

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DJULIANY PHATRICK CARVALHO DA SILVA
JULIA ERNANDES SOUZA

**Estudo de processos eletrocatalíticos da redução de CO₂,
mudanças no mecanismo reacional em função das propriedades
dos catalisadores e condições**

São Paulo

2024

DJULIANY PHATRICK CARVALHO DA SILVA
JÚLIA ERNANDES SOUZA

**Estudo de processos eletrocatalíticos da redução de CO₂,
mudanças no mecanismo reacional em função das propriedades
dos catalisadores e condições**

Versão Original

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Eletrocatalíticos

Orientadora: Profa. Dra. Silvia H. Pires Serrano

Coorientador: Dr. Raphael Bacil Prata

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na publicação

Silva, Djuliany Phatrick Carvalho da; Souza, Júlia Ernandes
ESTUDO DE PROCESSOS ELETROCATALÍTICOS DA
REDUÇÃO DE CO₂, MUDANÇAS NO MECANISMO REACIONAL
EM FUNÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES E
CONDIÇÕES

D. P. C. Silva; J. E. Souza

68 p.

Trabalho de Conclusão de Curso - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.CO₂ atmosférico 2.Eletroquímica 3.Economia Circular

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química

Nomes: SILVA, Djuliany Phatrick Carvalho da; SOUZA, Júlia Ernandes.

Título: Estudo de processos eletrocatalíticos da redução de CO₂, mudanças no mecanismo reacional em função das propriedades dos catalisadores e condições

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Aprovado em: 20 de abril de 2024.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Sílvia Helena Pires Serrano

Instituição: Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP)

Assinatura:



Prof. Dr. Martina Costa Reis

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP)

Assinatura:



Dedicamos este trabalho primeiramente a Deus por nos ajudar em tudo, e às nossas famílias e amigos por nos apoiarem durante a sua elaboração.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a contribuição de todos envolvidos na elaboração deste trabalho de conclusão de curso, e gostaríamos de expressar nossa gratidão a cada um, incluindo:

A Deus, por nos fornecer todas as ferramentas necessárias para alcançar nossos objetivos, por nos sustentar durante os momentos turbulentos e por nos conceder a fé que nos permitiu alcançar lugares que jamais imaginamos.

A nossa orientadora, Silvia Helena Pires Serrano, pelo tempo dedicado à orientação de nosso trabalho sobre pontos a serem melhorados, bem como o auxílio na escolha e síntese do catalisador utilizado para redução eletrocatalítica do CO₂.

Agradecemos a nosso coorientador, Raphael Bacil Prata, pelo auxílio na definição e desenvolvimento do tema, pela constante assistência na compreensão e tratamento dos dados, bem como pela disponibilidade para esclarecer eventuais dúvidas que surgiram. Além disso, agradecemos pelo suporte fornecido na elaboração deste relatório.

Ao doutorando do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Victor Vendruscolo, pelo suporte com dúvidas gerais, caracterização da jalpaíta usando a técnica de Difração de Raios-X e por disponibilizar os materiais necessários para a realização dos procedimentos eletroquímicos.

Ao pesquisador do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Helton Pereira Nogueira, pela ajuda na continuidade do processo de caracterização da jalpaíta utilizando as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Análise Termogravimétrica (TGA) simultânea com Termodiferencial (DTA).

Agradecemos a todos os membros do laboratório LABEA pelo incentivo e carinho oferecidos durante as etapas experimentais do trabalho, assim como pelos momentos de descontração compartilhados.

E, por fim, expressamos nossa gratidão aos nossos familiares e amigos, que nos confortaram com palavras de apoio e dedicaram seu tempo para nos apoiar emocionalmente, incentivando-nos a jamais desistir dos nossos sonhos.

RESUMO

SILVA, Djuliany Phatrck Carvalho; SOUZA, Júlia Ernandes. Estudo de processos eletrocatalíticos da redução de CO_2 , mudanças no mecanismo reacional em função das propriedades dos catalisadores e condições. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Enfrentando uma crise ambiental e o aumento sem precedentes nos níveis de CO_2 na atmosfera, a comunidade internacional realizou uma reunião que resultou no estabelecimento do Protocolo de Paris em 2015, no qual as nações se comprometeram não apenas a reduzir as emissões de CO_2 , mas também a promover pesquisas sobre novos materiais capazes de converter o CO_2 atmosférico em produtos comerciais, alinhados aos princípios da economia circular. Para alcançar esse objetivo, a eletroquímica emergiu como uma abordagem fundamental, distinguindo-se por não envolver o uso de solventes nem condições extremas, tornando o processo não apenas economicamente viável, mas também ambientalmente sustentável. Portanto, este trabalho visa desenvolver um material e estudar o mecanismo de redução de CO_2 para otimizar a conversão catalítica do gás, visando implementar uma conversão eficiente no futuro.

Palavras-chave: CO_2 atmosférico, eletroquímica, economia circular.

ABSTRACT

Facing an environmental crisis and the unprecedented rise in the levels of CO_2 in the atmosphere, the international community held the meeting that resulted in the establishment of the Paris Protocol in 2015, in which nations committed themselves not only to reducing CO_2 emissions, but also in promoting research into new materials capable of converting atmospheric CO_2 into commercial products, in line with the principles of the circular economy. To achieve this goal, electrochemistry has emerged as a key approach, distinguishing itself by not involving the use of solvents nor extreme conditions, making the process not only economically viable, but also environmentally sustainable. Therefore, this work aims to develop a material, and study the mechanism of CO_2 reduction to provide the optimization of the catalytical conversion of the gas to in the future implement an efficient conversion.

Keywords: atmospheric CO_2 , electrochemistry, circular economy.

Lista de Figuras

1	Representação esquemática da estrutura da jalpaíta.	18
2	Representação esquemática das etapas adsorptivas da redução eletrocatalítica do CO_2	20
3	Célula eletroquímica utilizada para as medidas experimentais.	23
4	Voltametria cíclica (a) Perturbação elétrica em forma de onda triangular, (b) Sinal de resposta à perturbação elétrica aplicada no eletrodo de trabalho, sendo n o número de elétrons envolvidos, Ox e Red a espécie oxidada e reduzida, respectivamente.	24
5	Parâmetros usados como critérios de reversibilidade eletroquímica.	24
6	Catálise heterogênea PCET equilibrada.	27
7	Representação do conjunto de átomos que absorve e retransmite, esfericamente, ondas de uma frente plana, raios paralelos, que incidem sobre esse conjunto.	28
8	Difração de um feixe incidente.	29
9	Geometria parafocal Bragg-Brentano.	30
10	Esquema do arranjo laboratorial típico de um sistema de espectroscopia Raman.	33
11	Arranjo experimental da síntese lenta de jalpaíta.	35
12	Arranjo experimental da filtração a vácuo do produto da síntese lenta.	36
13	Potenciostato para aplicação de potencial, hardware e software utilizados nas leituras eletroquímicas.	38
14	Sistema de eletrodos acoplados à célula eletroquímica utilizada para as medidas experimentais.	39
15	Arranjo para obtenção de solução saturada de CO_2	40
16	Arranjo para realização da técnica de <i>drop-casting</i>	43
17	Difratograma do sólido obtido via síntese rápida. Condições experimentais: anodo de Cu ($CuK_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV e 10 mA); fenda de 2,5 nm; detector CCD; passo de $0,05^\circ$; velocidade de varredura de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$	45
18	FT-IR espectro em modo ATR da Jalpaíta. Faixa de leitura de 500 a 4000 cm^{-1} , resolução de 24 cm^{-1}	46

19	Termograma da Análise Termogravimétrica (TGA) simultânea com termodiferencial (DTA) da Jalpaíta	47
20	Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE em solução de 1 mol L^{-1} de H_3PO_4 contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial} = 0,0$ V, $E_{\lambda_1} = +0,5$ V, $E_{\lambda_2} = -2,7$ V e $E_{final} = 0,0$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	49
21	Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE em solução de 1 mol L^{-1} de H_3PO_4 e KCl contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial} = 0,0$ V, $E_{\lambda_1} = +0,5$ V, $E_{\lambda_2} = -2,7$ V e $E_{final} = 0,0$ V. Velocidade de varredura: 0,020 Vs^{-1} . Faixa de Concentrações de KCl: $0,01 \leq \nu \leq 1,00$ mol L^{-1}	50
22	Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 1 mol L^{-1} de H_3PO_4 contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial} = 0,0$ V, $E_{\lambda_1} = +0,5$ V, $E_{\lambda_2} = -2,7$ V e $E_{final} = 0,0$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	51
23	Voltamogramas cíclicos normalizados obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 1 mol L^{-1} de H_3PO_4 contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial} = 0,0$ V, $E_{\lambda_1} = +0,5$ V, $E_{\lambda_2} = -2,7$ V e $E_{final} = 0,0$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	52
24	Diagrama esquemático do caminho catalítico ETPT na presença de um tampão.	53
25	Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 1 mol L^{-1} de PBS contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial} = 0,0$ V, $E_{\lambda_1} = +0,5$ V, $E_{\lambda_2} = -2,7$ V e $E_{final} = 0,0$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	54
26	Voltamogramas cíclicos normalizados obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 1 mol L^{-1} de PBS contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial} = 0,0$ V, $E_{\lambda_1} = +0,5$ V, $E_{\lambda_2} = -2,7$ V e $E_{final} = 0,0$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	55
27	Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 1 mol L^{-1} de $H_2PO_4^-$ contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial} = 0,5$ V, $E_{\lambda_1} = -2,7$ V e $E_{final} = 0,5$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	56

28	Voltamogramas cíclicos normalizados obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 1 mol L^{-1} de $H_2PO_4^-$ contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial}=0,5$ V, $E_{\lambda_1}=-2,7$ V e $E_{final}=0,5$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	57
29	Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 3 mol L^{-1} de $H_2PO_4^-$ contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial}=0,5$ V, $E_{\lambda_1}=-2,7$ V e $E_{final}=0,8$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	58
30	Voltamogramas cíclicos normalizados obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 3 mol L^{-1} de $H_2PO_4^-$ contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial}=0,5$ V, $E_{\lambda_1}=-2,7$ V e $E_{final}=0,5$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	58
31	Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 5 mol L^{-1} de $H_2PO_4^-$ contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial}=0,5$ V, $E_{\lambda_1}=-2,7$ V e $E_{final}=0,5$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	59
32	Voltamogramas cíclicos normalizados obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 5 mol L^{-1} de $H_2PO_4^-$ contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial}=0,5$ V, $E_{\lambda_1}=-2,7$ V e $E_{final}=0,5$ V. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0$ Vs^{-1}	60
33	Comparação dos <i>Turnover frequencies</i> (TOF) apresentados em logaritmo, em função do logaritmo da velocidade de varredura em meios distintos. . .	61

Lista de Tabelas

1	Mecanismos reacionais para a eletroredução catalítica de CO_2 a CO e suas inclinações de Tafel	21
2	Reagentes utilizados durante a execução dos experimentos.	34
3	Condições da solução eletrolítica utilizada na voltametria cíclica.	39
4	Valores obtidos de <i>Turnover frequency</i> apresentados em logaritmo em função da velocidade de varredura obtida para diversas condições	61

Lista de Símbolos e Abreviaturas

DRX Difração de Raio-X

FID Detector de ionização de chama

SHE Eletrodo padrão de hidrogênio

ΔE_p Diferença de potencial (V)

ΔT Análise Termogravimétrica

(i_{pa}) Corrente de pico anódico (A)

(i_{pc}) Corrente de pico catódico (A)

θ Ângulo medido entre o feixe incidente

A Área da superfície do eletrodo

ATR Reflectância Total Atenuada

C_O Concentração do analito na forma oxidada

d Distância entre os planos de átomos

D_O Constante de Difusão da espécie eletroativa na solução

D_O Constante de difusão da espécie eletroativa na solução

DTA Análise Térmica Diferencial

E_0^f Potencial padrão formal (V)

$E_{\lambda 1}$ Potencial limite superior da leitura voltamétrica (V)

$E_{\lambda 2}$ Potencial limite inferior da leitura voltamétrica (V)

E_{final} Potencial final da leitura voltamétrica (V)

$E_{inicial}$ Potencial inicial da leitura voltamétrica (V)

E_{pa} Potencial de pico anódico (V)

E_{pc} Potencial de pico catódico (V)

$ETPT$ Transferência de elétron seguida da transferência de próton

F Constante de Faraday (96,485 C/equivalent)

$FT - IR$ Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GCE Eletrodo de carbono vítreo

i_{pa}/i_{pc} Razão entre a corrente de pico anódico e a corrente de pico catódico

i_p Corrente de pico

$i_t(t)$ Corrente de Faraday

k_{CAT} Constante catalítica do sistema (s^{-1})

n Número estequiométrico de elétrons transferidos na reação redox

O Forma oxidada do analito

R Forma reduzida do analito

t Tempo

TGA Análise Termogravimétrica

TOF Frequência de turnover

CV Voltametria Cíclica

ECV Eletrodo de carbono vítreo

FE Eficiência faradaíca

Gt gigatonelada

IHP Plano Interno de Helmholtz

N Número de mols o produto gerado (mol)

OHP Plano Externo de Helmholtz

$PCET$ Transferência de elétrons acoplados a prótons

Q Carga total (C)

R Constante real dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T Temperatura (K)

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Material Proposto	18
1.2	Redução eletrocatalítica de CO_2	19
2	Objetivos	22
2.1	Geral	22
2.2	Específicos	22
3	Princípios Teóricos	22
3.1	Técnica de Voltametria Cíclica	22
3.2	Técnica de Difração de Raio-X	28
3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	31
3.4	Análise Termogravimétrica (TGA) simultânea com termodiferencial (DTA)	31
3.5	Técnica de Espectroscopia Raman	32
4	Metodologia Experimental	34
4.1	Reagentes e Soluções	34
4.2	Síntese do Catalisador	35
4.2.1	Síntese Lenta	36
4.2.2	Síntese Rápida	37
4.3	Caracterização do Catalisador	37
4.3.1	Difração de Raio-x	37
4.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	37
4.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA) simultânea com termodiferencial (DTA)	38
4.4	Procedimentos Eletroquímicos	38
4.4.1	Obtenção dos Voltamogramas Cíclicos em Solução de H_3PO_4 Usando GCE	40
4.4.2	Obtenção dos Voltamogramas Cíclicos em Solução de PBS Usando GCE	43

4.4.3	Obtenção dos Voltamogramas Cíclicos em Solução de H_2PO_4^- Usando GCE	44
5	Resultados e Discussão	45
5.1	Caracterização da Jalpaíta (Ag_3CuS_2)	45
5.1.1	Difração de Raios-X	45
5.1.2	Espectroscopia de Infravermelho FT-IR	46
5.1.3	Análises Termogravimétrica (TGA) e Termodiferencial (DTA) . . .	47
5.2	Comportamento Eletroquímico do CO_2 utilizando GCE em tampão PBS, $\text{pH} = 2,0$	48
5.3	Comportamento Eletroquímico do CO_2 utilizando GCE em tampão PBS, $C = 3,0 M$, $\text{pH} = 2,0$	54
5.4	Comportamento Eletroquímico do CO_2 utilizando GCE em meio contendo H_2PO_4^-	56
5.5	Cálculo do giro do catalisador (Turnover frequency) e comparativo da eficiência dos processos.	60
6	Conclusões	62
7	Perspectivas Futuras	63
	Referências Bibliográficas	64

1 Introdução

A exploração indiscriminada dos recursos naturais está exaurindo ecossistemas causando mudanças drásticas no clima, colocando o futuro da Terra em perigo. Como resultado, antes de atingir um ponto sem retorno, é fundamental criar novas técnicas e procedimentos orientados para um modelo mais sustentável - idealmente com base na economia circular. Em tal situação, os ciclos complexos de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio são usados pela natureza para fornecer soluções. A fotossíntese usa energia solar para transformar substâncias simples como CO_2 e H_2O em oxigênio e glicose. Isso inicia uma complexa cadeia de eventos que envolve todos os seres vivos, criando moléculas cada vez mais complexas que são responsáveis pela maioria das formas de vida na Terra de forma cíclica.^[1]

A energia é necessária para produzir alimentos, bens, aquecer, transportar e atender às demandas de todos os setores econômicos.^[2] Essa dependência agrava o efeito estufa e as mudanças climáticas desfavoráveis. Devido à utilização de combustíveis fósseis como principal fonte de energia, as emissões antropogênicas de dióxido de carbono alcançaram um nível alarmante de 40 Gt em 2019, com um total acumulado de 2000 Gt.^[1]

Uma forma essencial de enfrentar esse desafio é transformar o dióxido de carbono (CO_2) em matéria-prima para a produção de materiais mais complexos e energeticamente ricos. Essa abordagem pode ser viabilizada por meio do uso de recursos de energia renovável.^[3] Como resultado, os processos fotoeletroquímicos são capazes de reduzir o dióxido de carbono em produtos químicos essenciais de maior valor, como solventes orgânicos, fertilizantes e álcoois superiores^[4], o que constitui tecnologias elegantes e verdes para criar cadeias de produção industrial mais sustentáveis.^[5]

No entanto, esses processos são frequentemente ineficazes, fazendo com que os catalisadores sejam essenciais para acelerá-los e aumentar a competitividade. Porém essas aplicações são limitadas porque são normalmente feitas de elementos de metais nobres raros e com alto custo. Essa desvantagem foi superada com sucesso pelo uso da nanotecnologia, que maximizou a eficácia, adaptou a estrutura do sítio ativo e reduziu seu tamanho.

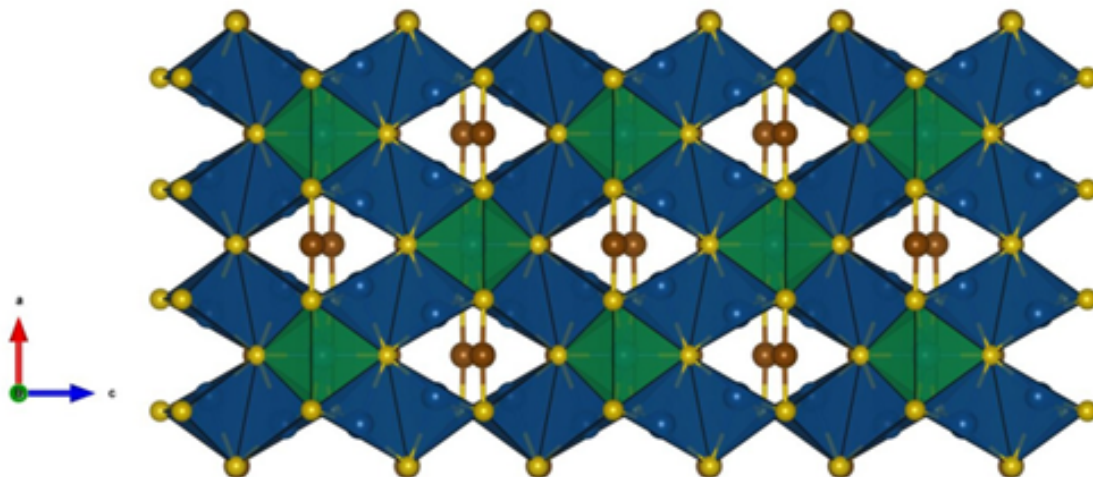
A conversão eletroquímica do CO_2 em CO é uma excelente maneira de usar fontes energéticas renováveis, já que garante uma alta eficiência e faz isso sem usar solventes ou

materiais prejudiciais ao meio ambiente. Devido a sua alta estabilidade, a conversão da molécula de CO_2 tradicionalmente requer materiais com a como o rênio.^[6] No entanto, a conversão eletroquímica evita o uso de materiais dispendiosos e/ou solventes perigosos ao meio ambiente.

1.1 Material Proposto

O material isomórfico à jalpaíta, de fórmula Ag_3CuS_2 , será sintetizado pela rota hidrotérmica mediada ou não por agente carbonáceo.^[7] Pela Figura 1, contempla-se a representação esquemática da estrutura da jalpaíta, em que as esferas amarelas representam o enxofre, laranja o elemento cobre, em azul escuro os tetraedros de AgS_4 e verde-petróleo os octaedros AgS_6 .

Figura 1: Representação esquemática da estrutura da jalpaíta.



Fonte: Neto, Serrano e Neves (1987).

O material puro (ACS) será sintetizado adaptando o procedimento de SERRANO (1988) que partiu de 250 mL de uma solução contendo 10^{-1} mol L^{-1} de nitrato de prata, $5 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} de nitrato de cobre (II) e 6 mol L^{-1} de hidróxido de amônio, este foi adicionado até que observada a formação dos hidróxidos precipitados e a posterior formação dos complexos solúveis ($[Ag(NH_3)_2]^+$ e $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$).

A esta solução, foi adicionada de forma lenta uma solução saturada de tioureia até precipitação quantitativa. A síntese hidrotérmica desse material será realizada através do aquecimento a 60 °C por 4 horas sob fluxo constante de nitrogênio, a fim de se evitar a

oxidação do material.^[9]

Com o propósito de se obter um catalisador suportado por uma matriz carbonácea que atue com trocador de carga de modo mais fácil, um segundo material híbrido com óxido de grafeno (ACS@GO) pode ser produzido. Para isso, utiliza-se a mesma rota sintética de obtenção do ACS, porém com adição de um volume apropriado de óxido de grafeno (GO) $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ na solução de metais complexados. Tal adição deve ser feita anteriormente à adição de tiourea. O volume de óxido de grafeno é considerado baseado na densidade de carga obtida a partir do processo de oxidação e esfoliação do grafite. Para a obtenção do óxido de grafeno será utilizado o método modificado de Hummers com um solução mista de KMnO_4 em H_3PO_4 e H_2SO_4 concentrados.^[8]

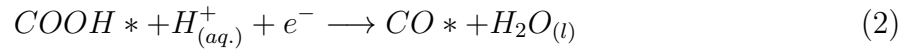
Após a finalização da síntese os sólidos obtidos serão filtrados e lavados para excluir o excesso e possíveis íons não reagidos. O material lavado é então seco em dessecado para posterior utilização. Dessa forma, espera-se sintetizar a jalpaíta (Ag_3CuS_2) e caracterizar o material utilizando-se Difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia Raman.

A partir do material obtido, a avaliação da reatividade e da interface deste, são realizadas por meio de voltamogramas cíclicos e espectroscopia de impedância eletroquímica, respectivamente. Enquanto que para a conversão catalítica do CO_2 , pode ser utilizada a cronoamperometria.

1.2 Redução eletrocatalítica de CO_2

A conversão eletroquímica do CO_2 em CO aborda o tema da separação do CO_2 e sua transformação em gás de síntese, sem usar fontes de energia não renováveis e com alta eficiência. Adicionalmente, o faz sem o uso de solventes ou materiais prejudiciais ao meio ambiente. Apesar disso, a alta estabilidade da molécula de CO_2 tende a dificultar o processo^[10]. No entanto, a conversão eletroquímica evita o uso de materiais caros e/ou solventes perigosos para o meio ambiente. Nesse contexto, é importante o desenvolvimento de materiais de baixo custo, capazes de realizar o processo de eletroredução catalítica do CO_2 . Acredita-se, assim, que esses materiais capazes de converter o CO_2 , tanto gasoso quanto dissolvido em solução aquosa, seguem, em termos gerais, as respectivas equações^[2]:

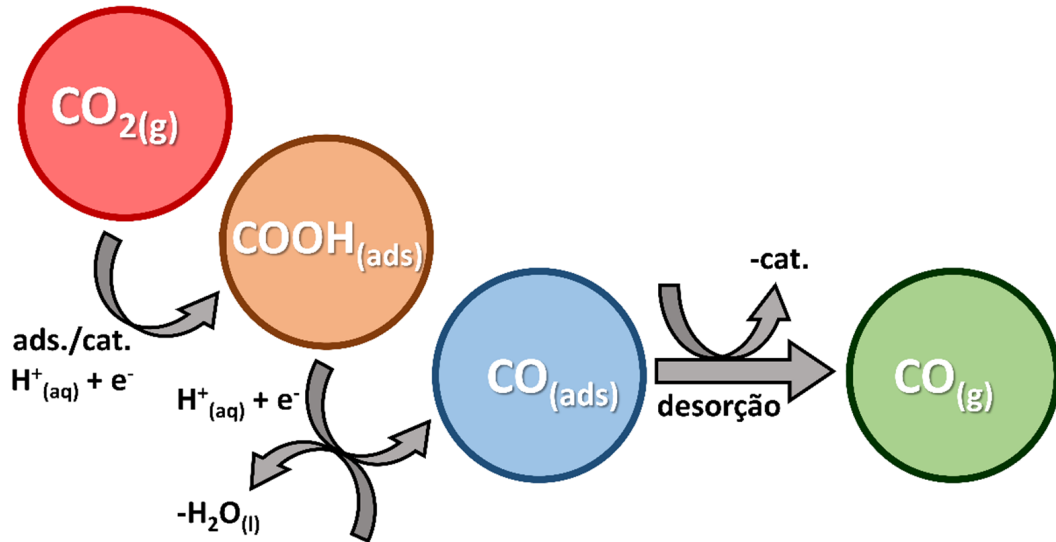




Onde * indica um sítio de adsorção no catalisador e $X*$ um composto adsorvido.

Parte da dificuldade do processo se deve a seu caráter adsortivo, que pode ser representado pelo esquema da Figura 2:

Figura 2: Representação esquemática das etapas adsortivas da redução eletrocatalítica do CO_2



Fonte: Bacil e Araki (2023).

As reações e o esquema mostram principalmente a dependência das etapas adsortivas durante todo o processo, seja para CO_2 ou intermediários. Devido ao fato de ser uma etapa quimiossorbitiva, a formação de ligação ocorre, o que constitui o mecanismo reacional e fornece um fator tanto termodinâmico quanto cinético. Deste modo, a etapa determinante do processo (incluindo a adsorção) determina a eficiência da cinética do processo, bem como os processos de eletroredução catalítica e formação de CO , como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Mecanismos reacionais para a eletroredução catalítica de CO_2 a CO e suas inclinações de Tafel

Produto	Mecanismo Reacional	Inclinação de Tafel/ $mV \text{ dec}^{-1}$
CO	$CO_{2(g)} + HCO_{(aq)}^- + e^- * \longrightarrow COOH * + CO_{3(aq)}^-$ $COOH * + H_2O \longrightarrow COOH * \cdots H^+ + OH_{(aq)}^-$ $COOH * \cdots H^+ + e^- \longrightarrow CO * + H_2O_{(l)}$ $CO * \longrightarrow CO_{(g)} + *$	59
CO	$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + e^- * \longrightarrow COOH * + OH_{(aq)}^-$ $COOH * + HCO_{(aq)}^- \longrightarrow COOH * \cdots H^+ + OH_{(aq)}^- + CO_{3(aq)}^-$ $COOH * \cdots H^+ + e^- \longrightarrow CO * + H_2O_{(l)}$ $CO * \longrightarrow CO_{(g)} + *$	59
CO	$CO_{2(g)} + HCO_{(aq)}^- + e^- * \longrightarrow COOH * + CO_{3(aq)}^-$ $COOH * + HCO_{(aq)}^- \longrightarrow COOH * \cdots H^+ + OH_{(aq)}^- + CO_{3(aq)}^-$ $COOH * \cdots H^+ + e^- \longrightarrow CO * + H_2O_{(l)}$ $CO * \longrightarrow CO_{(g)} + *$	59
CO	$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + e^- * \longrightarrow COOH * + OH_{(aq)}^-$ $COOH * + H_2O \longrightarrow COOH * \cdots H^+ + OH_{(aq)}^-$ $COOH * \cdots H^+ + e^- \longrightarrow CO * + H_2O_{(l)}$ $CO * \longrightarrow CO_{(g)} + *$	59
CO	$CO_{2(g)} + HCO_{(aq)}^- + e^- * \longrightarrow COOH * + CO_{3(aq)}^-$ $COOH * + e^- \longrightarrow CO * + OH_{(aq)}^-$ $CO * \longrightarrow CO_{(g)} + *$	39

Fonte: He et al (2016), Lee et al (2018), Wuttig et al (2016) e Rogers et al (2017).

Baseado nas etapas intermediárias, o material terá a finalidade de maximizar a eficiência eletródica, a qual será observada pela frequência de *turnover* (TOF) (s^{-1})^[16], Equação 4.

$$TOF = \frac{2 k_{CAT}}{1 + e^{\left[\frac{F}{RT}(E-E_f^0)\right]}} \quad (4)$$

Onde k_{CAT} é a constante catalítica do sistema (s^{-1}), F é a constante de Faraday (96486 C/mol), R é a constante real dos gases (8,314 $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), E_f^0 é o potencial formal (V). Enquanto a eficiência geral do processo, será observada pela eficiência faradaica^[17], Equação 5.

$$FE = n N \frac{Q}{F} \quad (5)$$

Onde n é o número de elétrons transferidos, N é o número de mols do produto gerado e Q é a carga total (C).

2 Objetivos

2.1 Geral

Preenchendo o conceito de economia circular e da química verde, o objetivo deste trabalho é desenvolver um material de baixo custo capaz de reduzir o CO_2 atmosférico através de um sistema eletrocatalítico.

2.2 Específicos

- Sintetizar o catalisador jalpaíta (Ag_3CuS_2);
- Estudar o mecanismo envolvido no processo de eletrocatalise de CO_2 ;
- Avaliar a viabilidade da aplicação deste mecanismo na síntese de produtos de interesse comercial, como o ácido acético e alcoóis superiores;

3 Princípios Teóricos

A seguir serão descritas, de forma abreviada, as principais técnicas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho.

3.1 Técnica de Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica usada em estudos exploratórios de processos eletroquímicos. Essa abordagem visa elucidar os eventos na superfície do sensor, centrando-se nos processos eletródicos. Nestes, elétrons transitam entre a molécula e a superfície do eletrodo, ocorrendo tanto na oxidação (transferência de elétrons da molécula para o eletrodo) quanto na redução (transferência de elétrons do eletrodo para

a molécula). Essas reações de transferência eletrônica são heterogêneas, dado que uma fase é sólida (o eletrodo) e a outra líquida (a solução).^[18]

A célula eletroquímica, ilustrada na Figura 3, constitui o aparato essencial para tais investigações. Para aplicação do potencial emprega-se o instrumento potenciostato, cuja principal função é a aplicação do potencial entre os eletrodos de referência e trabalho com uma menor interferência ocasionada pela queda ôhmica (IR).

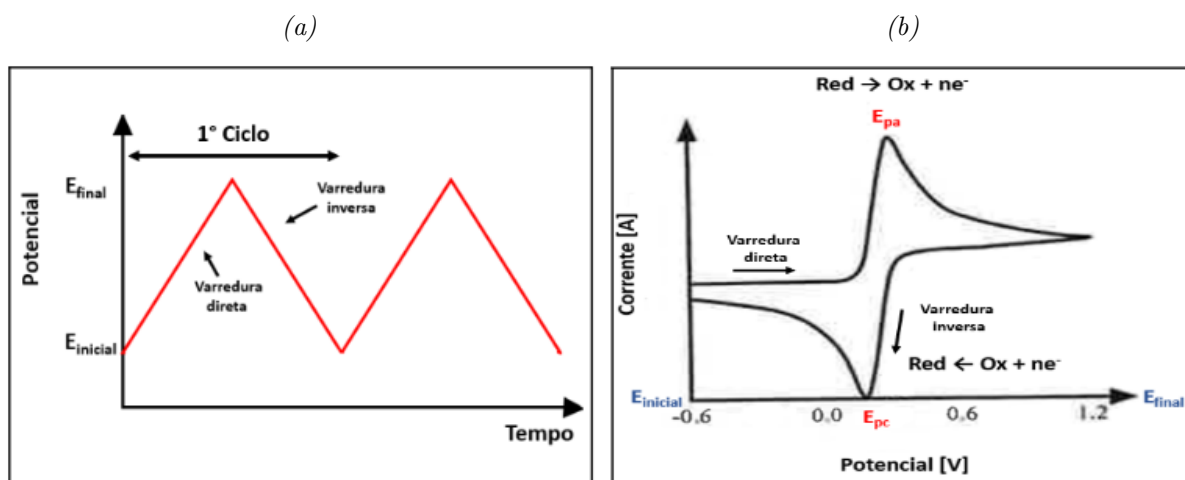
Figura 3: Célula eletroquímica utilizada para as medidas experimentais.



Fonte: Skoog, West, Holler, Crouch (2006).

O potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, enquanto a corrente é medida entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo.^[18] O eletrólito utilizado deve ser inerte, com concentrações pelo menos 100 vezes maiores do que o composto a ser analisado. Isso é crucial para aumentar a condutividade do meio e reduzir a corrente de migração resultante do campo elétrico aplicado. O tipo de perturbação elétrica aplicada ao sensor de trabalho e o sinal de resposta obtido podem ser visualizados nas Figuras 4a e 4b, respectivamente. Essa abordagem proporciona uma compreensão detalhada dos processos eletroquímicos, sendo essencial para investigações analíticas.

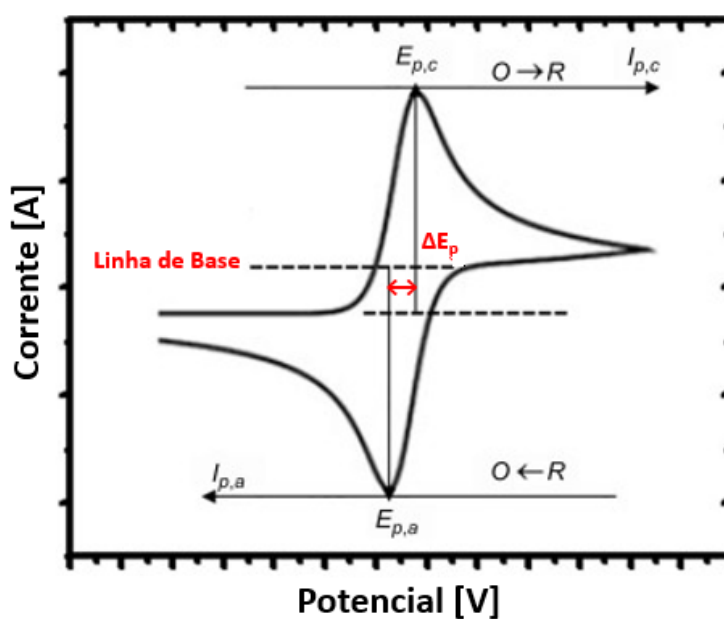
Figura 4: Voltametria cíclica (a) Perturbação elétrica em forma de onda triangular, (b) Sinal de resposta à perturbação elétrica aplicada no eletrodo de trabalho, sendo ne -o número de elétrons envolvidos, Ox e Red a espécie oxidada e reduzida, respectivamente.



Fonte: Próprio autor (2022).

Os principais parâmetros observados por meio do voltamograma cíclico são: o potencial de pico anódico (E_{pa}), corrente de pico anódico (i_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico catódico (i_{pc}) e a diferença de potencial obtida entre os potenciais catódico e anódico (ΔE_p)^[20]. Tais parâmetros são ilustrados na Figura 5.

Figura 5: Parâmetros usados como critérios de reversibilidade eletroquímica.



Fonte: Próprio autor (2022).

A reação de transferência de carga pode ser seguida, anterior ou posteriormente, por transferência de prótons, fenômenos de adsorção, ou até mesmo reações químicas acopladas. Em casos de acoplamento químico, uma espécie química formada na superfície do eletrodo pode, por exemplo, passar por um ataque nucleofílico, resultando em outra espécie com propriedades distintas da espécie original. Assim, a voltametria cíclica emerge como uma técnica exploratória, capaz de oferecer uma visão suporte ao estudo.

Quando a transferência de carga ocorre sem complicações, o sistema pode ser classificado como reversível ou irreversível. Na reversibilidade, uma substância que foi inicialmente oxidada na superfície do eletrodo pode ser reduzida quando o potencial de varredura é invertido. Isso se manifesta na aparição de um novo pico no voltamograma, agora no sentido de redução.

Ademais, o catalisador estudado, isto é, a jalpaíta, é um mineral que contém cobre, chumbo e enxofre. Na sua forma natural, a jalpaíta pode atuar como um catalisador heterogêneo, especialmente quando o cobre presente pode desempenhar um papel catalítico.

Neste caso, a voltametria cíclica (CV) serve como técnica aporte para investigação de sistemas que envolvem catalisadores de transferência de elétrons acoplados a prótons (PCET). Essa abordagem permite examinar tanto meios contendo soluções tamponadas quanto em meios aquosos não tamponados. No contexto deste estudo, focou-se em sistemas tamponados, em que se podem surgir limitações de difusão originadas pela solução tampão, além da possibilidade de a sequência da transferência de elétrons acoplados a prótons se tornar o passo limitante da taxa de reação.

Além disso, a voltametria cíclica emerge como uma ferramenta altamente eficaz para adquirir informações cinéticas de forma ágil, em contraste com as medições mais difíceis do gráfico Tafel, conduzidas ponto a ponto em estado estacionário. Entretanto, é importante notar que as medições em estado estacionário apresentam uma vantagem significativa ao estarem isentas da interferência capacitiva, além de possibilitarem um processo mais simplificado para a correção da queda ôhmica.^[21]

Outro ponto importante é que a forma, posição e intensidade da onda CV podem ser avaliadas em termos das penalidades termodinâmicas e cinéticas associadas a cada mecanismo.^[21] Esses parâmetros refletem não apenas a energia necessária para iniciar

uma reação, mas também a velocidade com que ela ocorre e a estabilidade do sistema. A avaliação detalhada dos perfis eletroquímicos fornece parâmetros para o entendimento e otimização dos processos catalíticos, destacando a importância de abordagens integradas que considerem tanto os aspectos termodinâmicos quanto os cinéticos.

Catalisadores moleculares de transferência de elétrons acoplados a prótons (PCET) em reações eletroquímicas referem-se a moléculas que realizam uma transferência de elétrons na superfície do eletrodo e uma transferência de prótons com um co-substrato ácido/base antes de reagir com o substrato alvo. Posteriormente, a reação do substrato com a forma ativa do catalisador eventualmente regenera a molécula inicial. Neste trabalho, ampliou-se essa investigação para compreender mais profundamente os mecanismos subjacentes e as implicações termodinâmicas e cinéticas dos sistemas catalíticos PCET em diferentes condições de meio, proporcionando assim uma base sólida para otimização futura e desenvolvimento de catalisadores mais eficientes.^[21]

A falta de conjugação entre o catalisador molecular heterogêneo e o material condutor resulta em uma porção catalítica molecular longe do Plano Interno de Helmholtz (IHP) e localizada dentro ou perto do Plano Externo de Helmholtz (OHP). Nessa configuração, a camada dupla elétrica não influencia significativamente, e a transferência de elétrons entre o eletrodo condutor e o catalisador molecular é simplificada como uma simples transferência de elétrons da esfera externa. Isso é observado mesmo quando o catalisador é imobilizado através de ligações químicas não conjugadas ou interações físicas fracas com o material condutor, especialmente em meio a uma alta concentração de eletrólito de suporte. A presença de uma onda CV superficial bem definida geralmente indica a eficácia de um catalisador molecular heterogêneo.^[21]

A camada de catalisador se comporta como uma monocamada. Para isso, é necessário assumir que cada catalisador está em contato eletrônico direto com o suporte condutor, facilitando o transporte eficiente de elétrons por salto dentro do revestimento, e que não há limitações significativas no transporte de massa do substrato/co-substrato na camada do revestimento.^[21]

Adicionalmente, uma reação rápida entre o substrato e a forma ativada do catalisador pode resultar na limitação cinética da reação eletroquímica global através do processo PCET. A via PCET desempenha um papel fundamental na determinação de métricas catalíticas, tais como a frequência máxima de rotação e a frequência de rotação

a um determinado sobrepotencial.^[21]

Neste quesito, em sistemas tamponantes, deve-se realizar a normalização da corrente elétrica, a partir dos voltamogramas cíclicos obtidos experimentalmente, pela Equação 6^[21]:

$$i_{normalizada} = \frac{i}{FSC_b\sqrt{DF\nu/RT}} \quad (6)$$

Onde, ν velocidade de varredura (V/s), i é a corrente elétrica obtida experimentalmente (A), F é a constante de Faraday (96485,332 C/mol), S é a área geométrica da superfície do eletrodo (0,071 cm²), C_b é a concentração da solução tampão (mol/cm³), D é o coeficiente de difusão (cm²/s), R é a constante real dos gases (8,31 J/mol K), T é a temperatura (K).

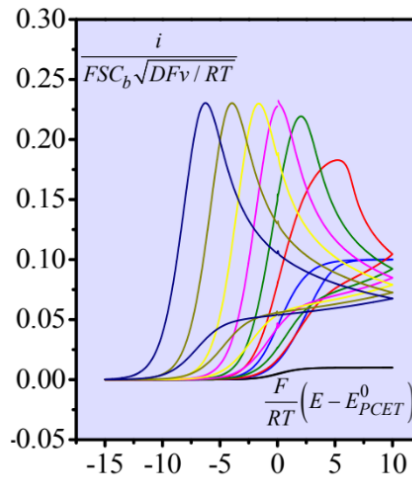
O valor do eixo da abscissa, que corresponde ao potencial normalizado, é determinado pela Equação 7^[21]:

$$E_{normalizado} = \frac{F}{RT} (E - E_{PCET}^0) \quad (7)$$

Onde, E potencial obtido por meio das condições experimentais (V/s).

Diante disso, como resultado gráfico, obtém-se o perfil mostrado na Figura 6.

Figura 6: Catálise heterogênea PCET equilibrada.



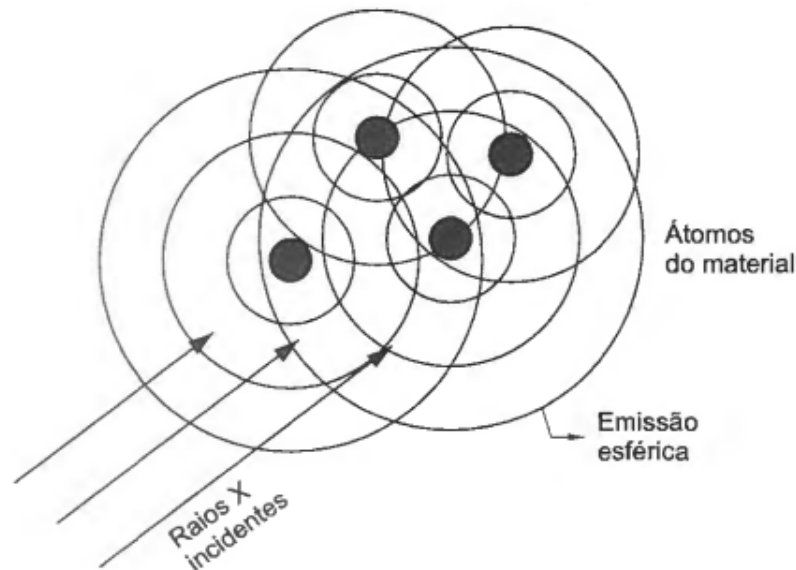
Fonte: Costentin (2020).

3.2 Técnica de Difração de Raio-X

O fenômeno de difração resulta da interferência entre ondas quando um feixe de raios X incide sobre um monocristal, desencadeando vários eventos na interação entre radiação e matéria. Um desses eventos é a difração, uma fração do feixe incidente que emerge do cristal com o mesmo comprimento de onda, mas em uma direção diferente.^[22]

Pode-se simplificar um cristal como um arranjo ordenado de átomos, compostos por núcleos positivos e elétrons negativos. Uma onda eletromagnética é um campo oscilante que se propaga pelo espaço. Ao atingir o conjunto de cargas, núcleos e elétrons, a oscilação do campo elétrico induz a vibração dessas cargas. Devido à alta frequência da oscilação, característica dos raios X, apenas os elétrons, por sua leveza, conseguem responder a essa excitação. Dessa forma, cada elétron no átomo age como uma "antena" receptora e retransmissora de raios X.^[22]

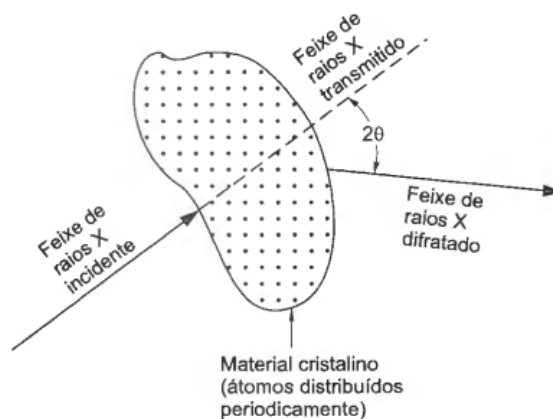
Figura 7: Representação do conjunto de átomos que absorve e retransmite, esfericamente, ondas de uma frente plana, raios paralelos, que incidem sobre esse conjunto.



Fonte: Rodrigues (2005).

A interferência entre ondas demonstra que, quando o arranjo de átomos absorvedores e retransmissores de raios-X é periódico, ou seja, cristalino, ocorre o fenômeno da difração. Nesse processo, uma porção da energia do feixe incidente é desviada para uma direção específica, denominada feixe difratado, conforme esquematizado pela Figura 8.

Figura 8: Difração de um feixe incidente.



Fonte: Rodrigues (2005).

Pela Figura 8, observa-se que o feixe incidente, proveniente de uma direção específica em relação ao material cristalino, será dividido em outros dois feixes após a sua passagem no cristal, de modo que uma parte será transmitida na mesma direção de origem e a outra será difratada, e esta com um ângulo de 2θ , conforme indicado. Assim, o feixe que será difratado recebe o nome de feixe espalhado e o ângulo θ é mais conhecido como ângulo de Bragg, espalhamento ou ângulo de difração.^[22] Outrossim, em materiais com uma disposição periódica de átomos no espaço, como é característico em estruturas cristalinas, a difração de raios-X ocorre em direções de espalhamento que atendem a Lei de Bragg^[22], conforme indica Equação 8.

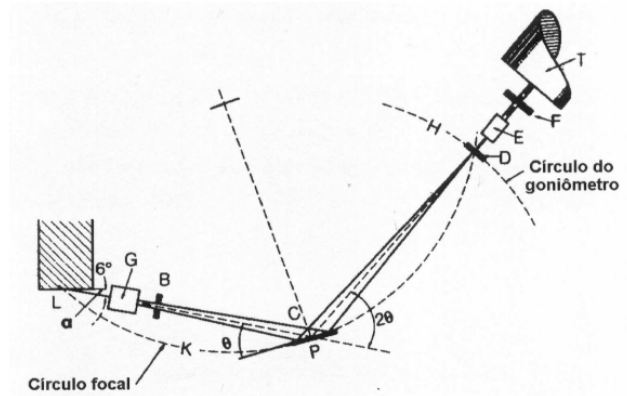
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (8)$$

Em que θ é referente ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos de cristal; d é a distância entre os planos de átomos e n representa a ordem de difração.

O conhecimento desse ângulo de Bragg traz informações relevantes sobre o arranjo dos átomos de um cristal.

Ademais, a técnica tem como aporte instrumentos de medida como o difratômetro e as camadas de monocristais, sendo a primeira a mais utilizada. Com isso, no difratômetro comum capta o eixo difratado através de um detector, de acordo com o representado pela Figura 9.

Figura 9: Geometria parafocal Bragg-Brentano.



Fonte: Jenkins (1989).

Avaliando a Figura 9, tem-se que o feixe difratado apresentam picos que diferem da linha de base e, isso só é possível, se registrado num espectro de intensidade em função do ângulo 2θ e, assim, gerando o padrão difratométrico.

O padrão difratométrico se refere a perfis de reflexões, que são as difrações, individuais ou picos difratados, em que cada um apresenta uma respectiva altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem aos pouco conforme se distanciam da posição de altura máxima do pico. Dessa forma, a intensidade que é integrada é proporcional à intensidade de Bragg e cada composto cristalino tem um padrão difratométrico característico.^[22]

A técnica começa com a geração de raios-X, normalmente por meio de um tubo de raios-X. Este tubo produz raios-X de alta energia que são direcionados para o material a ser estudado. Os raios-X incidentes atingem um cristal, que pode ser um monocristal (um único cristal grande) ou um policristal (muitos cristais pequenos aleatoriamente orientados). Ao interagir com o cristal, os raios-X são difratados pelos planos cristalinos e isso ocorre de acordo com a lei de Bragg, que descreve a interferência construtiva de ondas refletidas em planos atômicos específicos dentro do cristal.^[22]

Assim, os raios-X difratados produzem padrões característicos de difração, sendo estes padrões capturados por um detector, que pode ser uma placa fotográfica ou um detector eletrônico, dependendo da aplicação. Os padrões de difração resultantes são então analisados para extrair informações sobre a estrutura cristalina do material, incluindo a determinação das distâncias entre os planos atômicos e as orientações dos cristais. A avaliação dos padrões de difração permite a identificação dos compostos presentes no

material e, em muitos casos, a quantificação das fases cristalinas, sendo essencial para estudos estruturais de compostos.^[22]

3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), ou Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, é uma técnica analítica utilizada para identificar compostos químicos com base na absorção de luz infravermelha.^[24]

Na FT-IR, uma amostra é exposta a radiação infravermelha em diferentes comprimentos de onda. As moléculas na amostra absorvem a energia infravermelha em comprimentos de onda específicos, o que resulta em vibrações moleculares características. Essas vibrações são únicas para cada tipo de ligação química e, portanto, podem ser usadas para identificar os compostos presentes na amostra.^[24]

A técnica utiliza um interferômetro para converter os sinais de absorção em espectros, que são então analisados para identificar os componentes da amostra. A FT-IR é amplamente utilizada em diversas áreas, como química, farmacologia, biologia, materiais, entre outras, devido à sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a composição química das amostras.^[24]

3.4 Análise Termogravimétrica (TGA) simultânea com termogravimétrica diferencial (DTA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica que se baseia na observação da variação de massa de uma amostra ao longo do tempo ou em função da temperatura. Essa variação de massa ocorre como resultado de transformações físicas, como sublimação, evaporação ou condensação, e transformações químicas, como degradação, decomposição ou oxidação.^[25]

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica precisa para detectar mudanças físicas ou químicas em uma substância enquanto a temperatura é sistematicamente variada. Durante o experimento, as alterações na amostra em resposta à temperatura são capturadas pela medida da diferença de temperatura (ΔT) no DTA, revelando transições de fase, reações químicas e outras transformações importantes.^[25]

Ao combinar TGA e DTA em uma análise simultânea, é possível obter uma compreensão mais completa das mudanças térmicas que ocorrem na amostra, correlacionando as variações de massa com as mudanças de temperatura e identificando eventuais reações ou transformações que ocorrem durante o aquecimento.

Na parte da técnica TGA, a amostra é aquecida gradualmente em uma atmosfera controlada (como ar, nitrogênio, vácuo, entre outros). Um sensor de balança registra a variação de massa da amostra conforme a temperatura aumenta. A TGA é útil para estudar a decomposição térmica, a volatilização, a oxidação, a desidratação e outras mudanças físicas ou químicas que ocorrem com a amostra durante o aquecimento.

Já na etapa da DTA, a amostra é aquecida simultaneamente com uma amostra de referência (que normalmente é inerte ou não reage). Um termopar sensível à temperatura registra a diferença de temperatura entre a amostra e a referência conforme a temperatura aumenta. A DTA é capaz de detectar mudanças exotérmicas (liberação de calor) e endotérmicas (absorção de calor) na amostra, tais como transições de fase, reações químicas, fusão, cristalização, entre outras.

3.5 Técnica de Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma das mais importantes técnicas de espectroscopia vibracional.^[26] Nesta técnica, avalia-se a interação da radiação com as vibrações moleculares a fim de identificar, caracterizar e elucidar estruturas de moléculas e compostos além de monitorar e controlar reações químicas.^[26,27]

Nesse sentido, a espectroscopia Raman baseia-se no efeito Raman que é caracterizado por uma variação na frequência de uma parte da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas.^[27] Tal espalhamento ocorre devido a interação de uma luz monocromática eletromagnética com as moléculas de uma amostra de modo que a molécula, inicialmente em um nível vibracional do estado eletrônico fundamental, é excitada pelos fótons incidentes e passa para um estado virtual (intermediário) e, após isso, de forma praticamente instantânea, esta molécula se recupera deste estado intermediário. Esta recuperação se dá por meio de três formas diferentes.^[27]

Na primeira, ocorre o espalhamento de maneira elástica (dispersão Rayleigh) no qual, aplicando-se o princípio da conservação de energia, a energia do fóton é a mesma antes e após sua interação com a matéria já que o fóton é espalhado sem sofrer alteração

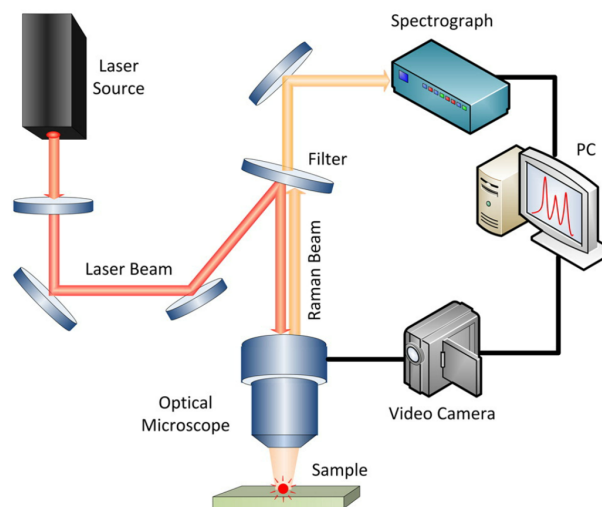
em seu valor de comprimento de onda.^[26,27]

Na segunda, o espalhamento acontece de maneira inelástica (efeito Raman) e é do tipo Stokes em que durante a interação com o fóton incidente a molécula recebe energia de forma que o fóton espalhado perde a mesma porção de energia que a molécula adquiriu. Sendo assim, o fóton espalhado possui energia menor que a do incidente e a molécula, ao retornar do estado virtual ao estado fundamental, adquire um nível energético mais alto quando comparado com seu nível inicial.^[26,27]

Na terceira, o espalhamento também se dá de maneira inelástica (efeito Raman), porém é do tipo anti-Stokes. Neste caso, devido a chamada distribuição de Boltzmann é possível que, em condições ambientes, um número finito de moléculas já estejam vibracionalmente excitadas e, ao interagir com a radiação eletromagnética, elas acabam perdendo energia. Sendo assim, o fóton espalhado adquire a energia dissipada pelas moléculas e a molécula, ao passar do estado virtual de volta para seu estado fundamental, possui um nível energético mais baixo do que quando comparado a seu nível inicial.^[26,27]

Um sistema típico de espectroscopia Raman utilizado em laboratório pode ser visualizado na Figura 10 no qual um feixe incidente de laser é focado na amostra por meio de um microscópio óptico, os fótons espalhados pela amostra são focados e filtrados (classificação de comprimento de onda através de monocromador ou interferômetro) e, em seguida, são coletados em um espectrômetro que passa as informações detectadas para um computador.^[26,28]

Figura 10: Esquema do arranjo laboratorial típico de um sistema de espectroscopia Raman.



Fonte: Tu e Chang (2012).

A partir disso, tem-se como resposta um espectro para cada molécula e/ou estrutura cristalina que contém diferentes bandas vibracionais caracterizadas por sua frequência (energia), intensidade (caráter polar ou polarizabilidade) e formato (ambiente de ligações) que fornecem informações úteis a respeito da amostra analisada que podem ser usadas para, dentre outras coisas, caracterizá-las. Isto é possível já que os níveis de energia vibracional são únicos para cada molécula e as frequências dessas vibrações moleculares dependem das massas dos átomos, de seu arranjo geométrico e da força de suas ligações químicas.^[26,27]

4 Metodologia Experimental

4.1 Reagentes e Soluções

A Tabela 2 lista os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais que serão descritos nas seções posteriores, fornecendo informações sobre sua procedência e número de catálogo correspondente.

Tabela 2: Reagentes utilizados durante a execução dos experimentos.

Reagente	Procedência	N° Catálogo
Nitrato de Cobre II	Merck	1.02753.1000
Nitrato de Prata	Merck	1.01512.0250
Tioureia	Reagen	—
Acetonitrila (ACE)	Sigma-Aldrich	1.00337.6218
n.n-Dimetilformamida (DMF)	Synth	—
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Sigma-Aldrich	5.43900.1000
Ácido Fosfórico (solução 1 M)	—	—
Cloreto de Potássio (KCl)	Sigma-Aldrich	1.00297.6177
Spray de diamante (3 μm)	Kemet	—
Suspensão de diamante policristalino (1 μm)	Buehler	—
Tampão fosfato-salino (PBS) 1 M	—	—
Dihidrogenofosfato de Sódio (NaH_2PO_4)	Merck	1.06346.1000

Fonte: Próprio autor (2024).

4.2 Síntese do Catalisador

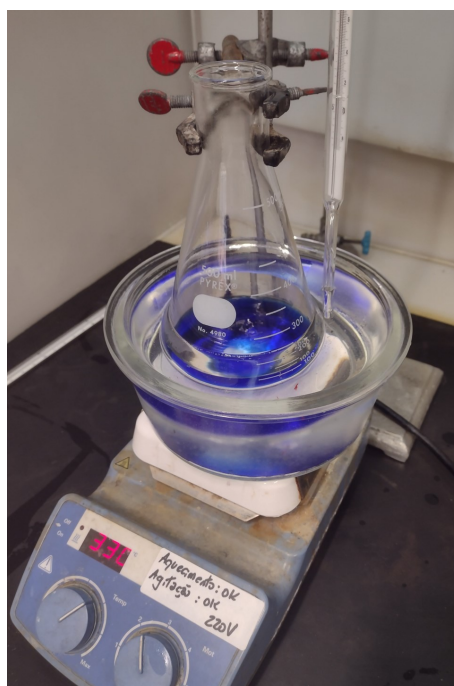
Inicialmente, preparou-se 250 mL de uma solução contendo os elementos do catalisador jalpaíta, prata e cobre. Para isso, utilizou-se a proporção de 3:1 de $AgNO_3$ e $Cu(NO_3)_2$ a fim de obter a composição esperada Ag_3CuS_2 . Para tanto, a concentração necessária de $AgNO_3$ foi de 0,15 M, enquanto a de $Cu(NO_3)_2$ foi de 0,05 M, sendo estas concentrações resultantes das medições das massas requeridas em balança analítica.

Além disso, a esta mesma solução, adicionou-se solução estoque de NH_4OH de modo a obter concentração final de 3,0 M. O objetivo de se utilizar esta base é reduzir o enxofre presente na estrutura da tioureia que será posteriormente adicionado no decorrer da síntese.

Logo após, preparou-se a solução de $(NH_2)_2CS$, adicionando quantidade suficiente deste reagente em 100 mL de água deionizada até sua saturação. Tal solução foi posteriormente adicionada à solução contendo os metais da jalpaíta através de diferentes métodos que caracterizam as sínteses lenta e rápida, conforme detalhado nas seções 4.2.1 e 4.2.2, respectivamente.

Ambas as sínteses foram executadas utilizando o arranjo da Figura 11:

Figura 11: Arranjo experimental da síntese lenta de jalpaíta.



Fonte: Próprio autor (2024).

Nos dois casos, o erlenmeyer foi colocado em um banho de óleo de silicone aquecido a uma temperatura de cerca de 90°C, garantindo que a solução contida no erlenmeyer permanecesse em torno de 70°C. As temperaturas foram monitoradas continuamente e, quando necessário, ajustou-se a temperatura da manta aquecedora (IKA C-MAG HS 4) para garantir condições ideais de reação.

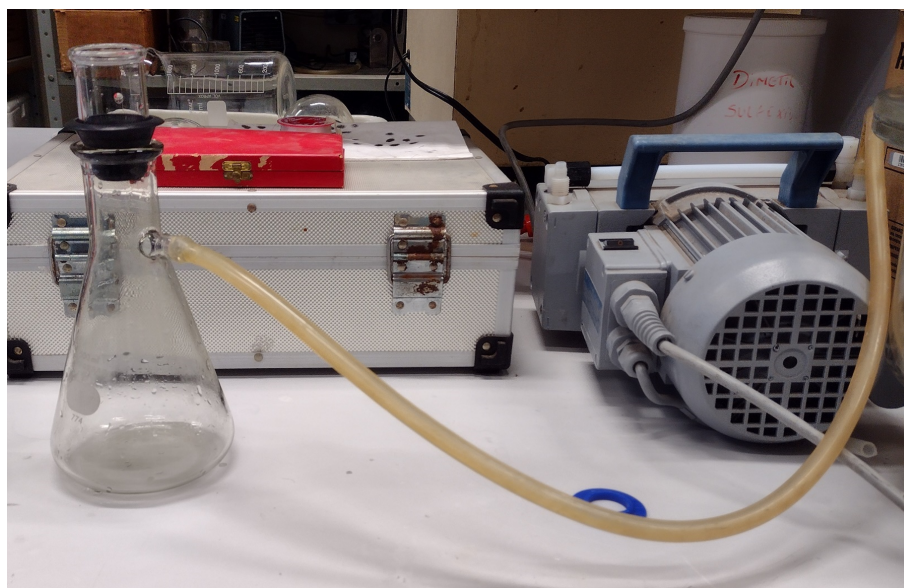
4.2.1 Síntese Lenta

Na síntese lenta, a solução saturada de tiourea foi adicionada em incrementos de 4 gotas, a intervalos de aproximadamente cinco minutos. Essa adição foi feita à solução contendo a mistura de nitrato de prata e cobre, na proporção 3:1, e hidróxido de amônio, até que fosse observada a mudança completa de coloração, indo de azul para incolor, o que caracteriza a adição quantitativa que totalizou 10 mL.

Posteriormente, para garantir um excesso de enxofre, foram adicionados 10 mL da solução de tiourea em três etapas, com homogeneização entre cada adição.

Então, manteve-se a mistura em aquecimento por cerca de 4 horas. Em seguida, após o resfriamento da mistura, o sólido recém sintetizado foi separado por filtração a vácuo, conforme a Figura 12.

Figura 12: Arranjo experimental da filtração a vácuo do produto da síntese lenta.



Fonte: Próprio autor (2024).

4.2.2 Síntese Rápida

Na síntese rápida, 2 mL da solução saturada de tiourea foram adicionados a cada cinco minutos ao erlenmeyer contendo a mistura de nitrato de prata e cobre, na proporção de 3:1, juntamente com hidróxido de amônio. Essa adição foi realizada até a completa mudança de coloração, passando de azul para incolor, indicando a adição quantitativa.

Após isso, da mesma forma que na síntese lenta, acrescentou-se 10 mL da solução de tiourea três vezes homogeneizando entre cada adição.

Então, manteve-se a mistura em aquecimento por cerca de 2 horas. Em seguida, após o resfriamento da mistura, o sólido recém sintetizado foi separado por filtração a vácuo, conforme arranjo equivalente ao da Figura 12.

4.3 Caracterização do Catalisador

Os sólidos sintetizados depois de secos foram macerados e, a fim de determinar quais produtos resultantes das sínteses, realizou-se diferentes métodos de caracterização. A técnica de caracterização por difração de raio-X indica a estrutura cristalina e composição do analito, a espectroscopia FT-IR pode mostrar compostos não detectados na difração de raio-X que fazem parte do sólido estudado e as análises termogravimétrica e termodiferencial revelam o comportamento térmico do material analisado. As seções a seguir apresentam o procedimento experimental realizado em tais técnicas de caracterização:

4.3.1 Difração de Raio-x

A difratometria de raios X (DRX) foi realizada no pó resultante em um Brucker D2 PHASER através de uma radiação incidente gerada por um ânodo de Cu ($\text{CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV e 10 mA) usando uma fenda de 2,5 nm e detector CCD, passo de $0,05^\circ$ e velocidade de varredura de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada no sólido sintetizado em um espectrômetro Alpha II da Bruker, com módulo ATR.

A faixa de leitura utilizada partia de 500 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 24 cm^{-1} .

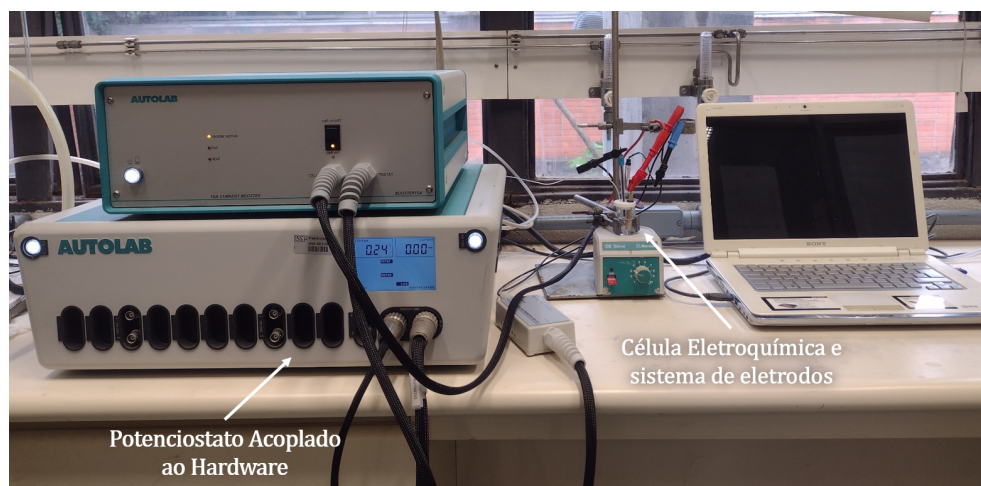
4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) simultânea com termodiferencial (DTA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada simultaneamente com a análise termodiferencial (DTA) no produto da síntese em um DTG-60 da Shimadzu. Para isso, utilizou-se rampa a partir da temperatura ambiente até 950 graus Celsius com rampa de 10 graus celsius por minuto e atmosfera inerte de N_2 5.0 (99,999% de pureza) a 50 mLmin^{-1} .

4.4 Procedimentos Eletroquímicos

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT128N, conectado a uma célula de trabalho com capacidade de 30,0 mL. Esta célula continha os três tipos de eletrodos essenciais para a obtenção das medidas eletroquímicas: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo (auxiliar), conforme ilustrado na Figura 13. Os dados foram obtidos via software NOVA versão 1.11.

Figura 13: Potenciostato para aplicação de potencial, hardware e software utilizados nas leituras eletroquímicas.

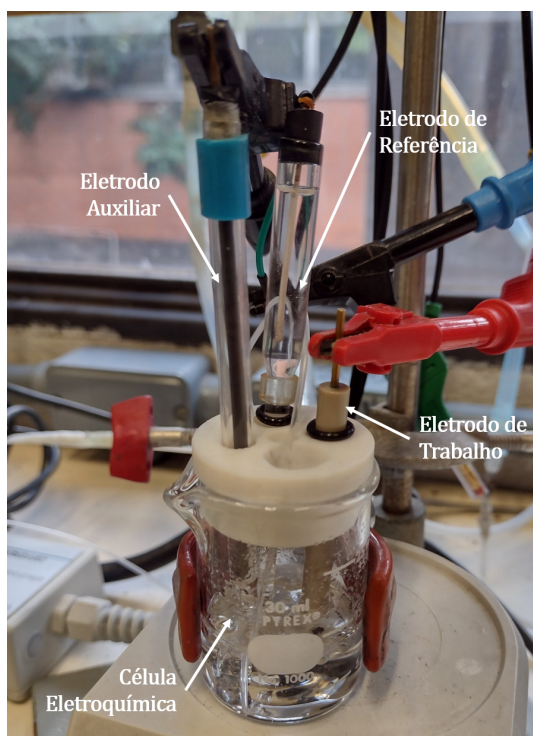


Fonte: Próprio autor (2024).

O eletrodo de trabalho utilizado para a realização das medidas foi o de carbono vítreo (GCE). O eletrodo de referência foi Ag/AgCl , KCl_{sat} e o eletrodo auxiliar (contra-

eletrodo) de platina. A Figura 14 mostra a montagem dos eletrodos que foram utilizados durante leituras eletroquímicas.

Figura 14: Sistema de eletrodos acoplados à célula eletroquímica utilizada para as medidas experimentais.



Fonte: Próprio autor (2024).

As diferentes condições experimentais aplicadas para obtenção dos voltamogramas cíclicos estão dispostas na Tabela 3 e serão melhor detalhadas nas próximas seções.

Tabela 3: Condições da solução eletrolítica utilizada na voltametria cíclica.

	Eletrólito	Superfície Eletródica	Variável	Intervalo de Variação
(1)	H ₃ PO ₄ 1 M	Sem modificação	ν	0,010 – 7,0 V s ⁻¹
(2)	H ₃ PO ₄ 1 M + KCl	Sem modificação	[KCl]	0,010 – 1,00 M
(3)	H ₃ PO ₄ 1 M	Modificado	ν	0,010 – 7,0 V s ⁻¹
(4)	PBS 1 M	Modificado	ν	0,010 – 7,0 V s ⁻¹
(5)	H ₂ PO ₄ ⁻ 1 M	Modificado	ν	0,010 – 7,0 V s ⁻¹
(6)	H ₂ PO ₄ ⁻ 3 M	Modificado	ν	0,010 – 7,0 V s ⁻¹
(7)	H ₂ PO ₄ ⁻ 5 M	Modificado	ν	0,010 – 7,0 V s ⁻¹

Fonte: Próprio autor (2024).

4.4.1 Obtenção dos Voltamogramas Cíclicos em Solução de H_3PO_4 Usando GCE

A fim de analisar a influência da jalpaíta na catálise proposta, realizou-se um teste em branco com meio contendo H_3PO_4 1 M e sem a modificação da superfície do eletrodo de trabalho.

Para a obtenção dos voltamogramas referentes a este meio, foram adicionados 10,0 mL dessa solução à célula eletroquímica que, em seguida, foi saturada durante 10 min com CO_2 proveniente de gelo seco, conforme arranjo experimental da Figura 15, em que gelo seco é armazenado em um kitassato cuja abertura maior é vedada com um pedaço de filme plástico de parafina (Parafilm) e a menor é acoplada a mangueiras cujo diâmetro diminui progressivamente e sua extremidade é inserida na célula e mantida nela até o fim de todas as medições de modo a manter a saturação.

Figura 15: Arranjo para obtenção de solução saturada de CO_2



Fonte: Próprio autor (2024).

Enquanto isso, o eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi polido utilizando suspensões de diamante com tamanhos de partículas decrescentes de $3,0\ \mu\text{m}$ e $1,0\ \mu\text{m}$, fornecidas pela Kemet e pela Buehler, respectivamente, aplicadas em um pedaço de feltro de poliéster.

Essa etapa teve como objetivo principal eliminar possíveis interferências na interface do eletrodo de trabalho que poderiam afetar os estudos sistemáticos e a reprodutibilidade dos dados obtidos.

Após isso, realizou-se a limpeza eletroquímica da superfície do GCE através de uma solução de tampão fosfato 1 M em pH 7,4, cujos parâmetros utilizados foram: $E_{inicial} = 0,0 V$, $E_{\lambda_1} = +2,0 V$, $E_{\lambda_2} = -2,0 V$, $E_{final} = 0,0 V$, velocidade de varredura aplicada de $1,0 V s^{-1}$ e 4 ciclos completos.

Logo depois, repetia-se a etapa de polimento descrita e, então, iniciava-se a leitura voltamétrica cujos parâmetros utilizados e mantidos constantes durante a varredura, no sentido negativo dos potenciais, foram: $E_{inicial} = 0,0 V$, $E_{\lambda_1} = +0,5 V$, $E_{\lambda_2} = -2,7V$, $E_{final} = 0,0V$ e 1 ciclo. As velocidades de varredura aplicadas para cada medição foram: 0,010, 0,020, 0,050, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,0, 5,0 e $7,0 V s^{-1}$. Além disso, destaca-se que entre cada leitura voltamétrica realizava-se o protocolo de limpeza do eletrodo através da realização das duas etapas de polimento e a limpeza eletroquímica conforme descrito anteriormente.

Com o intuito de analisar a interferência dos íons cloreto (Cl^-) na eletrocatalise do CO_2 , voltamogramas cíclicos foram obtidos por meio da adição de 10 mL da solução contendo H_3PO_4 1 M e KCl à célula eletroquímica, sendo realizado quatro experimentos similares, cujas concentrações de KCl avaliadas foram de 0,010 M, 0,020 M, 0,050 M, 0,10 M, 0,20 M, 0,50 M e 1,0 M.

Para isso, inicialmente, saturou-se o eletrólito durante 10 min com CO_2 proveniente de gelo seco, conforme já descrito. Simultaneamente, efetuou-se a limpeza da superfície do GCE através do protocolo citado anteriormente. Tal protocolo inicia-se com o polimento em duas suspensões de diamante com tamanhos de partículas decrescentes de $3,0 \mu m$ e $1,0 \mu m$, seguido da limpeza eletroquímica com solução de tampão fosfato 1 M em pH 7,4, cujos parâmetros utilizados foram: $E_{inicial} = 0,0 V$, $E_{\lambda_1} = +2,0 V$, $E_{\lambda_2} = -2,0 V$, $E_{final} = 0,0 V$, velocidade de varredura aplicada de $1,0 V s^{-1}$ e 4 ciclos completos e, por fim, realizou-se novamente o polimento nas suspensões de diamante.

Após o tempo de saturação, executou-se a leitura voltamétrica para cada uma das diferentes composições de eletrólito. Para isso, fixou-se a velocidade de varredura como sendo $0,020 V s^{-1}$, no sentido negativo dos potenciais, e utilizou-se os seguintes parâmetros: $E_{inicial} = 0,0 V$, $E_{\lambda_1} = +0,5 V$, $E_{\lambda_2} = -2,7V$, $E_{final} = 0,0V$ e 1 ciclo

completo. Vale ressaltar que entre cada leitura repetia-se os procedimentos de saturação do meio e das etapas de limpeza da superfície do eletrodo de trabalho.

Para a obtenção dos voltamogramas cíclicos referentes ao meio contendo solução de H_3PO_4 1 M, desta vez com a superfície do eletrodo de trabalho modificada com jalpaíta, foram adicionados 10,0 mL dessa solução à célula eletroquímica. Logo após, iniciou-se a saturação do eletrólito durante 10 minutos com CO_2 proveniente do gelo seco.

Enquanto isso, a superfície do eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi polida utilizando suspensões de diamante com tamanhos de partículas decrescentes (3,0 μm e 1,0 μm) e, então, realizou-se a limpeza eletroquímica desta superfície através de uma solução de tampão fosfato 1 M em pH 7,4 em duas etapas. Na primeira, os parâmetros utilizados foram: $E_{inicial} = 0,0 V$, $E_{\lambda_1} = +1,4 V$, $E_{\lambda_2} = -0,2 V$, $E_{final} = 0,0 V$, velocidade de varredura aplicada de $1,0 V s^{-1}$ e 10 ciclos completos. Na segunda, os parâmetros utilizados foram: $E_{inicial} = 0,0 V$, $E_{\lambda_1} = +1,8 V$, $E_{\lambda_2} = -0,2 V$, $E_{final} = 0,0 V$, velocidade de varredura aplicada de $1,0 V s^{-1}$ e 3 ciclos completos. Logo depois, repetia-se o polimento nas duas suspensões e, com isso, terminava-se o protocolo de limpeza do eletrodo realizado neste caso.

Após isso, a superfície do eletrodo foi modificada com jalpaíta. Para isso, previamente, necessitou-se encontrar um solvente adequado para obter uma suspensão de jalpaíta suficientemente uniforme e homogênea. Nesse sentido, testou-se a acetonitrila (ACE), a dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO), uma vez que estes solventes possuem diferentes níveis de polaridade. Para isso, mediu-se em balança analítica cerca de 41,0 mg do catalisador em um tubo eppendorf de 2,5 mL e acrescentou-se 500 μL do respectivo solvente. Em seguida, utilizou-se um banho de limpeza ultrassom (QUIMIS Q335D) por aproximadamente 30 minutos para auxiliar na homogeneização da suspensão e durante cerca de 4 dias deixou-se as misturas em repouso.

Posteriormente, realizou-se o procedimento de *drop-casting* com a melhor dispersão obtida, neste caso, utilizando o solvente DMF. Sendo assim, retirou-se 7 μL da suspensão, dispôs sobre a superfície do GCE e, então, colocou-se o GCE com o catalisador sob um fluxo contínuo de ar quente até a total evaporação do solvente conforme a Figura 16.

Figura 16: Arranjo para realização da técnica de drop-casting.



Fonte: Próprio autor (2024).

Logo em seguida, com a superfície do GCE modificada, iniciou-se a leitura voltamétrica cujos parâmetros utilizados e mantidos constantes durante a varredura, no sentido negativo dos potenciais, foram: $E_{inicial} = 0,0 V$, $E_{\lambda_1} = +0,5 V$, $E_{\lambda_2} = -2,7V$, $E_{final} = 0,0V$ e 1 ciclo. As velocidades de varredura aplicadas para cada medição foram: 0,010, 0,020, 0,050, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,0, 5,0 e $7,0 V s^{-1}$. Além disso, destaca-se que entre cada leitura voltamétrica realizava-se o protocolo de limpeza bem como a modificação por meio da técnica de *drop-casting* da superfície eletródica, ambos conforme descrito anteriormente.

4.4.2 Obtenção dos Voltamogramas Cíclicos em Solução de PBS Usando GCE

Para a obtenção dos voltamogramas cíclicos referentes ao meio contendo solução de tampão fosfato 1 M com pH 7,4, foram adicionados 10,0 mL dessa solução à célula eletroquímica. Logo após, realizou-se a limpeza eletroquímica da superfície do eletrodo de trabalho (GCE), para isso, usou-se uma solução também de tampão fosfato 1 M em pH 7,4, cujos parâmetros utilizados foram: $E_{inicial} = 0,0 V$, $E_{\lambda_1} = 0,0 V$, $E_{\lambda_2} = +1,4 V$

e $E_{final} = 0,0 V$. A velocidade de varredura aplicada foi: $1,00 [Vs^{-1}]$.

Em seguida, saturou-se o eletrólito (PBS) durante 10 minutos com CO_2 proveniente do gelo seco armazenado em um kitassato, cujo escoamento foi possibilitado pela canalização, assim como registrado na Figura 15. Executou-se, em simultâneo, a modificação da superfície eletródica usando a técnica *drop-casting* com o catalisador jalpaíta disperso no solvente DMF. Para isso, retirou-se $7 \mu L$ da suspensão, adicionou-se sobre a superfície do eletrodo de trabalho (GCE) e, posteriormente, o GCE modificado foi submetido a um fluxo contínuo de ar quente até a total evaporação do solvente conforme registrado na Figura 16.

Após o tempo de saturação e modificação da superfície eletródica, realizou-se a leitura voltamétrica. Os parâmetros utilizados e mantidos constantes durante a varredura, no sentido negativo de potencial, foram: $E_{inicial} = 0,0 V$, $E_{\lambda_1} = +0,5 V$, $E_{\lambda_2} = -2,7V$ e $E_{final} = 0,0V$. As velocidades de varredura aplicadas para cada medição foram: 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 e 7000 $[mVs^{-1}]$.

4.4.3 Obtenção dos Voltamogramas Cíclicos em Solução de $H_2PO_4^-$ Usando GCE

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos por meio da adição de 10 mL da solução de $H_2PO_4^-$ à célula eletroquímica, sendo realizado quatro experimentos similares, cujas concentrações avaliadas foram de 1M, 3 M e 5 M com pH variando na faixa de pH de 3,5-4,4. Para isso, efetuou-se a limpeza eletroquímica da superfície do eletrodo de trabalho (GCE) usando-se uma solução de tampão fosfato 1 M em pH 7,4, cujos parâmetros utilizados foram: $E_{inicial} = 0,0 V$, $E_{\lambda_1} = +2,0 V$, $E_{\lambda_2} = -2,0 V$ e $E_{final} = 0,0 V$. A velocidade de varredura aplicada foi: $1000 [mVs^{-1}]$.

Após isso, saturou-se o eletrólito ($H_2PO_4^-$) durante 10 minutos com CO_2 proveniente do gelo seco. Efetuou-se, de forma simultânea, a modificação da superfície eletródica utilizando a técnica *drop-casting* com o catalisador jalpaíta disperso no solvente DMF. Para isso, retirou-se $7 \mu L$ da suspensão e adicionou-se sobre a superfície do eletrodo de trabalho (GCE) e, posteriormente, o GCE modificado foi submetido a um fluxo contínuo de ar quente até a total evaporação do solvente conforme mostra a Figura 16.

Após saturação e modificação da superfície eletródica, executou-se a leitura voltamétrica. Os parâmetros utilizados e mantidos constantes durante a varredura, no sen-

tido negativo de potencial, foram: $E_{inicial} = 0,5 V$, $E_{\lambda 1} = -2,7V$ e $E_{final} = 0,5V$. As velocidades de varredura aplicadas para cada medição foram: 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 e 7000 [mVs^{-1}].

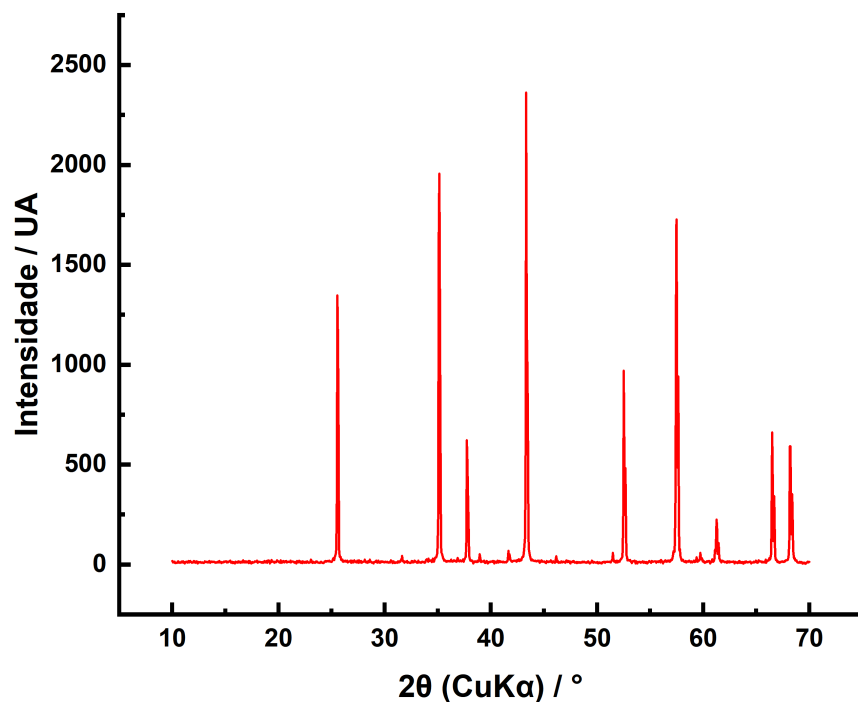
5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização da Jalpaíta (Ag_3CuS_2)

5.1.1 Difração de Raios-X

A caracterização da jalpaíta foi feita utilizando-se a técnica de difração de raios-x, por fornecer um perfil característico único (fingerprint) para cada material, seguindo a Lei de Bragg. O resultado está apresentado na Figura 17.

Figura 17: Difratograma do sólido obtido via síntese rápida. Condições experimentais: anodo de Cu ($CuK_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV e 10 mA); fenda de 2,5 nm; detector CCD; passo de $0,05^\circ$; velocidade de varredura de $0,05^\circ s^{-1}$.



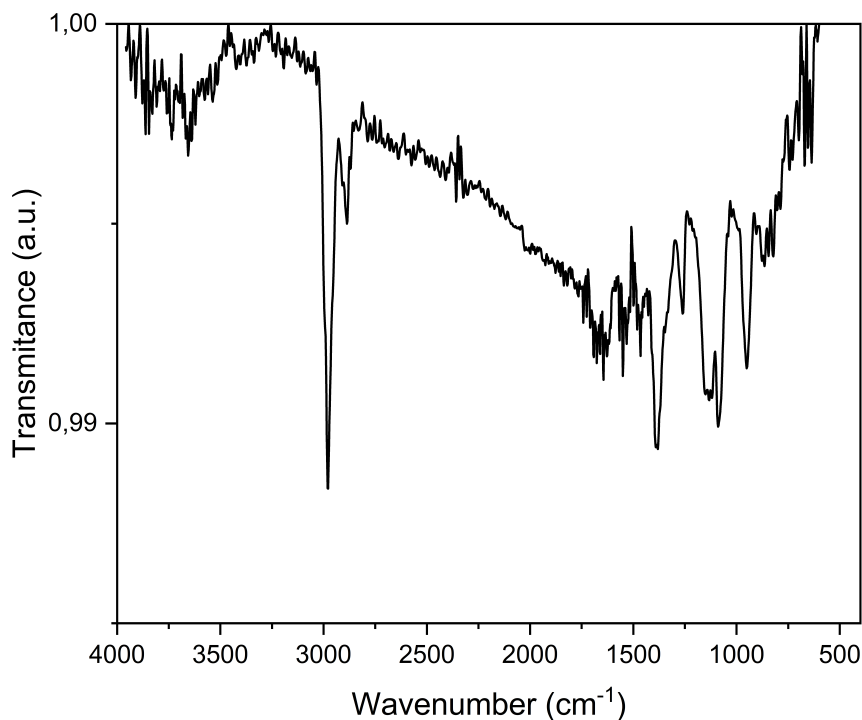
Fonte: Próprio autor (2024).

Como se pode observar, a Figura 17 mostra o difratograma do material sintetizado, o que é coerente com o observado na literatura.^[7,29] Deste modo, concluí-se que o material é o catalisador jalpaíta, o que permitiu a continuidade dos estudos de suas propriedades eletrocatalíticas de redução do CO₂.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho FT-IR

Para melhor caracterização do catalisador jalpaíta sintetizado, realizou-se a espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, com base na absorção de luz infravermelha. Usou-se como equipamento o Alpha Bruker, módulo ATR, cuja faixa de leitura foi de 500 a 4000 cm⁻¹, resolução de 24 cm⁻¹. O resultado obtido está mostrado na Figura 18.

Figura 18: FT-IR espectro em modo ATR da Jalpaíta. Faixa de leitura de 500 a 4000 cm⁻¹, resolução de 24 cm⁻¹



Fonte: Próprio autor (2024).

Os espectros de infravermelho para a Jalpaíta indicam a presença de espécies orgânicas no sólido, evidenciado fortemente pelas bandas de absorção em 2950 cm⁻¹ e 2930 cm⁻¹ que correspondem ao estiramento -C-H de -CH₂ e -CH₃). Sendo assim, pode-

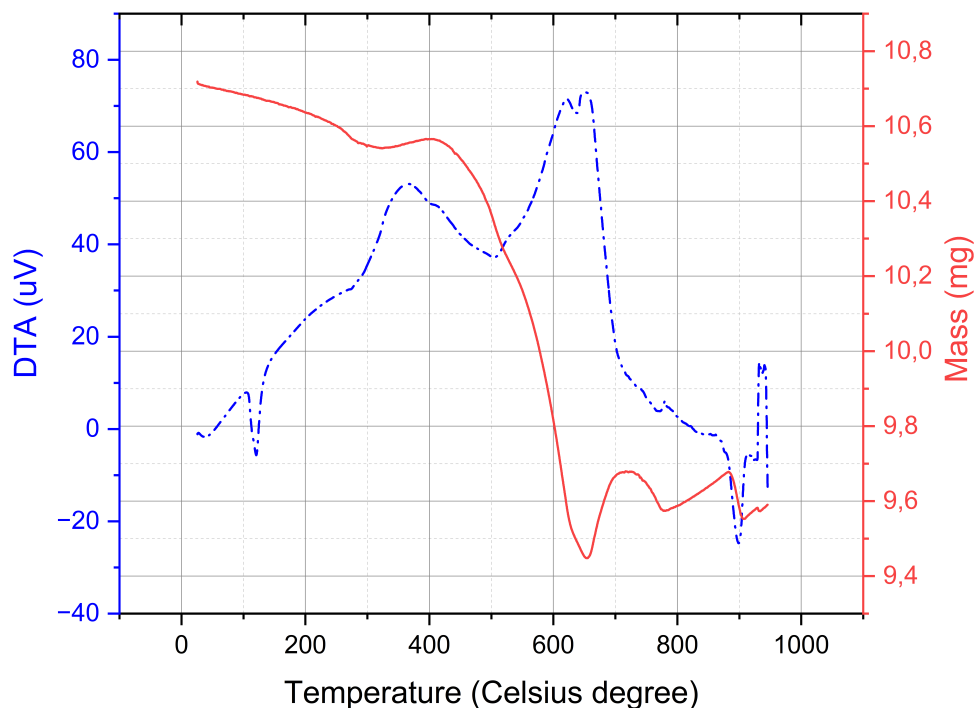
se dizer que compostos orgânicos provenientes da tioureia foram incorporadas ao sólido sintetizado, visto que a tioureia é a única fonte de espécies orgânicas no meio reacional da síntese de jalpaíta.

Além disso, a partir da Figura 18 também se observa uma região de banda Metal-Enxofre em aproximadamente 950 cm^{-1} . Tal resultado está de acordo com o esperado, devido à forte contribuição covalente do sólido jalpaíta baseado em sulfetos de cobre e prata.

5.1.3 Análises Termogravimétrica (TGA) e Termodiferencial (DTA)

Para aplicação da análise termogravimétrica utilizou-se o equipamento DTG-60 Shimadzu, rampa a partir da temperatura ambiente até $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ com rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto e atmosfera inerte de N_2 5,0 (99,999% de pureza) a 50 mL/min .

Figura 19: Termograma da Análise Termogravimétrica (TGA) simultânea com termodiferencial (DTA) da Jalpaíta



Fonte: Próprio autor (2024).

Na Figura 19, tem-se a confirmação da degradação de compostos orgânicos e eliminação de umidade na faixa entre a temperatura ambiente e 400 °C com evidente evolução de gases de enxofre em temperaturas acima de 400 °C até 650 °C. A eliminação de orgânicos corresponde a 0,12 mg e a evolução de enxofre corresponde a 1,13 mg, restando apenas material metálico ou alguma alteração de composição conjunta a eliminação de enxofre, fator evidenciado pelo pico da análise termodiferencial entre 500 e 650 °C.

Dessa forma, a degradação dos compostos orgânicos reforça o resultado anterior de que há presença desses compostos no sólido sintetizado, corroborando a informação previamente mencionada sobre sua origem na tioureia utilizada durante a síntese.

Além disso, a maior quantidade de compostos na estrutura do catalisador Jalpaíta é referente a presença de enxofre e metais, estes podem servir como centros ativos possibilitando as reações químicas, enquanto o enxofre pode desempenhar um papel na modificação da superfície catalítica, influenciando sua atividade e seletividade. A presença de enxofre e metais na jalpaíta pode contribuir para a estabilidade e durabilidade do catalisador, especialmente em reações que ocorrem em condições adversas, como altas temperaturas ou ambientes corrosivos. Por fim, catalisadores baseados em metais e enxofre são altamente específicos para determinadas reações químicas, o que pode ser vantajoso em processos de síntese química ou na produção de produtos químicos específicos.

5.2 Comportamento Eletroquímico do CO₂ utilizando GCE em tampão PBS, pH = 2,0

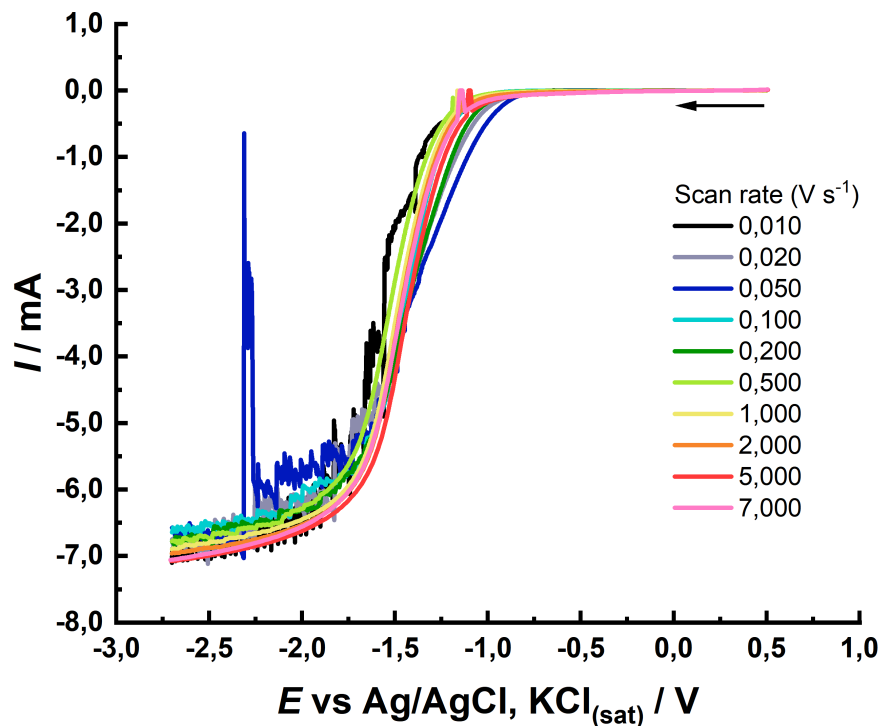
O estudo do comportamento eletroquímico da molécula-alvo, o CO₂, foi conduzido inicialmente em meio ácido. Para isso, foram empregadas três diferentes condições experimentais em solução eletrolítica de H₃PO₄ 1M: a primeira envolveu a utilização da superfície do eletrodo GCE sem modificação, em que variou-se a velocidade de varredura; a segunda, também sem modificação, variou-se a concentração do íon Cl⁻; e a terceira condição utilizou-se a superfície eletródica modificada com o catalisador jalpaíta, variando-se a velocidade de varredura.

Em todos os experimentos foi utilizado o eletrodo de carbono vítreo devido às suas propriedades inertes e ampla faixa de potencial de trabalho. Como o processo de interesse foi a redução do CO₂, as medidas foram efetuadas partindo-se da região positiva para a região negativa de potencial. A partir disso, obteve-se voltamogramas cíclicos com

perfis sigmoidais, esperado para sistemas catalíticos, cuja inclinação variou para valores mais positivos de potencial com o aumento da velocidade de varredura.

As diversas condições mostram que a obtenção de um perfil catalítico para o processo, como esperado, depende de sua concentração de eletrólito [21] e da formação da dupla camada elétrica. Diante disso, aplicou-se a primeira condição em meio contendo H_3PO_4 1M variando-se as velocidades de varredura, o resultado gráfico é mostrado na Figura 20.

Figura 20: Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE em solução de 1 mol L^{-1} de H_3PO_4 contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial} = 0,0 \text{ V}$, $E_{\lambda 1} = +0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 2} = -2,7 \text{ V}$ e $E_{final} = 0,0 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.

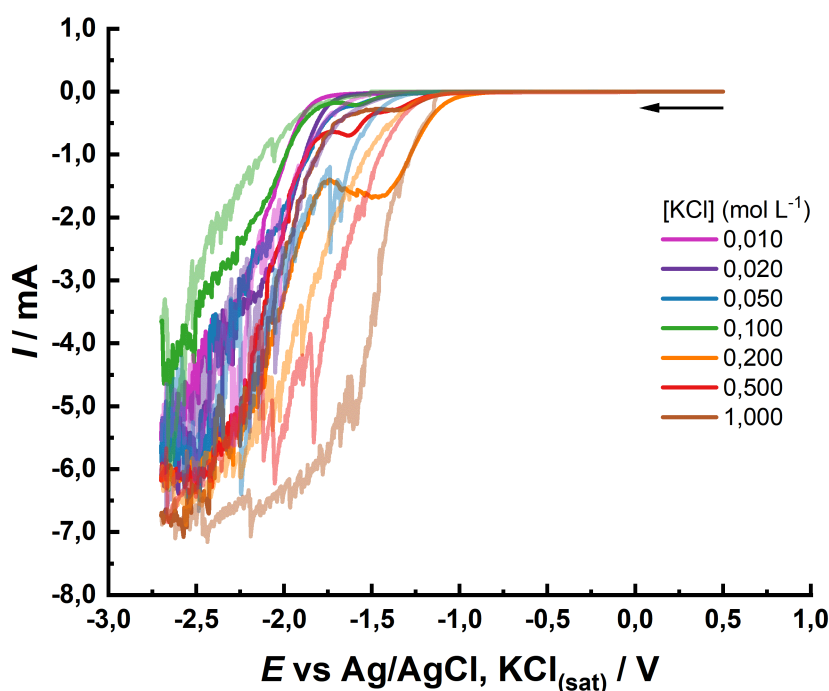


Fonte: Próprio Autor (2024).

A Figura 20 mostra um perfil sigmoidal, indicando um perfil catalítico para a redução do CO_2 , o que era esperado uma vez que, de acordo com a teoria de Marcus-Hush, o perfil sigmoidal para os voltamogramas cíclicos é característico de um processo catalítico à depender do meio [30,31]. Avaliando-se o resultado gráfico, tem-se um potencial de meia onda de aproximadamente $-1.5 \text{ V vs Ag/AgCl, KCl}_{(sat.)}$ em Volts.

A próxima condição aplicada foi através da variação da concentração do íon Cl^- no meio reacional contendo solução eletrolítica de H_3PO_4 1M. O resultado pode ser visualizado na Figura 21

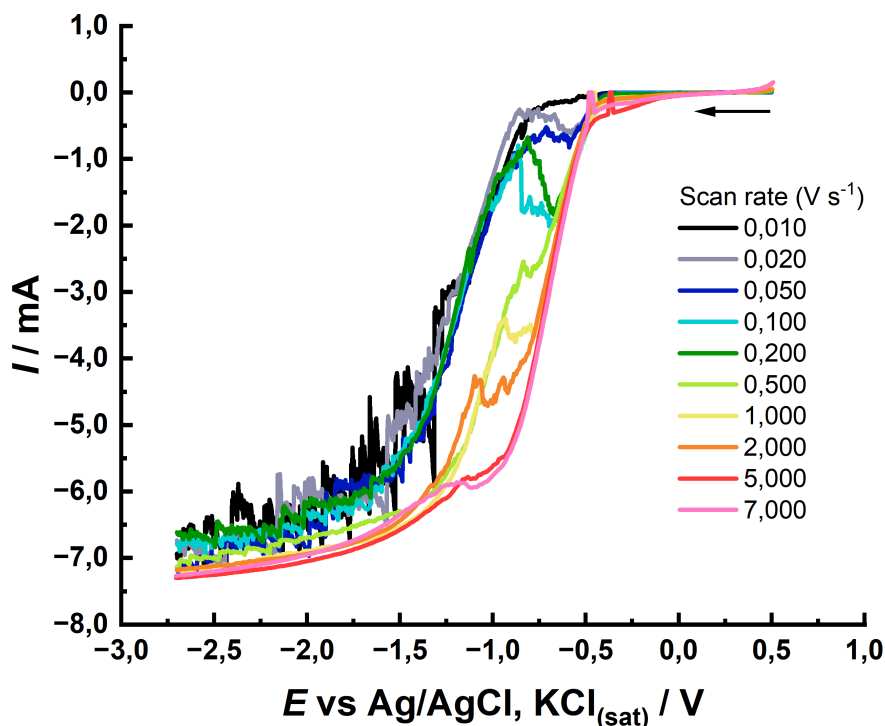
Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE em solução de 1 mol L^{-1} de H_3PO_4 e KCl contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{\text{inicial}}=0,0 \text{ V}$, $E_{\lambda_1}=+0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda_2}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{\text{final}}=0,0 \text{ V}$. Velocidade de varredura: $0,020 \text{ Vs}^{-1}$. Faixa de Concentrações de KCl: $0,01 \leq \nu \leq 1,00 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor (2024).

A Figura 21 mostra o estudo da redução do CO_2 variando a concentração de KCl, foi também observado a formação de um pré-pico o qual possui uma corrente máxima que segue a relação direta com $\nu^{1/2}$, porém acompanhado de um aumento expressivo do valor da histerese, a qual indica a formação de produtos paralelos. Em estudos a respeito dessa mudança da histerese, as possíveis reações paralelas que ocorrem neste caso incluem a formação de Cl_2 no eletrodo auxiliar, oxidação de Cu(I) a Cu(II) na jalpaíta ou ainda, sua degradação com formação de H_2S , AgCl e/ou CuCl . Esse estudo citado, foi acompanhado por espectroscopia de impedância eletroquímica.^[32] Deste modo, para evitar tais reações indesejadas, limitou-se o eletrólito ao tampão, para observar somente o sinal de redução do CO_2 .

Figura 22: Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 1 mol L^{-1} de H_3PO_4 contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{\text{inicial}}=0,0 \text{ V}$, $E_{\lambda_1}=+0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda_2}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{\text{final}}=0,0 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor (2024).

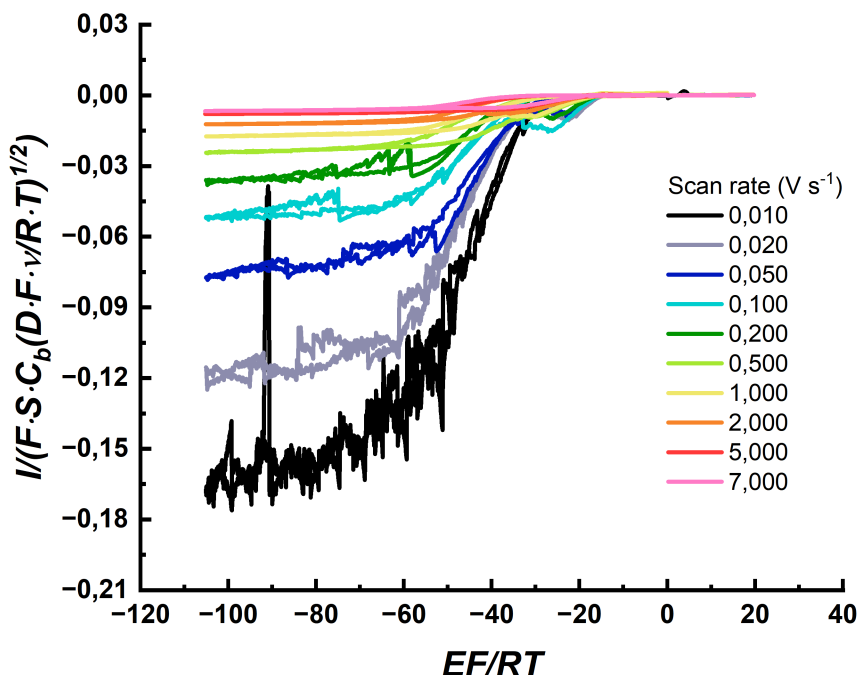
Por fim, a Figura 22 mostra o perfil da redução do CO_2 com o catalisador jalpaita. Pode-se observar uma antecipação de aproximadamente $0,75 \text{ V}$ no potencial de meia onda. Adicionalmente, observou-se a formação de um pré-pico o qual possui uma corrente máxima que segue a relação direta com $\nu^{1/2}$ até 5 V s^{-1} , indicando um processo difusional, até sua incorporação a onda catalítica.

A obtenção do perfil sigmoidal confirma o perfil catalítico do sistema, porém não revela diretamente uma resposta quanto a eficiência do sistema. De acordo com a observação do mecanismo, pode-se entender as otimizações necessárias para o melhor funcionamento do sistema, com um uso mínimo de reagentes, como o PBS, melhorando o custo benefício do processo. Conforme mostrado por Costentin (2020), existem distintas ordens para um mecanismo de Proton coupled electron transfer e, além disso, a transferência de próton, bem como a transferência de elétrons, ou até a difusão do tampão podem atuar como etapa limitante no sistema.^[21] Assim sendo, inicialmente o principal

objetivo foi identificar o mecanismo e a região em que o sistema da reação de redução de CO_2 (RRCO_2) na jalpaíta se encontra.

Para uma avaliação mais aprofundada, realizou-se a normalização da corrente em função do potencial a partir dos resultados obtidos para a condição em que a superfície eletródica foi modificada com o catalisador jalpaíta, os resultados dessa normalização estão apresentados na Figura 23.

Figura 23: Voltamogramas cíclicos normalizados obtidos com GCE modificado com jalpaíta em solução de 1 mol L^{-1} de H_3PO_4 contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{\text{inicial}}=0,0 \text{ V}$, $E_{\lambda 1}=+0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 2}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{\text{final}}=0,0 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor (2024).

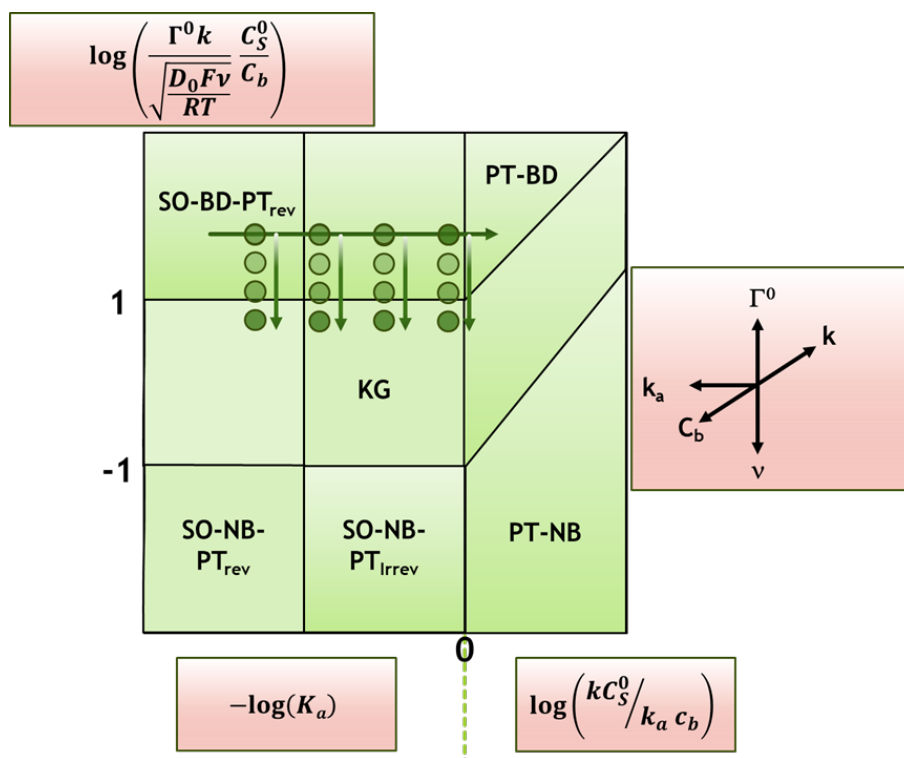
A Figura 23 mostra voltamogramas cíclicos normalizados da redução eletrocatalítica do CO_2 . A variação da velocidade de varredura, altera o parâmetro gama Γ° (recobrimento superficial das espécies reagentes sobre o catalisador), e a razão dos dois parâmetros (Γ°/ν) permite obter alterações nas curvas normalizadas e, por consequência, a observação da etapa determinante do mecanismo, como ilustrado no esquema da Figura 24. A partir da Figura 23, pode-se concluir que o mecanismo ocorre como um ETPT (Electron Transfer followed by a Proton transfer) em sistemas tamponados^[21], ou seja, é

um mecanismo em que a transferência de próton e de elétron ocorrem em etapas distintas, sendo a de transferência de elétron a primeira delas.

Diante disso, após a definição do tipo de mecanismo, determina-se a etapa limitante da redução. Para tal, estudou-se diversos meios para alterar o ponto do gráfico em que o mecanismo se localiza, de acordo com o diagrama em sequência, esquema da Figura 24. Cabe ressaltar que a otimização das condições experimentais visa realizar o processo na região de favorecimento da constante cinética de redução de CO₂ que é a região denominada de KG na Figura 24.

A Figura 24 é um diagrama esquemático que identifica a zona do caminho catalítico ETPT na presença de um tampão em função de dois parâmetros adimensionais.

Figura 24: Diagrama esquemático do caminho catalítico ETPT na presença de um tampão.



Fonte: Adaptado de Costentin (2020).

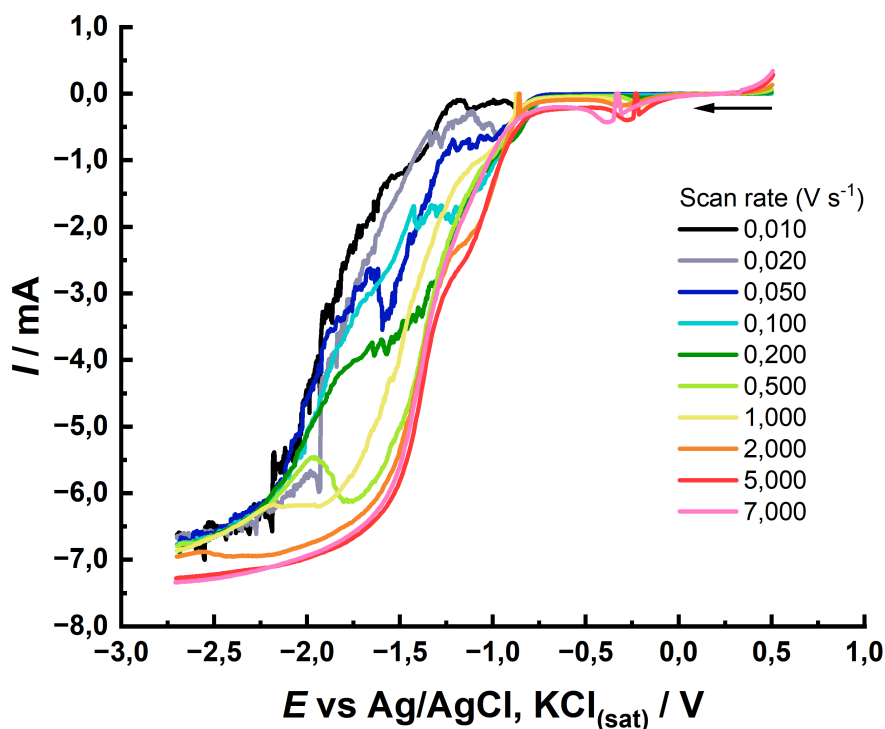
Neste diagrama, o KG corresponde a uma região em que ocorre a situação típica, ou seja, é onde os parâmetros cinéticos da redução de CO₂ são otimizados, essa região também é caracterizada pela não dependência a outros parâmetros, como ν e Γ° . Além disso, a transferência de prótons (PT) e a oxidação do substrato (SO) fornecem as duas primeiras letras do nome das zonas do diagrama e indicam a etapa determinante da taxa.

O parâmetro NB mostra áreas onde não há difusão de tampão, enquanto o parâmetro BD indica áreas onde a difusão do tampão é limitante. Neste caso, os voltamogramas cíclicos se apresentam em forma de pico. As siglas PT_{rev} e PT_{irrev} mostram onde a transferência de prótons é reversível e onde é irreversível, respectivamente. As setas do lado direito do diagrama representam a maneira como as mudanças nos parâmetros movem o sistema de uma região para outra. Por fim, vale ressaltar que as zonas de transição não possuem nome.^[21]

5.3 Comportamento Eletroquímico do CO_2 utilizando GCE em tampão PBS, $C = 3,0 M$, $pH = 2,0$

A Figura 25 é o resultado obtido para o meio contendo eletrólito de tampão fosfato 3M, com a superfície eletródica modificada com jalpaíta dispersa em DMF, em pH 2,0.

Figura 25: Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE modificado com jalpaíta em solução de 1 mol L^{-1} de PBS contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial}=0,0 \text{ V}$, $E_{\lambda 1}=+0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 2}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{final}=0,0 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.

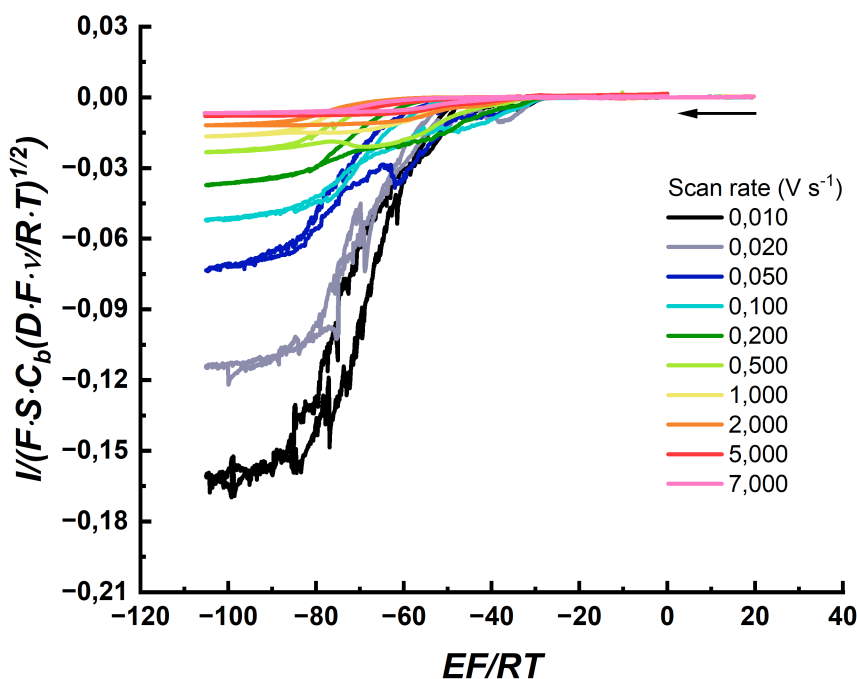


Fonte: Próprio autor (2024).

A Figura 25 mostra que a mudança de pH afeta o posicionamento do $E_{1/2}$ da onda, bem como a formação do pré-pico, que se desloca em seu aparecimento até se fundir a onda em $\nu = 2.0 \text{ V s}^{-1}$, e se desloca para potenciais menos negativos para valores de $\nu > 2.0 \text{ V s}^{-1}$, resultando em um processo mal definido. Apesar disso, os valores de corrente de plateau continuam se alterando com a variação da velocidade de varredura. No entanto, a região em que o sistema se encontra não é conclusiva, uma vez que a mudança para picos é observada em velocidades elevadas, encobrendo a resposta do sistema. Portanto, o sistema normalizado será empregado para resolver essa questão.

Normalizando os dados apresentados na Figura 25, obtém-se o gráfico mostrado na Figura 26.

Figura 26: Voltamogramas cíclicos normalizados obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 1 mol L^{-1} de PBS contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial}=0,0 \text{ V}$, $E_{\lambda 1}=+0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 2}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{final}=0,0 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor (2024).

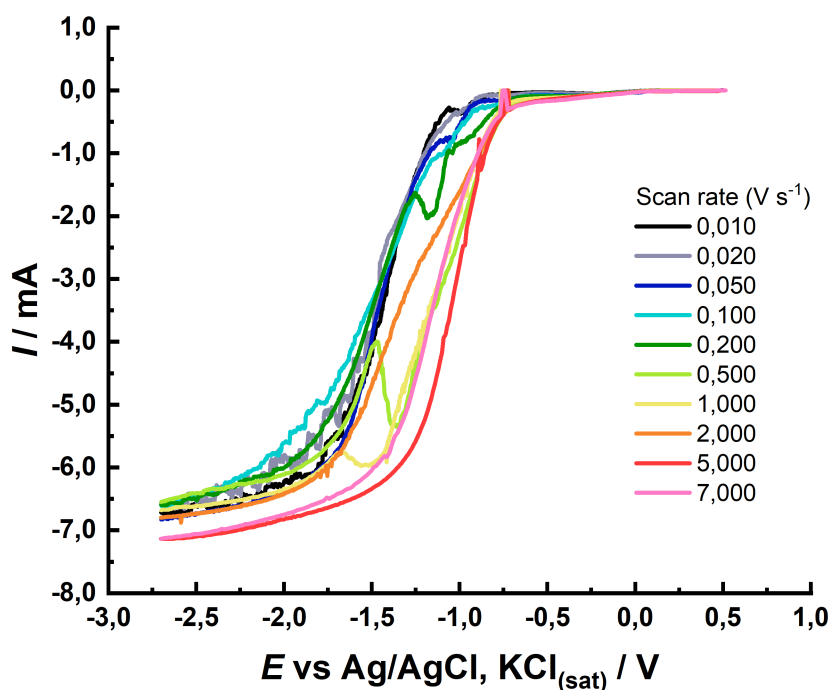
A partir da Figura 26, pode-se confirmar a dependência das correntes de plateau com o inverso da raiz da velocidade de varredura, porém com a formação citada do pico e não do perfil sigmoidal. Porém, pode-se observar que essa tendência ocorre acima da

velocidade de varredura de 0.050 V s^{-1} , o que mostra que o aumento do K_a tende a levar o mecanismo a uma zona próxima ao ‘SO-NB PT_{rev}’, ou seja sistema não limitado por difusão do tampão, mas sim para a região KG, mostrando que o sistema em meio próximo ao neutro, quando aumentada a varredura, passa da região KG e vai para a região SO-NB-PT_{irrev}.

5.4 Comportamento Eletroquímico do CO_2 utilizando GCE em meio contendo H_2PO_4^-

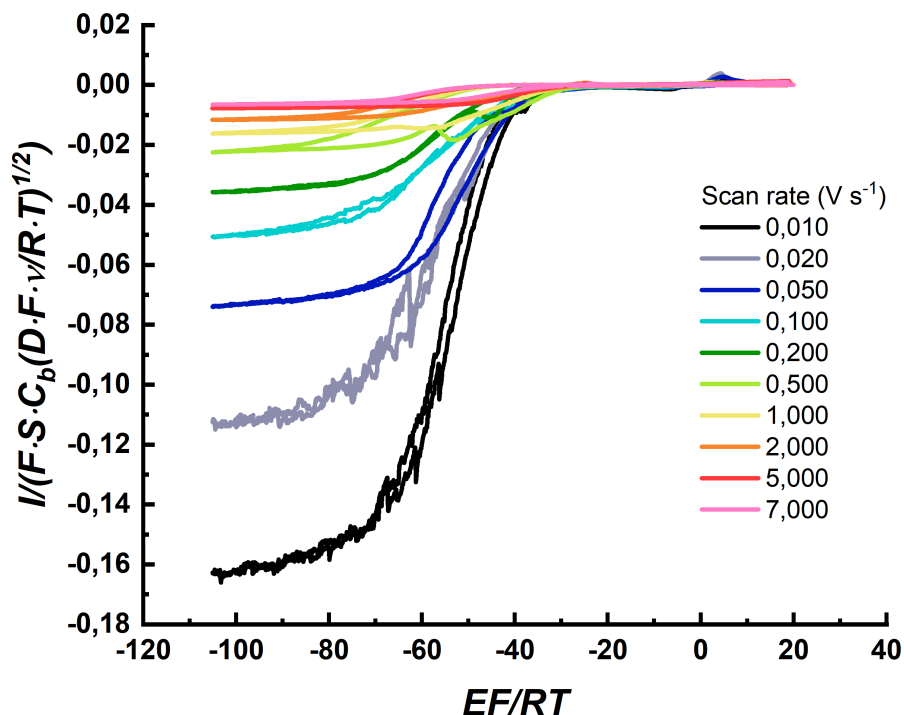
Por fim, aumentando o pH, pode-se observar que o valor de $E_{1/2}$ volta a cair, embora não seja menor do que o meio fortemente ácido, o que é esperado devido à dependência do pH do sistema de ‘proton coupled electron transfer, a dependência do pH. Cabe ressaltar que, neste caso, o pré-pico se funde a onda catalítica, gerando um perfil sigmoidal único.

Figura 27: Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 1 mol L^{-1} de H_2PO_4^- contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial}=0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 1}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{final}=0,5 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor (2024).

Figura 28: Voltamogramas cíclicos normalizados obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 1 mol L^{-1} de H_2PO_4^- contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{\text{inicial}}=0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 1}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{\text{final}}=0,5 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.

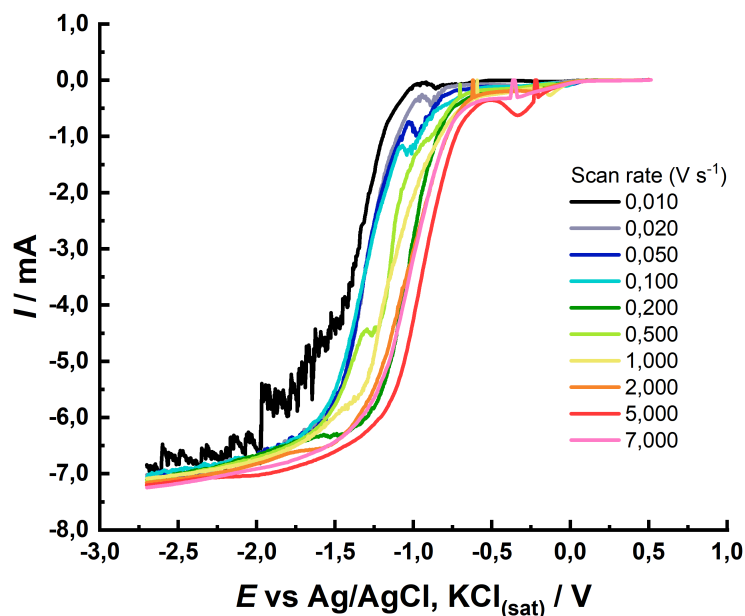


Fonte: Próprio autor (2024).

Normalizando os voltamogramas obtidos em pH 7,4, observou-se os resultados análogos aos obtidos em pH = 5,0, onde em baixas velocidades de varredura se obtém sigmoidais sem interferência de histerese, indicando a região KG, porém aumentando ligeiramente a velocidade de varredura, se observa a mudança do comportamento voltamétrico e a formação de picos. Com a intenção de melhor observar a região otimizada e expandi-la, a variação do valor de C_b foi realizada e o pH = 5,0 foi escolhido por ser mais próximo do observado na saturação do meio com CO_2 na presença do PBS, assim reduzindo o custo em reagentes.

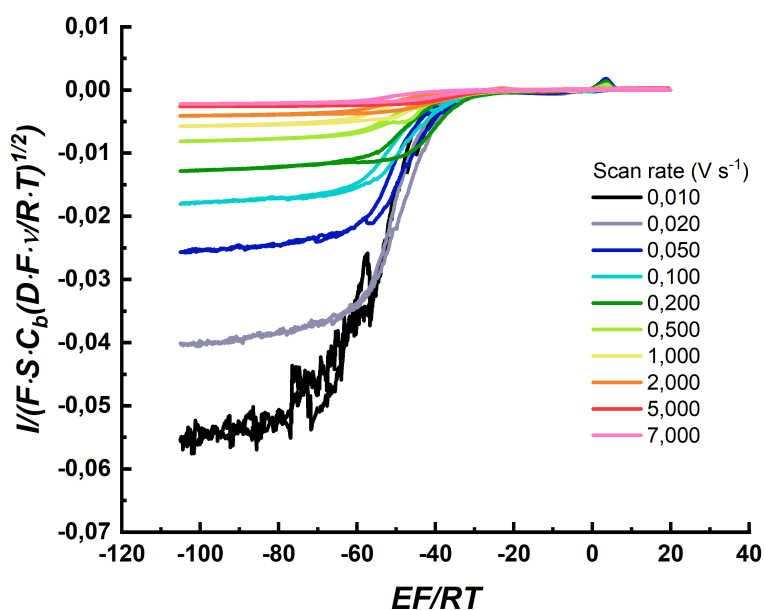
Para observar a variação no diagrama de mecanismo, as condições experimentais foram variadas. Deste modo, experimentos em PBS, $C_b = 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram obtidos.

Figura 29: Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 3 mol L^{-1} de H_2PO_4^- contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{\text{inicial}}=0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 1}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{\text{final}}=0,8 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor (2024).

Figura 30: Voltamogramas cíclicos normalizados obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 3 mol L^{-1} de H_2PO_4^- contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{\text{inicial}}=0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 1}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{\text{final}}=0,5 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.



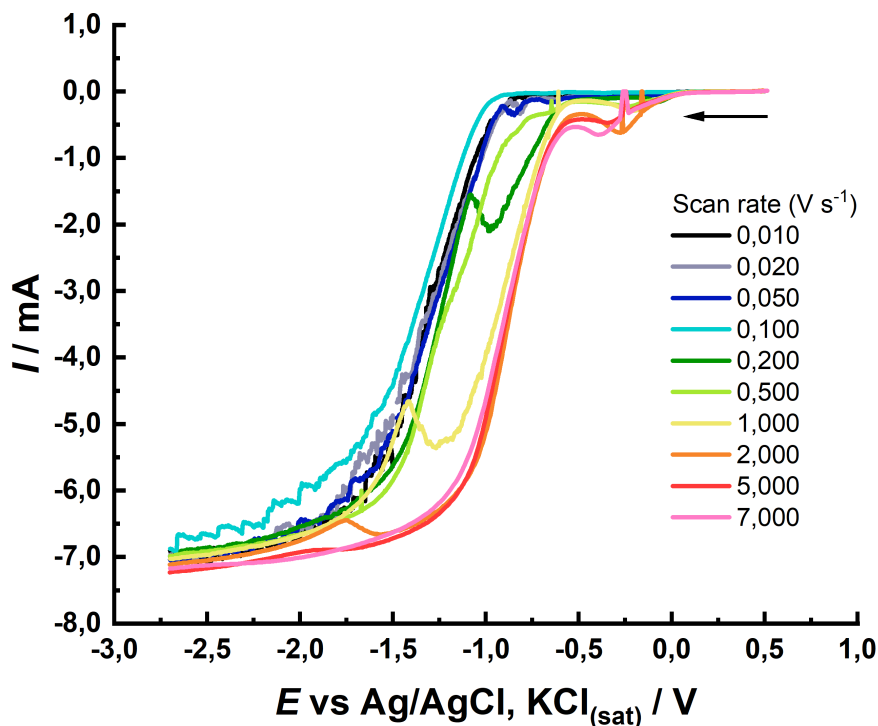
Fonte: Próprio autor (2024).

A Figura 29 mostra que os voltamogramas apresentaram perfis sigmoidais, e com baixa histerese, um resultado promissor, em especial em $\nu = 5.0 \text{ V s}^{-1}$, que além da baixa histerese, ainda antecipa o valor de $E_{1/2}$ observado na onda catalítica.

Ao contrário do esperado na Figura 29, a Figura 30 revela um sistema próximo ao da Figura 28, no qual apenas parte do sistema a baixas velocidades se mantém como sigmoidal. Apesar disso, a baixa histerese revela que de fato a região de trabalho é a KG. Conseqüentemente, é possível que o *turnover* do catalisador nesta condição seja alto. Algo que será avaliado em uma próxima seção.

A Figura 31 mostra que o aumento da concentração do PBS resultou em uma melhor definição dos voltamogramas, em especial dos pre-picos observados. Com isso posto, não houveram grandes alterações nos valores de corrente de plateau ou de $E_{1/2}$ em relação aos dados obtidos em $C_b = 3.0 \text{ mol L}^{-1}$. Deste modo, avaliou-se as normalizações para se comparar as histereses e a região de KG.

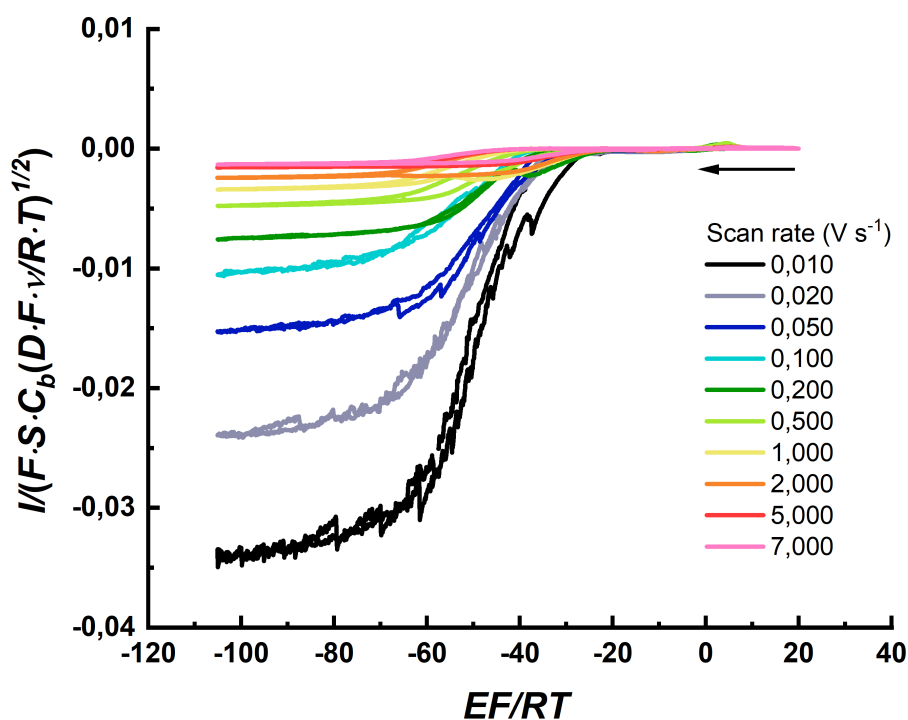
Figura 31: Voltamogramas cíclicos obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 5 mol L^{-1} de H_2PO_4^- contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{\text{inicial}}=0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 1}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{\text{final}}=0,5 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor (2024).

A normalização dos dados mostrados na Figura 31, apresentados na Figura 32, permitem observar um comportamento sigmoidal para as velocidades de varredura acima de 0.2 V s^{-1} , ou seja, houve uma expansão da região de KG, adentrando na região de PT-NB, aonde o valor de $E_{1/2}$ não varia em função da velocidade de varredura. Cabe ressaltar que a histerese observada se manteve mínima, indicando que o processo não gera uma variedade de subprodutos, como já observado em $C_b = 3.0 \text{ mol L}^{-1}$, porém em uma faixa de ν mais estreita. Com os dados obtidos em diversos meios, os valores de *turnover* foram calculados.

Figura 32: Voltamogramas cíclicos normalizados obtidos com GCE modificado com jalpaita em solução de 5 mol L^{-1} de H_2PO_4^- contendo CO_2 saturado. Condições experimentais: $E_{inicial}=0,5 \text{ V}$, $E_{\lambda 1}=-2,7 \text{ V}$ e $E_{final}=0,5 \text{ V}$. Faixa de velocidade de varredura: $0,010 \leq \nu \leq 7,0 \text{ Vs}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor (2024).

5.5 Cálculo do giro do catalisador (Turnover frequency) e comparativo da eficiência dos processos.

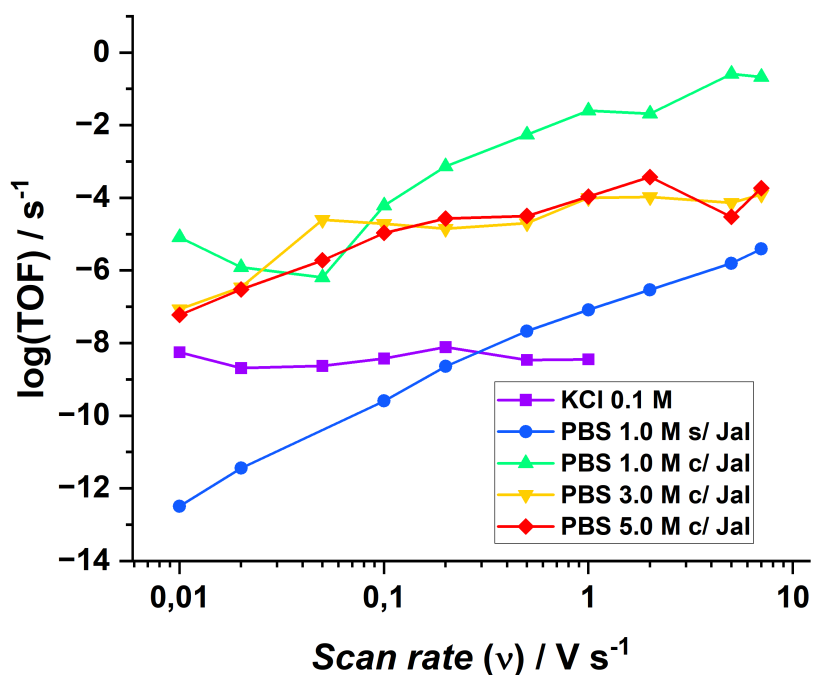
A Tabela 4 e a Figura 33 mostram os valores calculados de TOF máximo para cada situação estudada.

Tabela 4: Valores obtidos de Turnover frequency apresentados em logaritmo em função da velocidade de varredura obtida para diversas condições

$\nu / \text{V s}^{-1}$	$\log(\text{TOF}_{max}) / \text{s}^{-1}$				
	KCl	PBS 1.0 M	PBS 1.0 M	PBS 3.0 M	PBS 5.0 M
		s/ Jal	c/ Jal	c/ Jal	c/ Jal
0,01	-8,252	-12,493	-5.086	-7.065	-7.224
0,02	-8,691	-11,446	-5.910	-6.462	-6.526
0,05	-8,630	—	-6.189	-4.605	-5.721
0,10	-8,425	-9,594	-4.215	-4.719	-4.968
0,20	-8,111	-8,642	-3.135	-4.849	-4.571
0,50	-8,463	-7,672	-2.262	-4.702	-4.502
1,00	-8,445	-7,087	-1.598	-3.999	-3.966
2,00	—	-6,533	-1.686	-3.976	-3.428
5,00	—	-5,804	-0.592	-4.141	-4.525
7,00	—	-5,409	-0.675	-3.909	-3.733

Fonte: Próprio autor (2024).

Figura 33: Comparação dos Turnover frequencies (TOF) apresentados em logaritmo, em função do logaritmo da velocidade de varredura em meios distintos.



Fonte: Próprio autor (2024).

Os resultados permitem concluir que, de modo não intuitivo, o aumento da força iônica do meio com o aumento da concentração do PBS não resulta em um aumento da eficiência do catalisador. Conseqüentemente, o efeito de histerese observado não é determinante para o cálculo da otimização do TOF. Por outro lado, é provável que múltiplos subprodutos sejam obtidos, o que interfere na eficiência faradaica do processo. Por fim, o mecanismo com a etapa limitante ‘SO-BD-PT_{rev}’, se mostrou mais simples de ser alterado para se chegar à região KG.

6 Conclusões

A partir dos resultados obtidos, nota-se que a síntese do catalisador jalpaíta foi bem-sucedida. A caracterização realizada por difração de raios-X confirmou a presença de jalpaíta no sólido sintetizado. Além disso, outras técnicas de caracterização, como Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Análise Termogravimétrica com Termodiferencial, revelaram a presença de compostos orgânicos em sua composição, bem como uma quantidade significativa de material metálico. No entanto, a presença de compostos orgânicos não interferiu nos estudos realizados.

Ainda em relação ao catalisador estudado, verificou-se sua capacidade catalítica na redução de CO₂ (RRCO₂), conforme evidenciado pelos voltamogramas cíclicos que exibiram um perfil sigmoidal característico. A eficiência dessa redução foi demonstrada pela antecipação de 0,75 V no potencial de meia onda ao comparar os resultados dos voltamogramas cíclicos com e sem a presença do catalisador. Portanto, no sentido direto da varredura, a alteração da superfície do eletrodo de trabalho com jalpaíta resultou no deslocamento da inclinação da curva sigmoidal para potenciais mais positivos. Esse deslocamento indica uma maior facilidade para ocorrência da redução das espécies envolvidas no sistema, corroborando assim a aplicabilidade esperada.

Vale ressaltar também que os resultados permitem concluir, de modo não intuitivo, que o aumento da força iônica do meio com o incremento da concentração do PBS não resulta em um aumento da eficiência do catalisador, visto que o maior valor de Turnover foi obtido em meio PBS 1.0 mol L⁻¹. Conseqüentemente, o efeito de histerese observado não é determinante para o cálculo da otimização do TOF. Por outro lado, é provável que múltiplos subprodutos sejam obtidos, o que interfere na eficiência faradaica do processo.

Por fim, de acordo com o observado, constatou-se que o mecanismo com a etapa limitante ‘SO-BD-PTrev’ se mostrou mais simples de ser alterado para se chegar na região KG, no qual os parâmetros cinéticos são otimizados. Nesta região, estes parâmetros não dependem de outros pontos mesmo diante da variação de ν ou Γ^0 .

7 Perspectivas Futuras

- Realizar estudos complementares com outros íons e tampões de menores concentrações;
- Realizar a síntese da jalpaíta dispersa na superfície de nanopartículas de grafeno de modo a aumentar a área e a condutividade;
- Análise de Espectrometria de Massas para a identificação dos produtos;
- Análise por cronoamperometria e impedância para identificação dos produtos formados;
- Análise com Cromatografia gasosa para a obtenção do percentual de conversão e cálculo da eficiência faradaica de cada processo.
- Avaliação da aplicabilidade do catalisador jalpaíta em rotas industriais para a produção de produtos como ácido acético, alcoóis superiores e/ou gás de síntese.

Referências Bibliográficas

- [1] FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global Carbon Budget 2021, *Earth Syst Sci Data*. 14 (2022) 1917–2005. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/essd-14-1917-2022>.
- [2] HANSEN, H.A. VARLEY, J.B. PETERSON, A.A. NØRSKOV, J. K. Understanding trends in the electrocatalytic activity of metals and enzymes for CO_2 reduction to CO , *Journal of Physical Chemistry Letters*. 4 (2013) 388–392. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jz3021155>.
- [3] UNITED NATIONS, Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change, 2015. Disponível em: https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf.
- [4] ANDERSSON, J. Billions to materials science for a sustainable world, (2021). Centre for Nanoscience - Lund University. Disponível em: <https://www.nano.lu.se/article/billions-materials-science-sustainable-world>
- [5] CHEN, C. ZHU, X. WEN, X. ZHOU, Y. ZHOU, L. LI, H. TAO, L. LI, Q. DU, S. LIU, T. YAN, D. XIE, C. ZOU, Y. WANG, Y. CHEN, R. HUO, J. LI, Y. CHENG, J. SU, H. ZHAO, X. CHENG, W. LIU, Q. LIN, H. LUO, J. CHEN, J. DONG, M. CHENG, K. LI, C. WANG, S. Coupling N_2 and CO_2 in H_2O to synthesize urea under ambient conditions, *Nat Chem*. 12 (2020) 717–724. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0481-9>.
- [6] NGANGA, J.K. WOLF, L.M. MULLICK, K. REINHEIMER, E. SAUCEDO, C. WILSON, M.E. GRICE, K.A. ERTEM, M.Z. ANGELES-BOZA, A.M. Methane Generation from CO_2 with a Molecular Rhenium Catalyst, *Inorg Chem*. 60 (2021) 3572–3584. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02579>.
- [7] NETO, G.O. SERRANO, S.H.P. NEVES, E.F.A. A New Type of Precipitating Agent for Copper Membrane Electrode, *Anal Lett*. 20 (1987) 1363–1377. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1080/00032718708066319>.

[8] ZAABA, N.I. FOO, K.L. HASHIM, U. TAN, S.J. LIU, W. VOON, C.H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Eng.* 184 (2017) 469–477. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>.

[9] SERRANO, S. H. P. Construção e Avaliação de Eletrodos de Membrana Sólida Cristalina Seletivos a Cobre e Prata. 1988. 222 p. Tese (Doutorado em Química - Química Analítica) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.

[10] COSTENTIN, C. ROBERT, M. SAVÉANT, J.M. TATIN, A. Efficient and selective molecular catalyst for the CO_2 -to-CO electrochemical conversion in water, *PNAS*, Vol. 112, No. 22. (2015) 6882–6886. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.1507063112>.

[11] BACIL, P. R.; ARAKI, K. Conversão de CO_2 como estratégia para monetização do gás natural do pré-sal. 2023.

[12] HE, Z. LIU, T. TANG, J. ZHOU, C. WEN, L. CHEN, J. SONG, S. Highly active, selective and stable electroreduction of carbon dioxide to carbon monoxide on a silver catalyst with truncated hexagonal bipyramidal shape, *Electrochim Acta.* 222 (2016) 1234–1242. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.097>.

[13] LEE, C.W. CHO, N.H. IM, S.W. JEE, M.S. HWANG, Y.J. MIN, B.K. NAM, K.T. New challenges of electrokinetic studies in investigating the reaction mechanism of electrochemical CO_2 reduction, *J Mater Chem A Mater.* 6 (2018) 14043–14057. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ta03480j>.

[14] WUTTIG, A. YAGUCHI, M. MOTOBAYASHI, K. OSAWA, M. SURENDRANATH, Y. Inhibited proton transfer enhances Au-catalyzed CO_2 -to-fuels selectivity, *Proceedings of the National Academy of Sciences.* *PNAS*, Vol. 113, No. 32, (2016) E4585–E4593. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.1602984113>.

- [15] ROGERS, C. PERKINS, W.S. VEBER, G. WILLIAMS, T.E. CLOKE, R.R. FISCHER, F.R. Synergistic Enhancement of Electrocatalytic CO_2 Reduction with Gold Nanoparticles Embedded in Functional Graphene Nanoribbon Composite Electrodes, *J Am Chem Soc.* 139 (2017) 4052–4061. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12217>.
- [16] SAVÉANT, J.-M. COSTENTIN, C. Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry, 2nd edition, 640 p. Wiley, 2019. ISBN-13 978-1119292333
- [17] GAO, D. ZHANG, Y. ZHOU, Z. CAI, F. ZHAO, X. HUANG, W. LI, Y. ZHU, J. LIU, P. YANG, F. WANG, G. BAO, X. Enhancing CO_2 Electroreduction with the Metal-Oxide Interface. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 139, (2017) 5652–5655. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00102>.
- [18] COSTENTIN, C. DROUET, S. ROBERT, M. SAVÉANT, J.-M. Turnover Numbers, Turnover Frequencies, and Overpotential in Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. *Cyclic Voltammetry and Preparative-Scale Electrolysis*, *J Am Chem Soc.* 134 (2012) 11235–11242. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja303560c>.
- [19] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 8^a ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2006.
- [20] SOUZA, P. H. M. Estudos eletroquímicos de complexos de Cu(II) de antibióticos da classe das fluorquinolonas. 2011. 119 p. Dissertação (Mestrado) - UFMG, Belo Horizonte, 2011.
- [21] COSTENTIN, C. Proton-Coupled Electron Transfer Catalyst: Heterogeneous Catalysis. Application to an Oxygen Evolution Catalyst, *ACS Catal.* 10 (2020) 7958–7967. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02532>.
- [22] RODRIGUES, J. A. Raios-X: difração e espectroscopia. 1. Ed. São Carlos: EdUFSCar - Editora da Universidade Federal de São Carlos, 2005.

- [23] JENKINS, R. Instrumentation. In: BISH, D. L.; POST, J. E. Modern powder diffraction, Washington: Mineralogy Society of America, 1989, p. 19-43. (Reviews in Mineralogy, v. 20).
- [24] METTLER TOLEDO. Espectroscopia FTIR: Aprimore Reações Químicas com a Espectroscopia FTIR In-situ em Tempo Real. Mettler Toledo, 2024. Disponível em: <https://www.mt.com/br/pt/applications/ftir-spectroscopy.html>. Acesso em: 19 abril, 2024.
- [25] LOTTIN, Rodolfo *et al.* Análises Térmicas: Análises Térmicas - TGA, DTA e DSC. Grupo de pesquisa em polímeros e manufatura aditiva, UFSC, 2023. Disponível em: <https://policom.ufsc.br/analises-termicas/>. Acesso em: 19 abril, 2024.
- [26] LARKIN, P.J. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. Elsevier, 2018, p. 276, ISBN 978-0-12-804162-8.
- [27] SANTOS, A. R.; MENEZES, D. B. ELLENA, J.; ANDRADE, M. B. Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. Química Nova, v. 42, n. 5, p. 489–496. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170358>.
- [28] TU, Q.; CHANG, C. Diagnostic applications of Raman spectroscopy, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, Volume 8, Issue 5, 2012, p. 545-558, ISSN 1549-9634, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.09.013>.
- [29] TROTS, D.M. SENYSHYN, A. MIKHAILOVA, D.A. VAD, T. FUESS, H. Phase transitions in jalpaite, Ag₃CuS₂, Journal of Physics: Condensed Matter. 20 (2008) 455204. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/45/455204>.
- [30] HENSTRIDGE, M.C. LABORDA, E. REES, N. V. COMPTON, R.G. Marcus-Hush-Chidsey theory of electron transfer applied to voltammetry: A review, Electrochim Acta.

84 (2012) 12–20. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.026>.

[31] MARCUS, R. A. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. Annual Review of Physical Chemistry. Vol. 15 (1964) 155–196. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.15.100164.001103>.

[32] LAZANAS, A. C. PRODROMIDIS, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy - A Tutorial. ACS Measurement Science, Vol. 3, ed. 3, (2023) 162–193. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsmearsciau.2c00070>.