₂ and NiO nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 275, p. 125190, 1 jan. 2022.

SHAHMIRI, M. et al. Effect of pH on the Synthesis of CuO Nanosheets by Quick Precipitation Method. v. 9, n. 2, 2013.

SIBHATU, A. K. et al. Synthesis and process parametric effects on the photocatalyst efficiency of CuO nanostructures for decontamination of toxic heavy metal ions. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 173, p. 108814, mar. 2022.

THOMPSON, W. A.; SANCHEZ FERNANDEZ, E.; MAROTO-VALER, M. M. Review and Analysis of CO₂ Photoreduction Kinetics. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 12, p. 4677–4692, 30 mar. 2020.

UBONG JEROME ETIM; RAPHAEL SEMIAT; ZIYI ZHONG. CO₂ Valorization Reactions over Cu-Based Catalysts: Characterization and the Nature of Active Sites. **American Journal of Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 53–78, 21 jun. 2021.

VASQUEZ, R. P. CuO by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 5, n. 4, p. 262–266, out. 1998.

VELASCO-VÉLEZ, J.-J. et al. The Role of the Copper Oxidation State in the Electrocatalytic Reduction of CO₂ into Valuable Hydrocarbons. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 1, p. 1485–1492, 7 jan. 2019.

WANG, C. et al. Copper Dimer Anchored in g-CN Monolayer as an Efficient Electrocatalyst for CO₂ Reduction Reaction: A Computational Study. **Advanced Theory and Simulations**, v. 3, n. 12, p. 2000218, dez. 2020.

WANG, H. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, p. 37, 2022.

WANG, S. et al. Inside-and-Out Semiconductor Engineering for CO₂ Photoreduction: From Recent Advances to New Trends. **Small Structures**, v. 2, n. 1, p. 2000061, 2021a.

WANG, S. et al. Synergistic Cu⁺/Cu⁰ on Cu₂O-Cu interfaces for efficient and selective C₂⁺ production in electrocatalytic CO₂ conversion. **Science China Materials**, v. 66, n. 5, p. 1801–1809, 1 maio 2023.

WANG, S. L. et al. Controllable synthesis and photocatalytic property of uniform CuO/Cu₂O composite hollow microspheres. **Powder Technology**, v. 230, p. 48–53, nov. 2012.

WANG, W.-W. et al. Crystal Plane Effect of Ceria on Supported Copper Oxide Cluster Catalyst for CO Oxidation: Importance of Metal–Support Interaction. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 1313–1329, 3 fev. 2017.

WANG, Y. et al. An Integrated Absorption–Mineralization Process for CO₂ Capture and Sequestration: Reaction Mechanism, Recycling Stability, and Energy Evaluation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 49, p. 16577–16587, 13 dez. 2021b.

WEITZ, I. S. et al. Combination of CuO nanoparticles and fluconazole: preparation, characterization, and antifungal activity against *Candida albicans*. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, n. 8, p. 342, ago. 2015.

WURTZ, A. Ueber die Oxyäthylenbasen. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 121, n. 2, p. 226–232, 1862.

XUE, L. et al. Unveiling the reaction pathway on Cu/CeO₂ catalyst for electrocatalytic CO₂ reduction to CH₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 304, p. 120951, maio 2022.

XUE, L. et al. Unraveling the improved CO₂ adsorption and COOH* formation over Cu-decorated ZnO nanosheets for CO₂ reduction toward CO. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139701, jan. 2023.

YANG, Y. et al. Operando studies reveal active Cu nanograins for CO₂ electroreduction. **Nature**, v. 614, n. 7947, p. 262–269, 1 fev. 2023.

YAO, S. et al. Unraveling the Dynamic Nature of a CuO/CeO₂ Catalyst for CO Oxidation in Operando: A Combined Study of XANES (Fluorescence) and DRIFTS. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 1650–1661, 6 jun. 2014.

YIN, X. et al. Kinetic Study on Photocatalytic Degradation of 4BS Azo Dye Over TiO₂ in Slurry. **Environmental Engineering Science**, v. 23, n. 6, p. 1000–1008, nov. 2006.

YOON, S. H. et al. Theoretical insight into effect of cation–anion pairs on CO₂ reduction on bismuth electrocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 532, p. 147459, dez. 2020.

YOSHINO, S. et al. CO₂ Reduction Using Water as an Electron Donor over Heterogeneous Photocatalysts Aiming at Artificial Photosynthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 55, n. 7, p. 966–977, 5 abr. 2022.

ZHANG, H. et al. Metal Sulfide S-Scheme Homojunction for Photocatalytic Selective Phenylcarbinol Oxidation. **Advanced Science**, v. 11, n. 17, p. 2400099, maio 2024.

ZHANG, Q. et al. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 208–337, 1 mar. 2014.

ZHANG, S. et al. Kinetics, Thermodynamics, and Mechanism of a Novel Biphasic Solvent for CO₂ Capture from Flue Gas. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 6, p. 3660–3668, 20 mar. 2018.

ZHANG, X. et al. Effect and Mechanism of Dual-Official Group of Ethanolamines on the Chemical Mechanical Polishing of Monocrystalline Silicon. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 11, n. 9, p. 093005, 20 set. 2022.

ZHANG, Y. C. et al. Facile synthesis of submicron Cu₂O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor. **Journal of Crystal Growth**, v. 294, n. 2, p. 278–282, 4 set. 2006.

ZHAO, J. et al. An overview of Cu-based heterogeneous electrocatalysts for CO₂ reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 9, p. 4700–4734, 2020.

ZOU, Y.; WANG, S. An Investigation of Active Sites for electrochemical CO₂ Reduction Reactions: From In Situ Characterization to Rational Design. **Advanced Science**, v. 8, n. 9, p. 2003579, maio 2021.