

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Matheus da Silva Corsino

**Complexos de Cobre (II) com Ditiocarbamatos como Fontes de
Nanopartículas de Cu_xS para a Eletroredução de CO₂**

São Carlos

2025

Matheus da Silva Corsino

Complexos de Cobre (II) com Ditiocarbamatos como fontes de nanopartículas de Cu_xS para a
eletroredução de CO₂

Monografia apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo, para fins
de conclusão do curso De Bacharelado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

São Carlos

2025

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais Sergio e Luci por serem me apoiarem em minhas decisões e me fornecerem o suporte necessário para poder alcançar esse conquista. Agradeço também meu orientador Professor Doutor Fabio Henrique Barros de Lima por me aceitar como aluno, fornecer a estrutura e suporte necessário para realizar a pesquisa além de todo acompanhamento e orientação nesse período.

Agradeço aos meus colegas de laboratório por toda convivência nesse período, em especial aos Dr. Maykon, Dr. Antonio, Dr. Diego, Ms. Rafael e Ms. Carlos por toda companhia e ensinamentos que me transmitiram durante este período.

Por fim agradeço as agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro para que fosse possível realizar este projeto, em especial a última pelo suporte direto através de uma bolsa de pesquisa (Processo 2024/02115-4).

Resumo

O avanço em tecnologias eficazes para a conversão e armazenamento de energia limpa desempenha um papel crucial na construção de uma sociedade sustentável. Nesse contexto, a redução eletrocatalítica do dióxido de carbono (RECO_2) é um processo atrativo devido seu potencial em gerar matéria prima e energia renovável. Dentre todos os metais, cobre se destaca por sua habilidade em converter CO_2 diretamente em produtos mais complexos (C_{2+} e C_{3+}). Apesar disso, ainda persistem desafios relacionados a baixa estabilidade e seletividade dos catalisadores. Cobre em especial, é conhecido por seu comportamento altamente dinâmico durante a RECO_2 , sendo sua atividade, morfologia e seletividade severamente alterado durante a reação. Assim, aprimorar a eficiência, seletividade e estabilidade desses eletrocatalisadores continua uma tarefa importante. O presente trabalho estudou a formação, a atividade e a estabilidade eletrocatalítica de nanopartículas de cobre para RECO_2 , mais especificamente partículas do tipo Cu_xS , utilizando como fonte de Cu e S complexos de Cu(II) contendo ligantes do tipo ditiocarbamato. Utilizando-se de dois complexos, bis(dibenzilditiocarbamato) de cobre (II) ($[\text{Cu(DBDTC)}_2]$) e bis(octilditiocarbamato) de cobre (II) ($[\text{Cu(OcDTC)}_2]$), os resultados mostraram que foi possível gerar estruturas semelhantes a *clusters* de cobre para o primeiro e gerar partículas de Cu_xS para o segundo caso, as quais se mostraram ativas para a RECO_2 . O catalisador derivado de $[\text{Cu(DBDTC)}_2]$ direcionou reação para a formação de metano, atingindo eficiência faradaica de 36%, enquanto o derivado de $[\text{Cu(OcDTC)}_2]$ levou à formação de etileno, alcançando eficiência faradaica de 28%, durante os 30 primeiros minutos de reação.

Abstract

The advancement in effective technologies for the conversion and storage of clean energy plays a crucial role in building a sustainable society. In this context, the electrocatalytic reduction of carbon dioxide (CO₂RR) is an attractive process due to its potential to generate raw materials and renewable energy. Among all metals, copper stands out for its ability to directly convert CO₂ into more complex products (C₂₊ and C₃₊). Despite this, challenges related to the low stability and selectivity of the catalysts persist. Copper is known for its highly dynamic behavior during CO₂RR, with its activity, morphology, and selectivity being severely altered during the reaction. Thus, improving the efficiency, selectivity, and stability of these electrocatalysts remains an important task. The present work studied the formation, activity, and electrocatalytic stability of copper nanoparticles for CO₂R, more specifically Cu_xS-type particles, using Cu(II) complexes containing dithiocarbamate ligands as the source of Cu and S. Utilizing two complexes, bis(dibenzylidithiocarbamate) copper (II) ([Cu(DBDTC)₂]) and bis(octyldithiocarbamate) copper (II) ([Cu(OcDTC)₂]), the results showed that it was possible to generate copper cluster-like structures for the former and Cu_xS particles for the latter, both of which proved to be active for CO₂R. The catalyst derived from [Cu(DBDTC)₂] directed the reaction towards the formation of methane, reaching a Faradaic efficiency of 36%, while the derivative of [Cu(OcDTC)₂] led to the formation of ethylene, achieving a Faradaic efficiency of 28%, during the first 30 minutes of the reaction.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	6
1.1.	Redução Eletroquímica do Dióxido de Carbono.....	6
1.2.	Redução Eletroquímica do Dióxido de Carbono sobre Catalisadores de Cobre	8
1.3.	Complexos de Ditiocarbamatos na RECO ₂	9
2.	OBJETIVOS.....	12
2.1.	Objetivo Geral	12
2.2.	Objetivos Específicos	12
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1.	Síntese dos ditiocarbamatos de cobre (II).....	12
3.2.	Preparo do material catalítico	13
3.3.	Experimentos Eletroquímicos	13
3.3.1.	Experimentos Qualitativos	13
3.3.2.	Experimentos Quantitativos	14
3.4.	Caracterização dos materiais pós RECO ₂	15
3.4.1.	Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão	15
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
4.1.	Síntese e caracterização dos complexos	15
4.2.	Estudo da atividade eletrocatalítica dos complexos	17
4.3.	Caracterização das partículas geradas	21
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	25
6.	REFERÊNCIAS	27

1. INTRODUÇÃO

1.1. Redução Eletroquímica do Dióxido de Carbono

A interconversão de energia química em energia elétrica tem se mostrado como uma alternativa eficiente para reduzir a nossa dependência de combustíveis fósseis, sendo que dispositivos como células a combustível já tem se mostrado como uma fonte alternativa de produção de energia a partir de fontes renováveis como o dióxido de carbono (CO_2)¹. A molécula de CO_2 é um dos principais resíduos gerados a partir da queima de combustíveis fósseis tanto de uso industrial quanto em uso doméstico e sendo um dos principais gases causadores do efeito estufa, a mesma tem sido foco de investigação científica na busca de um modelo mais sustentável para a sociedade. Estes estudos visam não somente buscar metodologias para diminuir a emissão de CO_2 , mas também maneiras de captar e utilizar o mesmo como matéria prima outra vez originada apenas de combustíveis fósseis². Sendo assim o CO_2 passou a ser visto como uma possível fonte de carbono para outros produtos de interesse, como hidrocarbonetos, etanol, ácido fórmico etc., a partir de sua redução por diversos processos, entre estes a redução eletroquímica dele. Comparado com outros procedimentos, a redução eletroquímica do dióxido de carbono (RECO_2) se torna vantajosa pois além de poder ser realizada em condições ambientais, a energia elétrica necessária para realizar o procedimento pode ser gerada a partir de fontes renováveis, como por exemplo a fotovoltaica³.

Por não se tratar de um processo espontâneo, a RECO_2 necessita de superfícies catalíticas eficientes em adsorver, ativar e por fim reduzir o CO_2 para o produto de interesse. Eletrocatalisadores metálicos são amplamente utilizados para isto⁴⁻¹⁰, sendo aplicados nas mais diversas formas como complexos moleculares, *singles atoms*, *nanoclusters*, nanopartículas, MOF's (*Metal Organic Frameworks*), CTF's (*Covalent Triazine Frameworks*), metais *bulk* etc., sendo que a natureza do metal e sua forma de organização são elementos fundamentais para o direcionamento da atividade e seletividade do catalisador, **Figura 1**.

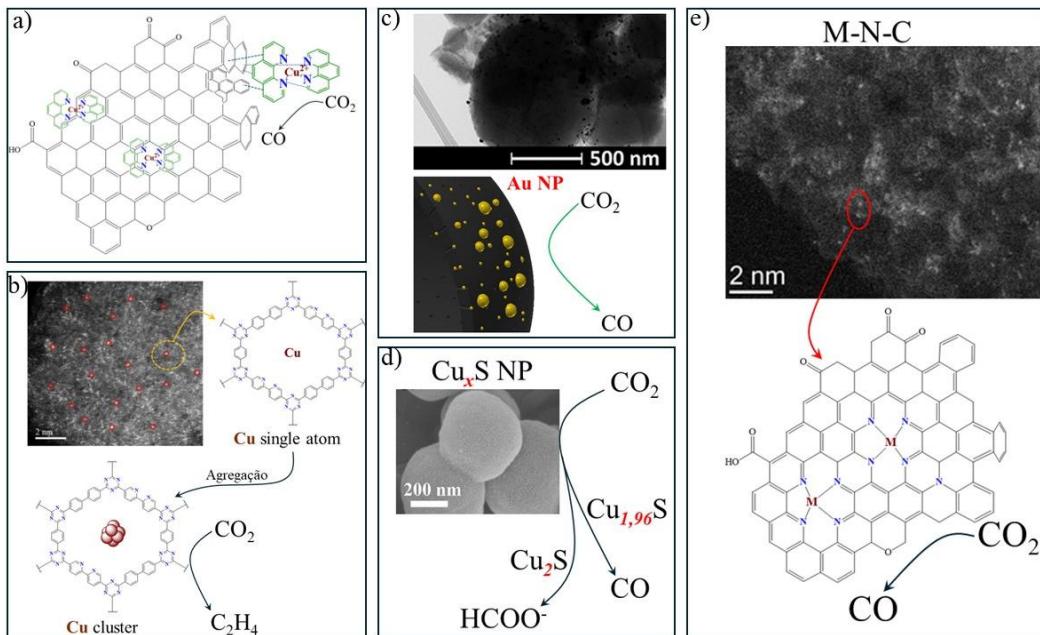


Figura 1. Exemplos de catalisadores aplicados na redução eletroquímica do dióxido de carbono. a) complexo molecular de Cu(II) suportado em carbono; (b) single atoms e cluster de Cu estabilizados por um CTF; (c) nanopartículas de Au estabilizada em mesoporos de carbono; (d) nanopartículas de sulfeto de Cobre com e sem vacâncias; (e) single átomos metálicos estabilizados em carbono dopado com heteroátomos de nitrogênio.

Fonte: Adaptados das referências 4,5,6,7,8,9,10

Devido a importantes e pioneiros estudos realizados na década de 80^{11,12}, a distribuição dos diferentes produtos gerados da RECO₂ em diferentes superfícies metálicas foi convenientemente registrada. A natureza dos intermediários formados, a força de adsorção e a competição com reações paralelas foi desde então vastamente explorada, fazendo com que assim os principais metais utilizados para a eletrorredução de CO₂ em meio aquoso pudessem ser agrupados com base no produto majoritário obtido, como mostra a **Tabela 1**.

Tabela 1. Relação entre a natureza do catalisador metálico e a identidade do produto majoritário formado durante a redução eletrocatalítica de CO₂ em meio aquoso (KHCO₃ 0,1 mol L⁻¹)¹³.

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

Fonte: Adaptado da Referência 13

Neste ponto nota-se que o cobre é o dos poucos metais capazes de promover a formação de moléculas mais complexas como etileno (C_2H_4) e etanol(C_2H_5OH). Assim, esforços têm sido direcionados para entender as características que governam a atividade do mesmo durante a RECO₂, principalmente no que se diz respeito ao que influência a geração de produtos C₂₊.

1.2. Redução Eletroquímica do Dióxido de Carbono sobre Catalisadores de Cobre

Como demonstrado no item 1.1, catalisadores a base de cobre são um ponto interessante de pesquisa devido a seu potencial de gerar produtos de maior complexidade, como etanol ou acetato por exemplo. Atualmente se tem noção de 16 produtos que podem ser gerados a partir da RECO₂ utilizando-se de eletrocatalisadores de cobre, estando associado diretamente com a força de adsorção dos intermediários da reação sobre o cobre. De maneira geral, a molécula de CO₂ pode-se adsorver de duas principais maneiras na superfície, sendo estas por meio dos oxigênios ou pelo carbono, como foi indicado por Koper¹⁴. Assim, possível notar que quando adsorvido pelos átomos de oxigênio ocorre a formação preferencial de formato enquanto para que ocorra a formação de hidrocarbonetos é necessário que a molécula se adsorva via o átomo de carbono, destacando a formação de CO como um intermediário de reação fundamental para a geração dos mesmos. Neste aspecto, a interação mediana do monóxido de carbono com a superfície do cobre é o que fornece esta característica única de permitir que ocorra a dimerização da molécula favorecendo a geração de produtos C₂₊.

Com base neste contexto, nota-se que é necessário o desenvolvimento de eletrocatalisadores de cobre que sejam capazes de estabilizar este tipo de intermediário para favorecer a formação de produtos com maior complexidade como C₂ ou ainda produtos do tipo C₃. Para isto, é necessário entender as diversas transformações que os catalisadores podem sofrer durante o processo de RECO₂, como alteração na morfologia, mudanças eletrônicas ou química. Neste aspecto, utilizar de complexos de cobre como modelo é interessante pois estes apresentam potencial de formar partículas de cobre *in-situ* no potencial de trabalho da RECO₂, podendo modular o tipo de partícula formada alterando somente as características estruturais/eletrônica do ligantes e complexos o que por consequência também acarreta mudança na atividade do catalisador. Diversos estudos demonstram o papel chave que a natureza do ligante desempenha na atividade do material resultante¹⁰, podendo uma simples alteração na estrutura molecular do ligante gerar grandes diferenças no tipo de produto gerado, como demonstra a **Figura 2**. Assim, nota-se que existe uma literatura bastante ampla na utilização de complexos de cobre contendo

ligantes nitrogenados como pré-catalisadores para a RECO₂ com resultados promissores e estimulantes. Porém, há um grupo pouco explorado, mas com expectativas promissoras, sendo estes os complexos com ligantes contendo enxofre como os tióis e, em especial, os ditiocarbamatos (DTC).

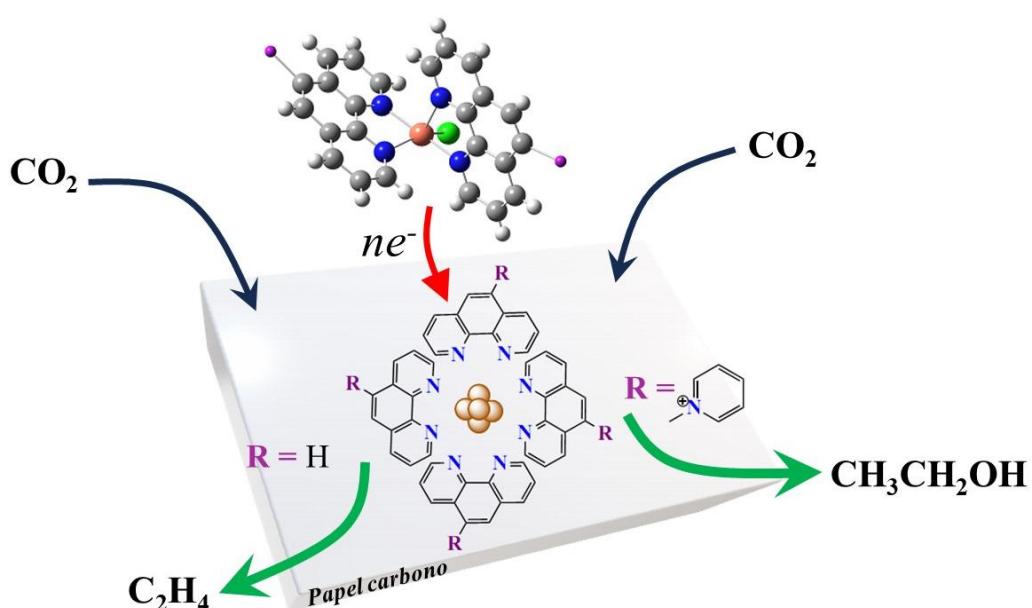


Figura 2. Complexo molecular de Cu(II) e fenantrolina gerando *in situ* durante RR₂CO₂ nanopartículas com distinta atividade em função do substituinte R presente no ligante.

Fonte: Adaptado da Referência 10

1.3. Complexos de Ditiocarbamatos na RECO₂

Os ditiocarbamatos (DTC) são uma classe de compostos orgânicos caracterizados pela presença de um grupo amina ligado a um carbono que está ligado a dois enxofres como mostra a **Figura 3**. Por possuir uma estrutura quelante, DTC são hábeis em ligar fortemente metais de transição para gerar complexos de diferentes geometrias sendo de maneira geral nomeados como M(DTC)_n^{15–17}. A respeito de sua natureza, os ditiocarbamatos usualmente são derivados de aminas a partir do ataque eletrofílico da molécula de CS₂ na mesma, sendo sua estabilidade diretamente associada com sua amina precursora. De maneira geral ditiocarbamatos derivados

de aminas primárias tendem a ser menos estáveis do que os derivados de amina secundárias enquanto não se mostra possível a formação de ditiocarbamatos derivados de aminas terciárias devido a necessidade do hidrogênio ácido para sua geração.

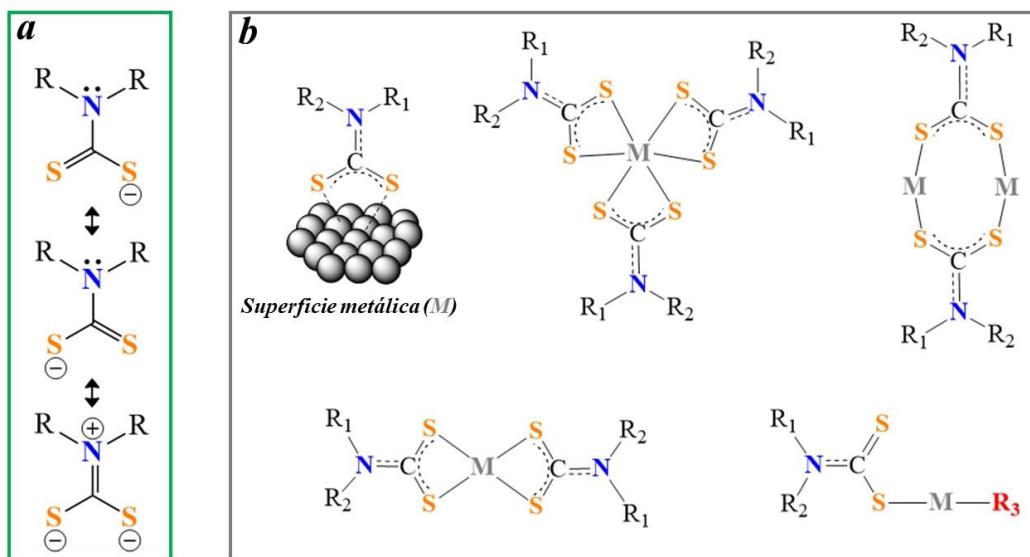


Figura 3: Ditiocarbamatos. (a) estrutura ressonante de um ditiocarbamato; (b) ditiocarbamatos como ligantes em metais

Fonte: Autoria Própria

Em catálise, os complexos do tipo $\text{M}(\text{DTC})_n$ são uma fonte bem conhecida e explorada na geração de sulfetos metálicos, dentre estes o de cobre¹⁸ e a depender do método utilizado, diferentes composições, cristalinidade, tamanho e formato de materiais são obtidos. No que se diz a respeito da RECO_2 , é de conhecimento que a presença de estruturas do tipo Cu_xS induz preferencialmente a formação de HCOO^- (formato), devido a favorecimento da formação de intermediário (*OCHO). Estudos recentes demonstraram por meio de investigações teóricas e experimentais que a formação do intermediário ocorreria preferencial da interação entre $^*\text{CO}_2$ e os átomos de enxofre adsorvidos em uma superfície de cobre.¹⁹ Entretanto, a formação de $^*\text{COOH-S}_{\text{ads}}\text{-Cu(111)}$ demonstrou apresentar uma barreira energética superior ao observado para uma superfície $^*\text{COOH-Cu(111)}$ não dopada, desfavorecendo assim a formação do intermediário e consequentemente CO, como mostra a **Figura 4**. Além disso, a barreira energética calculada para conversão de CO_2 para formato demonstrou ser significativamente mais favorecida em $\text{S}_{\text{ads}}\text{-Cu(111)}$ que Cu(111) . Em conjunto essas análises foram usadas para explicar o

significativo aumento da conversão de CO_2 à HCOO^- durante a RRCO₂ eletroquímica em 0,1 molL⁻¹ de KHCO_3 ($\text{EF}_{\text{formato}} = 81,4\%$ em -1,2 V vs. RHE).

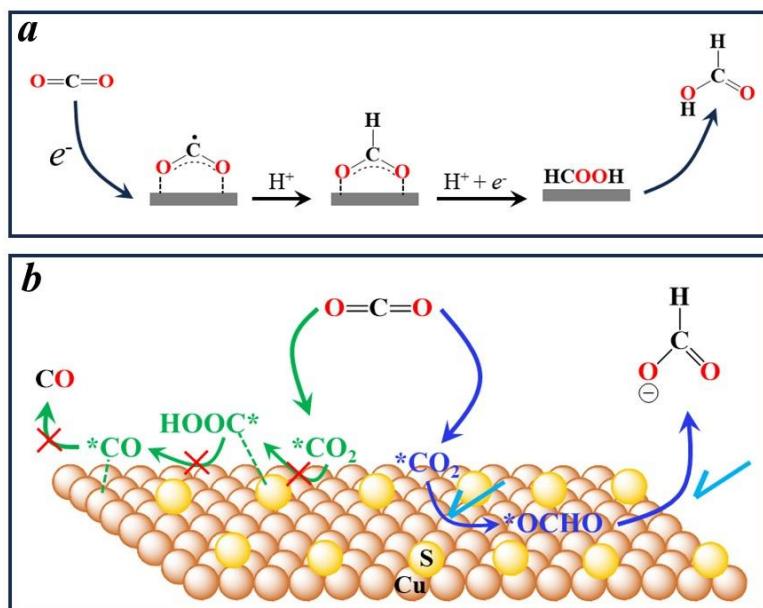


Figura 4. (a) Formação de HCOO^- a partir do intermediário (*OCHO) em superfície metálica genérica; (b) átomos de enxofre (S) favorece a geração de HCOO^- inibindo a estabilização do intermediário *COOH.

Fonte: Autoria Própria

Por outro lado, estudos também já apresentaram evidências de que em potenciais de RECO₂, as partículas de CuS e Cu₂S podem gerar partículas que contenham vacâncias após a eliminação dos átomos de enxofre^{7,20}. Essas novas partículas geradas demonstraram ser capazes de aumentar a estabilidade e seletividade da RECO₂, principalmente para a formação de moléculas mais complexas como etileno (C₂) ou mesmo propanol (C₃). Neste aspecto, utilizar complexos do tipo Cu(DTC)_n como pré-catalisadores para geração de partículas de Cu_xS torna-se ainda mais interessante, pois inclui-se a possibilidade do grupamento R presente no ligante ter papel fundamental na modulação da forma e estabilidade das partículas geradas.

Neste contexto, este trabalho se propõe a investigar a formação de partículas de cobre a partir de dois complexos: (1) Cu(DBDTC)₂ (DBDTC = Dibenzilditiocarbamato) e; (2) Cu(OcDTC)₂ (OcDTC = Octilditiocarbamato); e como estas devem atuar frente a eletroredução de CO₂. Ambas as moléculas escolhidas são conhecidas por sua eficiência em funcionalizar superfícies metálicas provendo estabilidade e hidrofobicidade ao material.^{21,22} Utilizando-se de

técnicas eletroquímicas, analíticas e espectroscópicas essas estruturas serão caracterizadas e sua atividade avaliada durante a redução do CO₂.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a atividade eletrocatalítica de nanopartículas de Cu_xS geradas *in situ* a partir de complexos de cobre (II) com ditiocarbamatos para a redução eletroquímica do dióxido de carbono, investigando como a natureza do ligante impacta no tipo de material gerado e os produtos de reação.

2.2. Objetivos Específicos

- a) Caracterizar a morfologia, o tamanho médio e a composição química das partículas de cobre geradas pelos complexos [Cu(DBDTC)₂] e [Cu(OcDTC)₂]
- b) Investigar em tempo real (on-line) utilizando espectrometria de massas acoplada a eletrouquímica a distribuição de produtos gasosos e voláteis gerados da redução eletroquímica do CO₂
- c) Quantificar e calcular a eficiência faradaica (EF%) dos produtos líquidos e gasosos gerados da RR_{CO}₂ utilizando cromatografia gasosa (CG)
- d) Comparar a atividade e estabilidade das nanopartículas geradas pelos diferentes complexos, evidenciando a importância da natureza do ligante na geração delas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese dos ditiocarbamatos de cobre (II)

Para sintetizar os complexos, primeiro, preparou-se uma solução dos ligantes seguindo uma metodologia adaptada da literatura²² onde 0,025 mol da amina precursora (dibenzilamina e octilamina) foram adicionadas em 7 ml de acetona em um bêquer de 25 ml. Em seguida a solução é resfriada até 10°C em um banho de gelo e são adicionados 1,6 ml de dissulfeto de carbono (CS₂) lentamente sob constante agitação, que permanece por 30 minutos. Após este tempo, a solução foi retirada do banho de gelo e 0,0125 mol de cloreto de cobre (II) diidratado (CuCl₂.2H₂O) dissolvidos em 5 ml de acetona são adicionados a solução sob agitação, se

mantendo a agitação por mais 1 hora. Após esse período o precipitado obtido é filtrado e lavado com acetona e metanol e seco a vácuo durante a noite. A recristalização do mesmo para garantir uma maior pureza é feita dissolvendo o sólido em 10 ml de clorofórmio, seguido de sua filtração, redução do volume sob vácuo e precipitação com metanol.

3.2. Preparo do material catalítico

Para o preparo do material catalítico, os complexos $[\text{Cu}(\text{DBDTC})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{OcDTC})_2]$ foram ancorados em carbono vulcan (XC-72R) seguindo um procedimento adaptado da literatura, onde uma mistura homogênea de complexo e carbono é preparada com o auxílio de um almodafariz e pistilo de ágata. Essa mistura foi suspensa em clorofórmio e levada a um banho de ultrassom por 30 minutos e após esse tempo deixada em agitação por 6 horas para garantir o melhor ancoramento do complexo no carbono. Após isso o solvente foi evaporado e o material obtido seco a vácuo durante a noite. As proporções em massa de complexo e carbono utilizadas foram previamente determinadas para garantir uma quantidade fixa de cobre nos materiais catalíticos.

3.3. Experimentos Eletroquímicos

3.3.1. Experimentos Qualitativos

Os experimentos qualitativos para a verificação da atividade de ambos os complexos foram realizados usando um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum QMA 200 quadrupole. Nestes experimentos os produtos gasosos e voláteis da reação eletroquímica são instantaneamente detectados. Os valores de corrente Faradaica x potencial e corrente Faradaica x tempo são registrados em paralelo com a intensidade da corrente Iônica m/z (massa/ carga) de cada produto gerado em função do tempo. Neste arranjo experimental, a sonda do equipamento foi acoplada uma peça de aço onde foi a feita a interface por meio do eletrodo de trabalho que neste caso é utilizado um eletrodo de difusão gasosa. Para o preparo deste eletrodo foi utilizado um papel de carbono cortado em forma de disco com 9 mm de diâmetro pressionado contra uma membrana de PTFE por 1 ton cm^{-2} por 1,0 min. Como eletrodo de referência, foi utilizado um eletrodo saturado de Ag/AgCL, como contra eletrodo foi utilizado um bastão e o eletrólito utilizado foi bicarbonato de potássio 0,1M saturado com dióxido de carbono. Durante os experimentos o

CO_2 era borbulhado no eletrólito e fornecido para o eletrodo de trabalho por meio do suporte de aço utilizado.

Para modificar o eletrodo de trabalho com o material catalítico, foi utilizado do método de *drop casting*, onde foi preparada uma suspensão em isopropanol, chamada de tinta catalítica, com concentração de 2 mg/ml com a adição de 20% em massa de uma solução de nafion 5%. Esta suspensão foi levada ao banho de ultrassom para garantir uma melhor dispersão do material e após isso foram adicionados 100 μL dela no eletrodo de trabalho, utilizando-se de alíquotas de 20 μL .

3.3.2. Experimentos Quantitativos

Medidas quantitativas dos produtos gasosos gerados da reação de redução do CO_2 foram executadas utilizando um equipamento Agilent, munido de um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização por chama (FID). O arranjo experimental para estes experimentos se consiste em uma meia célula vedada (gastight) adaptada para comportar um contra eletrodo de H_2 , o qual consiste em um tecido de carbono com platina dispersa em carbono prensado sobre uma membrana de Náfion 117, permitindo que ao fornecer hidrogênio para o eletrodo, este seja oxidado gerando prótons. Como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo com diâmetro de 9mm modificado com 40 μL da tinta catalítica em alíquotas de 20 μl , como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl saturado com KCL. A coleta das amostras para análise no cromatógrafo foi realizada acoplando à célula electroquímica um saco próprio para amostras gasosas (Tedlar bag) contendo septo. Eletrolises de 30 minutos foram realizadas sendo os 10 primeiros minutos descartados e 20 minutos seguintes coletados. A amostra gasosa era então injetada no cromatógrafo gasoso com o auxílio de um seringa do tipo gastight. A partir das áreas obtidas no cromatograma foi possível estimar o número de mols presentes no loop de injeção e determinar o número de mols coletados no saco, e a partir destes últimos calcular a eficiência faradaica com base na carga total aplicada durante o tempo de coleta.

3.4. Caracterização dos materiais pós RECO₂

3.4.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão

As amostras de material obtidos pós eletrólise foram analisadas em um equipamento Talos F200X G2 TEM, operando tanto em normal, utilizando de campo claro quanto campo escuro, quanto em modo STEM para a obtenção de imagens de microanálise. Para o preparo das amostras o eletrodo de trabalho pós eletrólise foi levado ao banho de ultrassom em um frasco contendo um volume mínimo de isopropanol para que o material gerado foi dispersado no mesmo. Após a dispersão uma alíquota de 6 uL foi gotejada em cima de um grid de ouro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização dos complexos

Na primeira etapa do trabalho, foi realizada a síntese de ambos os complexos a partir da metodologia descrita no item 3, obtendo um rendimento médio de 70% para ambas as sínteses. Por serem complexos bem estabelecidos na literatura^{23,24} suas características eletrônicas e estruturais já são bem definidas, podendo neste caso os complexos de cobre com ditiocarbamatos assumir 3 possibilidades de geometria como 5 dímeros coordenados, uma cadeia polimérica infinita e um monômero quadrado planar. Para o caso dos complexos utilizados temos que já é descrito na literatura que eles assumem uma geometria quadrado planar distorcida. Em relação aos seus espectros eletrônicos, tem-se que é possível ver na **Figura 5** a presença de 2 picos para o [Cu(DBDTC)₂] e 1 pico para o [Cu(OcDTC)₂]. No caso do primeiro temos que os pico em 277 nm são relacionados a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligantes enquanto a localizada em 428 nm observado está relacionada a transição $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$ do íon Cu(II) na geometria quadrado planar, já para o [Cu(OcDTC)₂] é possível visualizar somente o pico relacionado com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do intraligantes, pois ocorre uma grande banda de absorção que encobre a banda de transição $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$ do íon Cu(II).

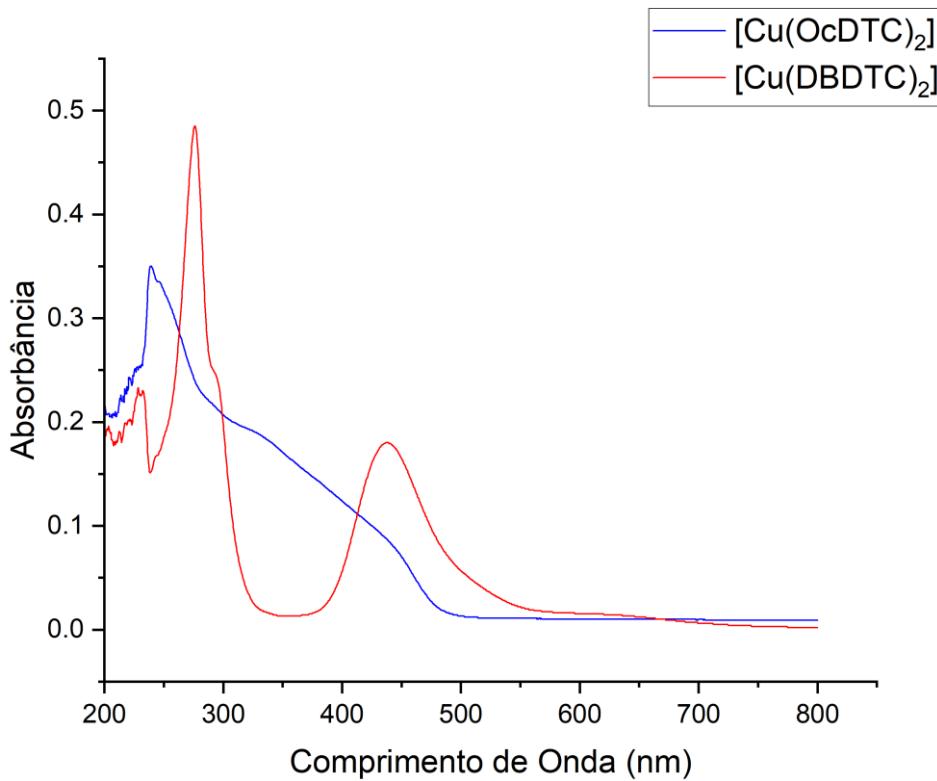


Figura 5. Espectro eletrônico obtido para os complexos $[\text{Cu}(\text{DBDTC})_2]$ (em vermelho) e $[\text{Cu}(\text{OcDTC})_2]$ (em azul).

Fonte: Autoria Própria

Além disso para o $[\text{Cu}(\text{DBDTC})_2]$ foi realizada análise termogravimétrica, tanto do ligante quanto do complexo, buscando maiores informações a respeito de sua estequiometria. Ao se realizar a queima sob atmosfera inerte é esperado que sejam obtidos neste caso os sulfetos respectivos NaS e CuS , sendo que para o complexo é esperado que se tenha uma massa residual de 10,45%. Observando a curva termogravimétrica obtida, **Figura 6**, temos que para o complexo a massa residual obtida é de 11%, um valor levemente maior do que aquele calculado sendo isto associado ao fato de que os sulfetos obtidos são gerados durante a rampa de aquecimento podendo possuir mais de uma estequiometria fazendo com que o teor de enxofre seja variado acarretando o leve aumento do valor teórico esperado. De todo modo o valor de massa residual obtido é coerente com a estrutura do complexo descrita. Vale ressaltar que o mesmo tipo de análise tentou ser feita com o $[\text{Cu}(\text{OcDTC})_2]$, no entanto não foi possível devido à instabilidade do ligante o qual não conseguiu ser isolado na forma de um sal de sódio igual ao primeiro.

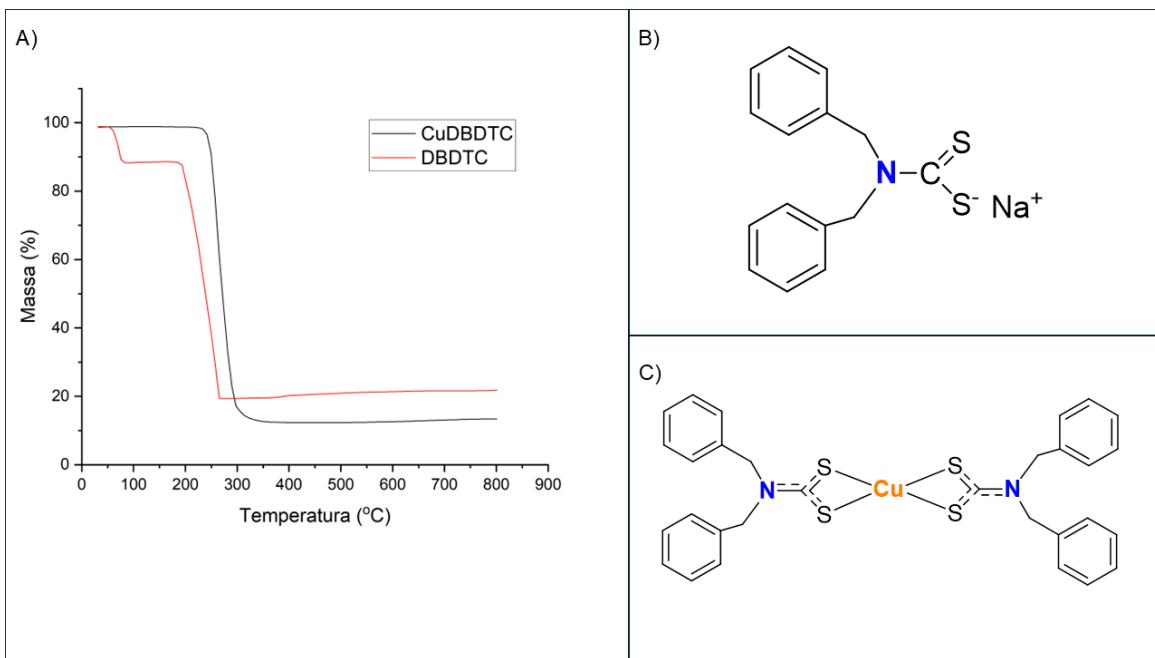


Figura 6. A) Curva termogravimétrica do ligante DBDTC (preto) e do complexo $[Cu(DBDTC)_2]$ (vermelho), obtida em atmosfera de nitrogênio. B) Estrutura do ligante dibenzilditiocarbamato de sódio. C) estrutura do complexo $Cu(DBDTC)_2$

Fonte: Autoria Própria

4.2. Estudo da atividade eletrocatalítica dos complexos

Para estudar a atividade catalítica dos complexos, realizaram-se, primeiramente, experimentos de EC-MS buscando verificar se ambos eram ativos para a redução de CO_2 ou se o material gerado seria somente ativo para a reação de evolução de hidrogênio. Os resultados obtidos podem ser vistos na **Figura 7**. O que primeiro se observa é que em ambos os casos é que nos primeiros ciclos obtidos a corrente iônica obtida para os hidrocarbonetos era proporcionalmente menor a aquela vista no hidrogênio, algo que a partir do terceiro ciclo para o caso do $[Cu(DBDTC)_2]$ e o segundo ciclo para o $[Cu(OcDTC)_2]$ já não é mais visto pois ocorre um aumento da corrente para ambos os hidrocarbonetos. Isto está associado ao processo de ativação do catalisador, onde o cobre iônico presente no complexo está sendo reduzido para cobre metálico dando origem as partículas que de fato são ativas para a redução do CO_2 , podendo estas ser do próprio cobre metálico, óxidos de cobre formados ou ainda dos respectivos sulfetos sendo gerados a partir da decomposição dos ditiocarbamatos *in-situ*.

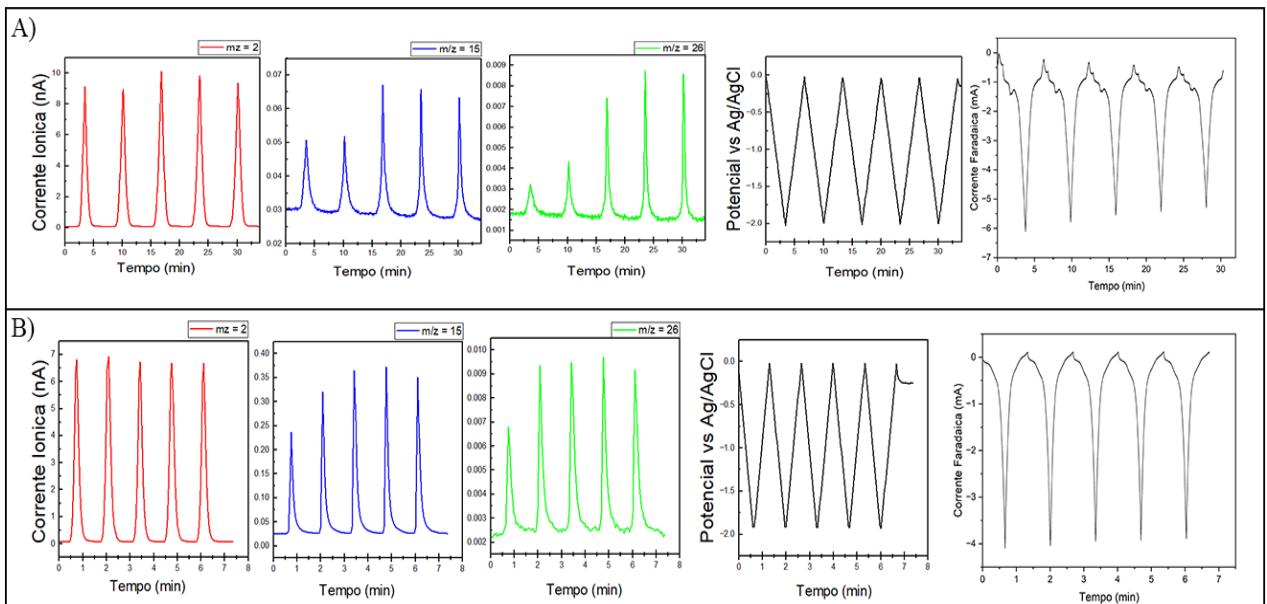


Figura 7. Correntes iônicas para os fragmentos de $m/z = 2, 15$ e 26 , obtidas durante experimentos de EC-MS de voltametria cíclica indo de 0 V a $-2,0\text{ V}$ vs Ag/AgCl , para A) $[\text{Cu}(\text{DBDTC})_2]$ e B) $[\text{Cu}(\text{OcDTC})_2]$.

Fonte: Autoria Própria

Tendo visto que ambos os complexos são ativos para a redução do CO_2 , deu-se início aos experimentos quantitativos por GC para verificar sua seletividade frente aos produtos gerados. Os resultados obtidos para ambos os complexos podem ser verificados na **Figura 8**. Analisando-se, primeiramente, a distribuição de produtos para o $[\text{Cu}(\text{OcDTC})_2]$, é notável que as partículas geradas a partir desse complexo possuem uma seletividade para a formação de etileno, chegando a 28,75% de eficiência faradaica no potencial de $-1,2\text{V}$ vs ERH. Além disso, vale destacar que, além de que ocorre também a formação de produtos líquidos durante a eletrólise que apesar de não terem sido quantificados foi identificado por meio de cromatografia líquida de alta eficiência a geração de formato. Além disso, também é notório que mesmo em potencial relativamente baixos, o mesmo já tem a capacidade de favorecer a formação de hidrocarbonetos ao invés da redução da água. Isto está associado com a facilidade que o centro metálico do complexo tem em ser reduzido para que ocorra a formação das partículas que são ativas para a RRCO₂.

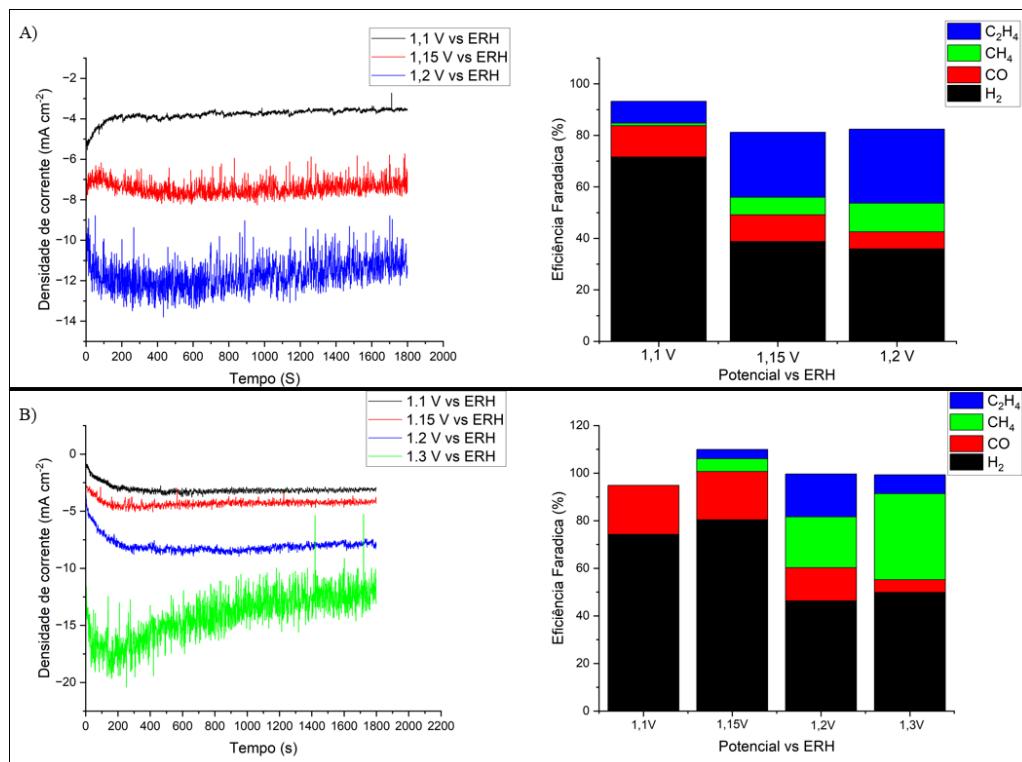


Figura 8. A) Eficiências Faradaica e Densidades de Corrente obtidas para o complexo $[\text{Cu}(\text{OcDTC})_2]$ nos primeiros 30 minutos de eletrólise. B) Eficiências Faradaica e Densidades de Corrente obtidas para o complexo $[\text{Cu}(\text{DBDTC})_2]$ nos primeiros 30 minutos de eletrólise

Fonte: Autoria Própria

Quando comparado com os resultados obtidos para o segundo complexo, existe uma diferença no aspecto de seletividade, onde este material possui uma atividade maior para a geração de metano, chegando a um total de 36,12% de eficiência faradaica no potencial de -1,3 V vs ERH. Ademais, para este caso, não foi verificada a geração de produtos líquidos. Também, é notável que a geração efetiva de hidrocarbonetos ocorre somente em potenciais mais negativos, quando comparado com o primeiro complexo, podendo isto estar associado a dois fatores possíveis: o primeiro deles seria que devido a maior estabilidade do complexo formado é necessário um potencial mais negativo para que seja possível reduzir o Cu^{2+} para Cu^0 formando as nanopartículas ativas para a RECO_2 , já o segundo estaria relacionado ao *on-set* da RECO_2 no material formado onde em potenciais menos negativos o material formado somente é capaz de catalisar a reação de redução da água.

Para verificar qual hipótese é mais provável, foi realizado um experimento onde o catalisador foi polarizado em um potencial onde se verificou a produção de produtos e mantido neste potencial por 2 h para garantir que ocorresse a formação de partículas. Após este período, o potencial aplicado foi reduzido para verificar se ocorreria a formação de produtos. Os resultados obtidos com este protocolo estão apresentados na **Figura 9**. Como pode ser observado, após as 2 h de polarização, ocorre a formação de hidrocarbonetos como produtos majoritários da redução de CO₂ ao invés de H₂ vindo da redução da água. Isso indica que o centro metálico do complexo foi efetivamente reduzido dando origem às partículas. Após a redução do potencial para -1,1 V vs ERH, novamente, foi obtida uma distribuição de produtos semelhante àquela vista nos primeiros 30 min de eletrolise indicando, portanto, que o fator determinante neste caso não seria a redução do centro metálico e, sim, o *on-set* necessário para que ocorra a redução do CO₂ para hidrocarbonetos, que é mais negativo neste material.

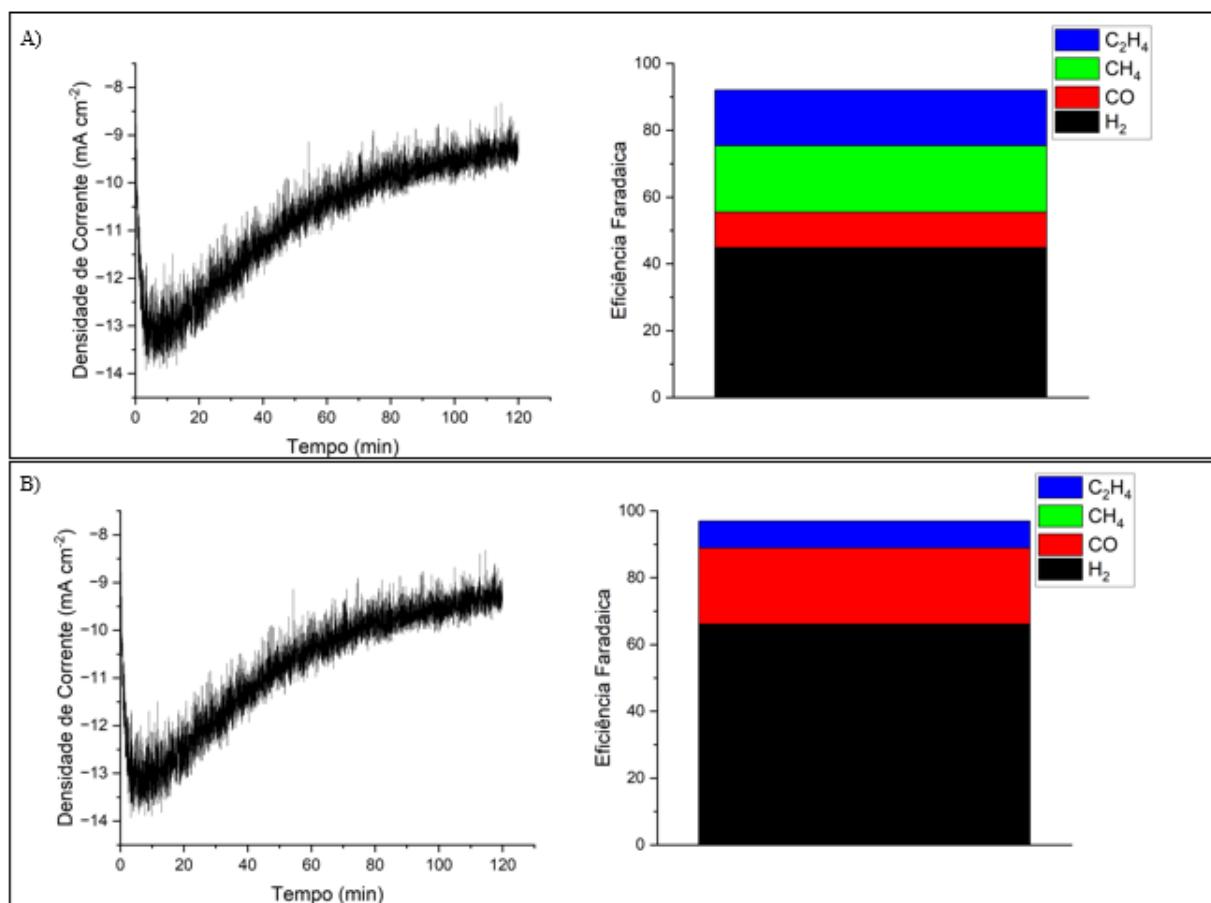


Figura 9. Eficiências Faradaica e Densidades de Corrente obtidas para o complexo [Cu(DBDTC)₂] durante o procedimento de ativação em 1,25V vs ERH (A) e após a ativação em um potencial de 1,1V vs ERH.
Fonte: Autoria Própria

Por fim, comparando-se os produtos obtidos em ambos os casos, tem-se que a ausência de produtos líquidos para o complexo $[Cu(DBDTC)_2]$ indica a forte possibilidade de não estarem sendo geradas partículas do tipo Cu_xS ; ou seja, gerar somente partículas de óxido de cobre, cobre metálico ou até mesmo *clusters* de cobre, estabilizados pelos ligantes. A última possibilidade se torna a mais plausível, pois de acordo com a literatura, este tipo de material é amplamente conhecido por favorecer a geração de metano e de hidrogênio. Além disto, também se engloba o fator de que para ocorrer a formação de sulfetos de cobre é necessário que o ligante seja descomposto liberando a amina precursora e os átomos de enxofre (S) e como neste caso tem-se um ditiocarbamato mais estável será necessário um potencial mais negativo para favorecer a decomposição do mesmo.

Já para o caso do $[Cu(OcDTC)_2]$ tem-se a possibilidade de que partículas de sulfeto estejam sendo geradas *in-situ*, o que é favorável, tendo-se em vista que ocorre a geração de formato como um dos produtos principais. Como a eficiência para a geração de etileno é maior do que a formação de formato, é possível que se tenha um material resultante formado pela mistura de óxido e sulfeto de cobre. Neste cenário, é atrativo estudar atividade deste material uma vez que a saída dos grupos S ao longo da reação pode levar à alteração da atividade em função do tempo, favorecendo a dimerização de moléculas de CO_2 para a formação de etileno; ou mesmo a geração de produtos C_{3+} como propileno (C_3H_6).

4.3. Caracterização das partículas geradas *in-situ*

Para compreender a natureza das partículas geradas *in-situ* a partir de ambos os complexos, realizaram-se análises por microscopia eletrônica de transmissão e de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 10 e 11). Para o complexo $[Cu(DBDTC)_2]$ nota-se a ocorrência da formação de partículas com um tamanho variando de ~1,5 nm até ~10 nm, sendo a grande maioria das partículas na faixa de 3,0 nm. Esse tamanho está de acordo com a distribuição de produtos observada, uma vez que, conhecidamente, partículas pequenas levam à geração de metano, além de que as partículas maiores poderiam ser derivadas de processos como aglomeração²⁵. Além disso, analisando-se as imagens de HRTEM, foi possível determinar a distância interplanar em uma partícula, sendo este de 0,190 nm, que quando comparado com o valor teórico não se aproxima para nenhum plano de cobre puro, mas se aproxima do valor teórico para a distância

dos planos (210), que é de 0,188 nm, em uma estrutura de Cu₂O. Por fim, também foi realizada a microanálise de EDS para esta região, sendo que os resultados indicavam somente uma concentração relativa elevada somente para o cobre, favorecendo ainda mais a hipótese de que este complexo gera clusters e partículas de cobre ou óxido de cobre.

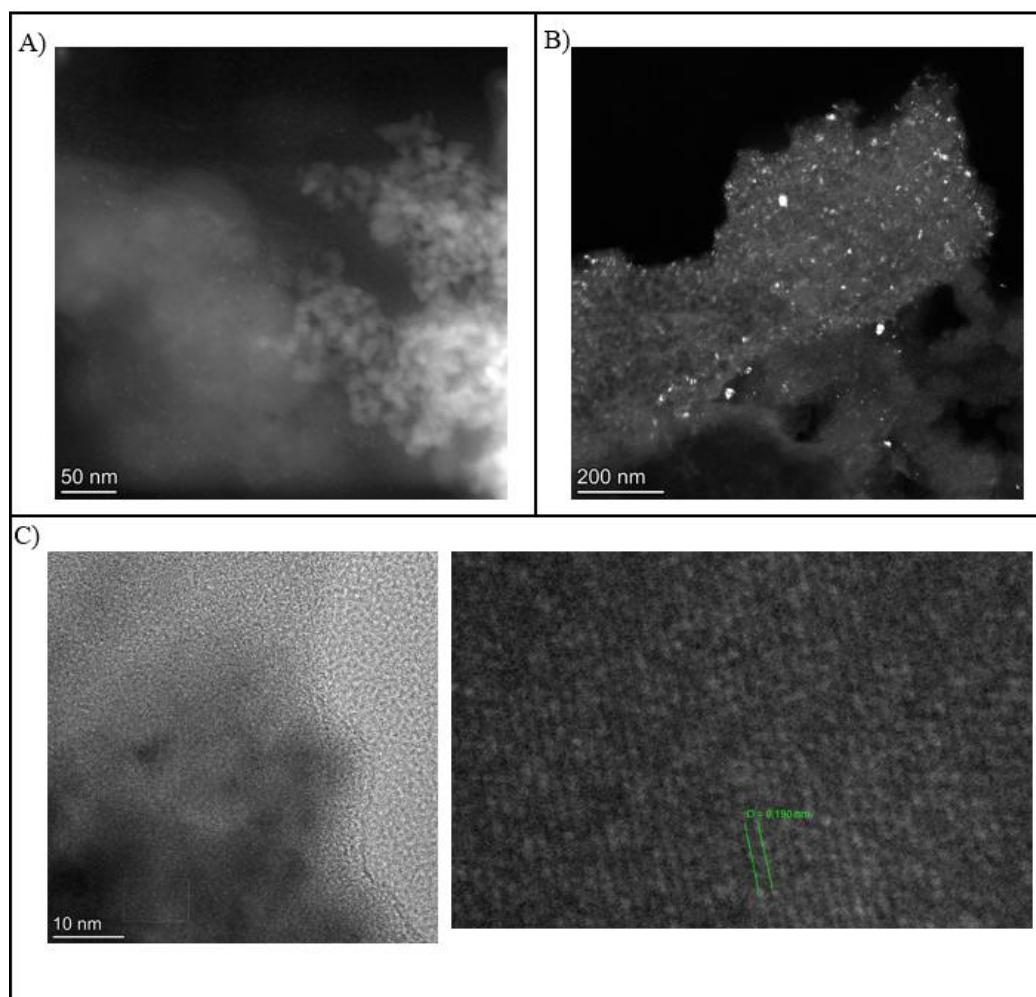


Figura 10. Imagens de A) HAADF, B) Campo Escuro e C) HRTEM obtidas para as partículas após eletrólise em -1,85 V para [Cu(DBDTC)₂].

Fonte: Autoria Própria

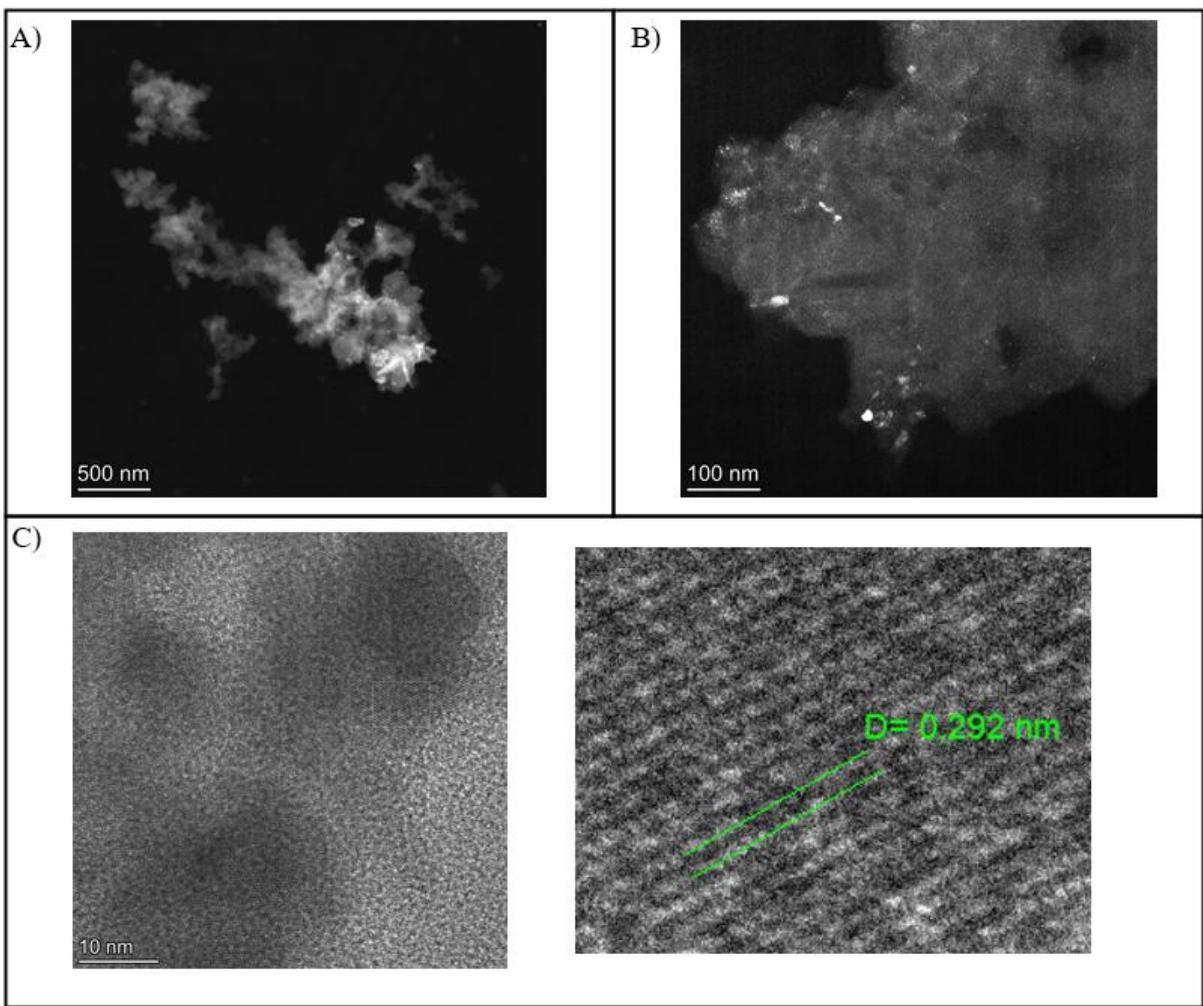


Figura 11. Imagens de A) HAADF, B) Campo Escuro e C) HRTEM obtidas para as partículas após eletrólise em -1,8 V para $[\text{Cu}(\text{OcDTC})_2]$.

Fonte: Autoria Própria

Em relação às imagens obtidas para o material gerado a partir do $[\text{Cu}(\text{OcDTC})_2]$, nota-se a existência de partículas com tamanho variando de ~4 nm até ~11 nm, com a maior parte se mantendo na faixa de ~5 nm e, a partir das imagens de HRTEM, calculou-se uma distância interplanar de 0,292 nm. No caso destas partículas, os resultados observados não são, em um primeiro momento, esclarecedores a respeito da atividade, fornecendo somente informações do tamanho e morfologia das partículas geradas. Contudo, a partir das microanálise de EDS feita para este material, **Figura 12**, é possível notar que em regiões onde se tem uma maior concentração de cobre, também ocorre um acúmulo de enxofre e oxigênio, indicando a possível formação das partículas mistas de sulfetos de cobre e óxido de cobre ou ainda a possível ação do

ligante como um agente estabilizador para as partículas geradas, o que em ambos os casos corrobora para a atividade vista anteriormente

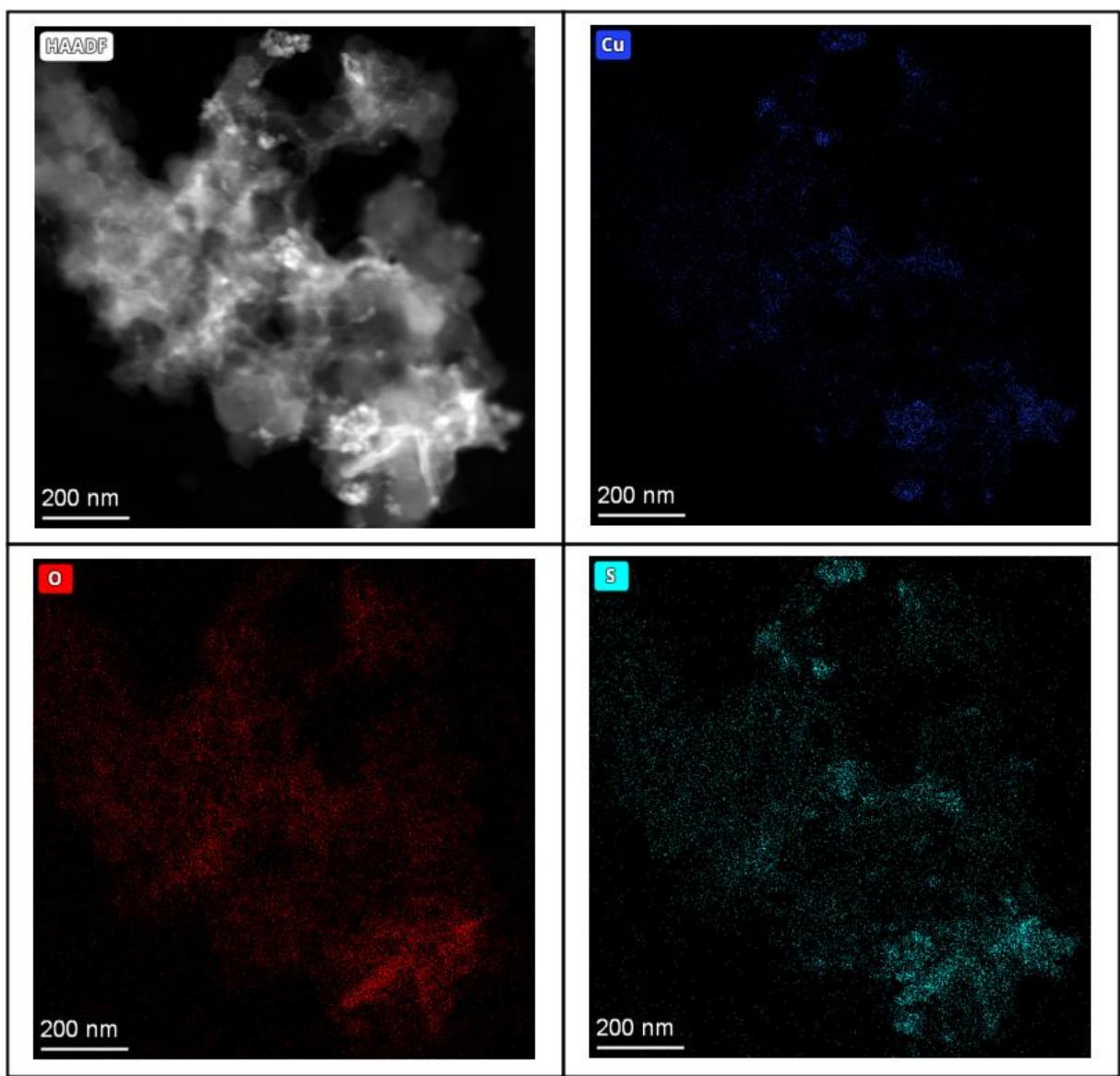


Figura 12. Resultados obtidos através da microanálise de EDS para as partículas após eletrólise em -1,8 V para $[\text{Cu}(\text{OcDTC})_2]$.

Fonte: Autoria Própria

Com isso, pode-se inferir que a principal possibilidade para as partículas geradas *in-situ* é a de que o $[\text{Cu}(\text{DBDTC})_2]$ favorece a formação de *clusters* (ou partículas) de cobre, que são estabilizados pelo ligante, levando a geração de produtos C_1 e H_2 . Este favorecimento está

associado a estabilidade maior do ditiocarbamato derivado de uma amina secundária, onde o mesmo necessita de um potencial mais negativo para ser decompostos eletroquimicamente. Alternativamente, é possível não ocorrer esta decomposição, sendo que o centro metálico seja reduzido somente em potencial mais negativo devido à sua forte interação com o centro metálico .

Quanto ao material derivado do complexo $[Cu(OcDTC)_2]$, nota-se que, pelo ligante ser derivado de uma amina primária, sua decomposição eletroquímica é mais fácil e, por conta disso ocorre a formação de espécies sulfeto durante a RECO₂. Isto pode ser indiretamente visto nas microanálises de EDS (Figura 12) e na distribuição de produtos observada por cromatografia. Além disso, outro aspecto relevante é a possibilidade da amina resultante do processo de decomposição do ditiocarbamato estar estabilizando as partículas geradas, sendo que uma evidência desta possibilidade é o desfavorecimento da geração de hidrogênio nos potenciais estudados. Neste caso, as moléculas estariam aumentando a hidrofobicidade da superfície das partículas geradas evitando a aproximação de moléculas de água reduzindo, portanto, a geração do H₂. Além disso, é possível que os ligantes estejam atuando como agentes tensoativos durante a formação das partículas, favorecendo uma geometria que torne o material ativo para a produção de etileno.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos resultados deste trabalho, foi possível avançar no entendimento do comportamento de dois complexos de cobre com ditiocarbamatos como fontes de nanopartículas para a reação de eletroredução do dióxido de carbono. Utilizando-se de um ditiocarbamato derivado de uma amina primária e outro derivado de uma amina secundária, foi possível verificar o impacto do ligante na geração dos materiais *in-situ*, onde o tipo de partícula gerada é dependente da estabilidade do ligante no meio. No caso do $[Cu(OcDTC)_2]$, foi possível verificar a formação de partículas que, possivelmente, são formadas por Cu_xS e Cu_xO, devido à maior instabilidade do ligante derivado de amina primária. Além da sua decomposição, fornecendo os átomos de enxofre para geração dos sulfetos, a amina precursora pode atuar como agente tensoativo ou ainda como um estabilizador para a partícula, gerando um material seletivo para etileno, atingido 28% de eficiência faradaica em potenciais relativamente baixos. Já para o complexo $[Cu(DBDTC)_2]$, que possui uma maior estabilidade, não foi observada a geração de partículas do tipo sulfeto, mas sim a formação de clusters e partículas de cobre metálico com tamanho médio de 3,0 nm. Este tipo de material gerado mostrou uma atividade para a geração de metano

relativamente alta, produzindo um total de 36% em 1,3 V vs ERH. No entanto, ao contrário do outro complexo, este necessita de um potencial maior para que seja observável a geração de produtos advindos da redução de CO₂ estando possivelmente associado com a maior dificuldade da redução do centro metálico). Por fim, vale ressaltar que, para que seja possível chegar a conclusões concretas a respeito da natureza das partículas e o real impacto que os ligantes no tipo de material gerado, uma caracterização mais extensa ainda se mostra necessária, utilizando-se técnicas espectroscópicas mais refinadas, como espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS). Os resultados poderão evidenciar características relacionadas ao ambiente de coordenação das partículas geradas (tipo ligação estabelecida como Cu-Cu, Cu-S ou Cu-O). Além disso, ainda se mostram necessário experimentos a respeito da estabilidade dos materiais obtidos para verificar a sua possível aplicação eletrolisadores unitários operando em condições reais.

6. REFERÊNCIAS

1. Kauffman, D. R. *et al.* Efficient Electrochemical CO₂ Conversion Powered by Renewable Energy. *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, (2015).
2. Park, J. H. *et al.* Review of recent technologies for transforming carbon dioxide to carbon materials. *Chemical Engineering Journal* **427**, 130980 (2022).
3. Yang, P.-P. *et al.* Protecting Copper Oxidation State via Intermediate Confinement for Selective CO₂ Electroreduction to C₂₊ Fuels. *J Am Chem Soc* **142**, 6400–6408 (2020).
4. Pan, F. *et al.* Boosting CO₂ reduction on Fe-N-C with sulfur incorporation: Synergistic electronic and structural engineering. *Nano Energy* **68**, 104384 (2020).
5. Liu, B. *et al.* Synthesis of Cu₂O Nanostructures with Tunable Crystal Facets for Electrochemical CO₂ Reduction to Alcohols. *ACS Appl Mater Interfaces* **13**, 39165–39177 (2021).
6. Ma, L. *et al.* Covalent Triazine Framework Confined Copper Catalysts for Selective Electrochemical CO₂ Reduction: Operando Diagnosis of Active Sites. *ACS Catal* **10**, 4534–4542 (2020).
7. Li, S. *et al.* Cu Vacancy Induced Product Switching from Formate to CO for CO₂ Reduction on Copper Sulfide. *ACS Catal* **12**, 9074–9082 (2022).
8. Huan, T. N. *et al.* Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Fe-N-C Materials: A Structure–Selectivity Study. *ACS Catal* **7**, 1520–1525 (2017).
9. Miola, M. *et al.* Ligand-free gold nanoparticles supported on mesoporous carbon as electrocatalysts for CO₂ reduction. *Journal of CO₂ Utilization* **28**, 50–58 (2018).
10. Du, J., Cheng, B., Jiang, L. & Han, Z. Copper phenanthroline for selective electrochemical CO₂ reduction on carbon paper. *Chemical Communications* **59**, (2023).
11. Hori, Y., Kikuchi, K. & Suzuki, S. PRODUCTION OF CO AND CH₄ IN ELECTRO-CHEMICAL REDUCTION OF CO₂ AT METAL ELECTRODES IN AQUEOUS HYDROGENCARBONATE SOLUTION . *Chem Lett* **14**, (1985).
12. Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T. & Koga, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochim Acta* **39**, (1994).
13. Hori, Y. Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes. in *Modern Aspects of Electrochemistry* (eds. Vayenas, C. G., White, R. E. & Gamboa-Aldeco, M. E.) 89–189 (Springer New York, New York, NY, 2008). doi:10.1007/978-0-387-49489-0_3.
14. Kortlever, R., Shen, J., Schouten, K. J. P., Calle-Vallejo, F. & Koper, M. T. M. Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *J Phys Chem Lett* **6**, 4073–4082 (2015).

15. Sarker, J. C. & Hogarth, G. Dithiocarbamate Complexes as Single Source Precursors to Nanoscale Binary, Ternary and Quaternary Metal Sulfides. *Chemical Reviews* vol. 121 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01183> (2021).
16. Afzaal, M., Rosenberg, C. L., Malik, M. A., White, A. J. P. & O'Brien, P. Phosphine stabilized copper(i) complexes of dithiocarbamates and xanthates and their decomposition pathways. *New Journal of Chemistry* **35**, (2011).
17. Keter, F. K., Guzei, I. A., Nell, M., Zyl, W. E. V. & Darkwa, J. Phosphinogold(I) dithiocarbamate complexes: Effect of the nature of phosphine ligand on anticancer properties. *Inorg Chem* **53**, (2014).
18. Duran-García, E. I., Martínez-Santana, J., Torres-Gómez, N., Vilchis-Nestor, A. R. & García-Orozco, I. Copper sulfide nanoparticles produced by the reaction of N-alkyl-dithiocarbamatecopper(II) complexes with sodium borohydride. *Mater Chem Phys* **269**, 124743 (2021).
19. Liang, S. *et al.* Sulfur Changes the Electrochemical CO₂ Reduction Pathway over Cu Electrocatalysts. *Angewandte Chemie - International Edition* **62**, (2023).
20. Peng, C. *et al.* Double sulfur vacancies by lithium tuning enhance CO₂ electroreduction to n-propanol. *Nat Commun* **12**, (2021).
21. Pankhurst, J. R., Guntern, Y. T., Mensi, M. & Buonsanti, R. Molecular tunability of surface-functionalized metal nanocrystals for selective electrochemical CO₂ reduction. *Chem Sci* **10**, (2019).
22. Souza, M. L. & Lima, F. H. B. Dibenzylidithiocarbamate-Functionalized Small Gold Nanoparticles as Selective Catalysts for the Electrochemical Reduction of CO₂to CO. *ACS Catal* **11**, (2021).
23. Gurumoorthy, G., Thirumaran, S. & Ciattini, S. Synthesis and characterization of copper(II) dithiocarbamate complexes involving pyrrole and ferrocenyl moieties and their utility for sensing anions and preparation of copper sulfide and copper–iron sulfide nanoparticles. *Appl Organomet Chem* **32**, (2018).
24. Ajibade, P. A., Sikakane, B. M., Botha, N. L., Oluwalana, A. E. & Omondi, B. Synthesis and crystal structures of bis(dibenzyl dithiocarbamato)Cu(II) and Ag(I) complexes: Precursors for Cu_{1.8}S and Ag₂S nano-photocatalysts. *J Mol Struct* **1221**, 128791 (2020).
25. Lee, S. H. *et al.* Structural Transformation and Degradation of Cu Oxide Nanocatalysts during Electrochemical CO₂ Reduction. *J Am Chem Soc* **147**, 6536–6548 (2025).

