

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TRATAMENTOS SOBRE A ATIVIDADE E SELETIVIDADE DE COBRE-BULK PARA ELETORREDUÇÃO DE CO₂

Lucas Destefani Paquini, Carlos Sant Ana Vasconcellos, Rafael Luiz Romano, Fabio Henrique Barros de Lima

Instituto de Química de São Carlos (IQSC), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, lucas.paquini@usp.br, carlos.vasconcellos@usp.br, rafael.romano@usp.br, fabiohbl@iqsc.usp.br.

Resumo

A eletrorredução de dióxido de carbono em eletrocatalisadores de cobre emerge como estratégia ímpar, uma vez que permite converter o CO₂ a produtos de valor agregado à indústria. Partindo-se de que o cobre é lábil devido à sua reatividade, este sofre transformações morfológicas e, assim, sua seletividade passa a depender altamente das condições pré-catálise. Assim, a presente pesquisa teve como objetivo investigar o efeito de diferentes tratamentos sobre a atividade e seletividade de eletrocatalisadores de Cu-bulk. O tratamento de apenas ciclagem, evidenciou uma melhoria considerável nas eficiências para formação de metano e etileno, alcançando patamares de 34% e 12%, respectivamente. Por outro lado, o tratamento de lavagem ácida foi responsável por reduzir as eficiências frente a geração de produtos C_{n+}, enquanto a combinação do tratamento ácido com a ciclagem não promoveu melhorias significativas, resultado na formação máxima de 32% de hidrocarbonetos, 5% de CO e o restante de H₂. Assim, a formação de estruturas de Cu_xO combinadas com a presença cobre sob diferentes estados de oxidação em superfície podem ser a chave para se compreender a atividade do material.

Palavras-chave: Redução de CO₂. Produtos C_{n+}. Eficiência faradaica. Cobre-bulk.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química

Introdução

A crescente demanda por energia, impulsionada pelo aumento populacional e pelo acelerado crescimento econômico em diversas partes do mundo, apresenta um dos maiores desafios para a sociedade contemporânea. Estima-se que essa demanda continuará a crescer significativamente nos próximos anos, colocando em evidência a limitação das principais fontes energéticas atualmente utilizadas: os combustíveis fósseis, em especial, carvão, petróleo e gás natural. Por serem recursos finitos e não renováveis, a dependência exclusiva desses combustíveis para suprir as necessidades energéticas globais é insustentável tanto em termos de disponibilidade quanto em impacto ambiental (Azni *et al.*, 2023; Valdés *et al.*, 2012).

Face ao exposto, a busca por soluções que reduzam a dependência de combustíveis fósseis e mitiguem suas consequências ambientais tem ganhado destaque. A conversão eletroquímica de energia desponta como uma alternativa promissora, combinando sustentabilidade e eficiência. Em especial, a Eletrorredução de CO₂ (RECO₂) tem atraído atenção como uma tecnologia inovadora para transformar o gás carbônico (principal responsável pelas mudanças climáticas) em produtos químicos de alto valor agregado. Essa abordagem não apenas captura CO₂ diretamente de misturas gasosas, mas também promove sua conversão em compostos úteis, como hidrocarbonetos e álcoois, alinhando-se ao conceito de economia circular (Yang *et al.*, 2019). Especificadamente, a RECO₂ opera em condições moderadas de temperatura e pressão, o que reduz os custos energéticos e a complexidade operacional do processo. Além disso, essa técnica possibilita muito controle sobre os produtos gerados, permitindo ajustar a seletividade por meio da manipulação das condições de reação, como potencial aplicado, pH do meio e composição dos eletrocatalisadores utilizados. Como molécula altamente oxidada, o CO₂ possui uma forte ligação carbono-oxigênio que requer considerável energia para ser rompida, especialmente em condições de temperatura ambiente. Essa característica pode ser superada com o desenvolvimento de eletrocatalisadores avançados que promovam a redução do potencial de ativação da reação, aumentando a eficiência energética e cinética do processo (Erbilgin; McDonald; Kerfeld, 2014; He *et al.*, 2018; Ping *et al.*, 2025; Zhou *et al.*, 2024). Nesse sentido, estudos

pioneiros conduzidos por Hori e colaboradores, no início da década de 1980, destacaram a importância dos catalisadores mássicos (*bulk*) monometálicos na eletrorredução de CO₂. Esses eletrocatalisadores se tornaram fundamentais devido à sua estrutura simples, facilidade de preparação e alta robustez, características que os tornam adequados para aplicações diretas em processos eletroquímicos (Hori *et al.*, 1994). Dentre os diversos materiais empregados como catalisadores, cobre metálico (Cu) se destaca por sua capacidade única de converter CO₂ em produtos C₂+, como etileno e etanol. No entanto, estes materiais enfrentam desafios significativos em termos de estabilidade, seletividade e eficiência, uma vez que sofre transformações *ex-situ* ou mesmo *in-situ* devido à sua natureza lábil e à sua reatividade química e eletroquímica. Dessarte, sua instabilidade ao longo do tempo, a formação de subprodutos indesejados e a dificuldade em manter uma alta seletividade para produtos C₂+ ainda são questões limitantes (Nitopi *et al.*, 2019; Peterson *et al.*, 2010; Popović *et al.*, 2020). Especificamente, os principais desafios associados à RECO₂ em eletrodos de cobre incluem: (i) o elevado sobrepotencial necessário para impulsionar a reação; (ii) a baixa seletividade frente à formação de diferentes produtos; (iii) a limitada eficiência faradaica, em função de reações competitivas, como a reação de desprendimento de hidrogênio; e (iv) a instabilidade estrutural decorrente da reconfiguração dinâmica do cobre durante o processo. Nesse contexto, estudos voltados à compreensão dos efeitos de diferentes tratamentos aplicados a eletrocatalisadores de Cu tornam-se fundamentais para potencializar suas propriedades eletrocatalíticas, especialmente no direcionamento à produção de compostos C_n+. Assim, vislumbra-se com a presente investigação validar a influência de tratamentos químicos e de ativação eletroquímica sobre a atividade e a seletividade de eletrodos de cobre *bulk* empregados na RECO₂, buscando avançar na mitigação das limitações inerentes à instabilidade desses eletrodos frente a formação de produtos C_n+ de valor agregado à indústria.

Metodologia

Os eletrocatalisadores de Cu-*bulk* empregados no presente estudo, com área geométrica exposta de 1 cm² e embutidos em *holders* de Teflon®, foram submetidos a dois tipos de tratamento preliminar: químico e eletroquímico. O tratamento químico consistiu na aplicação de 500 µL de solução de HNO₃ 3,0 mol L⁻¹ diretamente sobre a superfície do eletrodo por 2 minutos, seguida de lavagem abundante com água ultrapura (Milli-Q) e secagem sob fluxo de N₂ gasoso. Já o tratamento eletroquímico foi realizado por Voltametria Cíclica imediatamente antes das eletrólises, em uma célula de duplo compartimento, operando em configuração de três eletrodos (eletrodo de trabalho: Cu-*bulk*; eletrodo de referência: Ag/AgCl; auxiliar: Pt/C/Nafion® em interface com câmara gasosa de H₂), sendo as medidas coletadas por meio de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N (Metrohm Autolab B.V., Utrecht and Netherlands). A varredura foi conduzida dentro da faixa de 0,3 V a -1,8 V vs. Ag/AgCl, a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e total de 10 ciclos, em solução de KHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Ressalta-se que os efeitos dos tratamentos conduzidos foram verificados de maneira individual e também combinada, com eletrodos recebendo ambos os tratamentos.

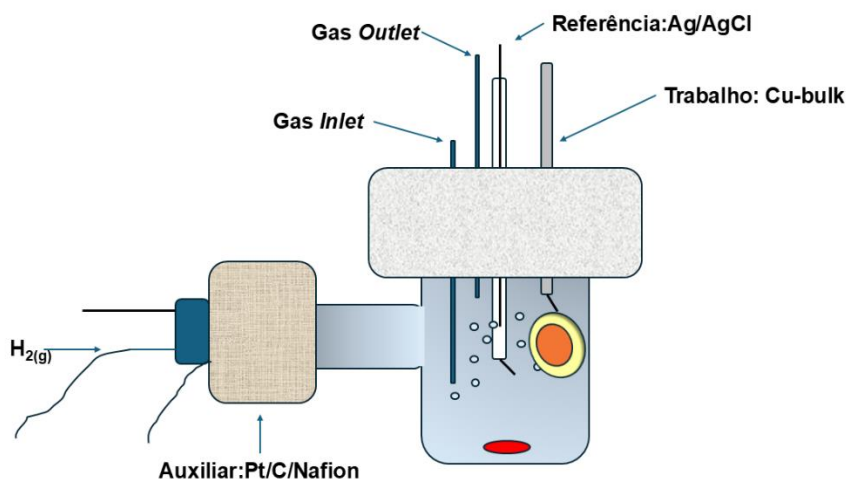
Após os tratamentos, o desempenho eletrocatalítico dos eletrodos foi avaliado frente à reação de eletrorredução de CO₂ (RECO₂) em célula de duplo compartimento de mesma configuração supracitada (Figura 1), utilizando-se uma solução de KHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, previamente saturada por uma corrente contínua de CO₂. A resistência da solução foi obtida por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), sendo os valores empregados para correção da queda ôhmica nos ensaios de Cronoamperometria, conduzidos a -1,7 V vs. Ag/AgCl por um tempo total de 30 minutos. A coleta dos produtos gasosos foi realizada durante os 20 minutos finais de eletrólise, por meio de um *outlet* conectado ao *headspace* da célula e acoplado a uma *bag* coletora de gases. Posteriormente, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (GC, Agilent 8860), permitindo a quantificação dos principais produtos gasosos da RECO₂, a saber: H₂, CO, CH₄ e C₂H₄. A Eficiência Faradaica intrínseca a eletrogeração dos produtos da RECO₂ pode ser dada a partir da Equação 01:

$$EF (\%) = \frac{n.F.n_e^-}{q_{total}} \quad (\text{Equação 01})$$

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Em que n é o número de mols de cada espécie gasosa; F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}); ne^- é o número de mols de elétrons transferidos na reação eletroquímica e q_{total} é a carga total do sistema (C).

Figura 1 – Esquema de célula de duplo compartimento com câmara de H_2 aplicada ao estudo da RECO_2 em eletrocatalisadores de cobre-*bulk*

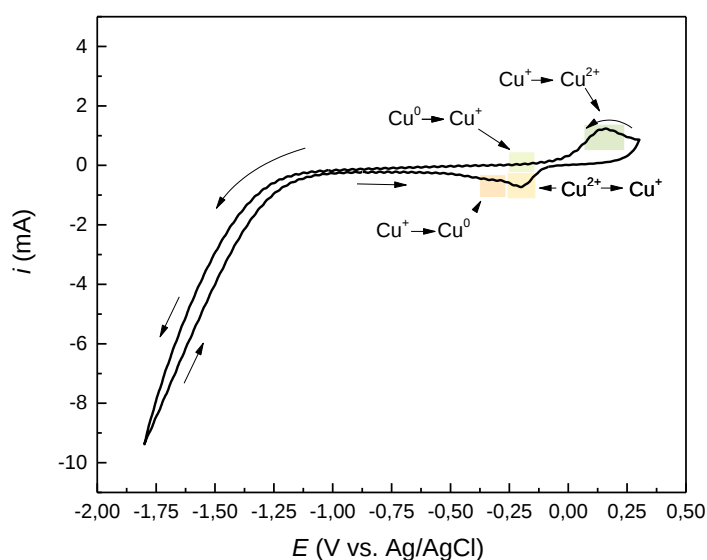


Fonte: Os autores (2025).

Resultados

Com base na metodologia apresentada, o tratamento de ciclagem conduzido nos eletrodos de cobre-*bulk* foi realizado com vistas em ativar a superfície dos eletrocatalisadores frente a RECO_2 . A Figura 2 apresenta o voltamograma cíclico pertinente ao processo de ativação.

Figura 2 – Voltamograma cíclico proveniente do último ciclo conduzido na ativação do eletrodo de Cu-*bulk* empregado nos ensaios de RECO_2 .



Fonte: Os autores (2025).

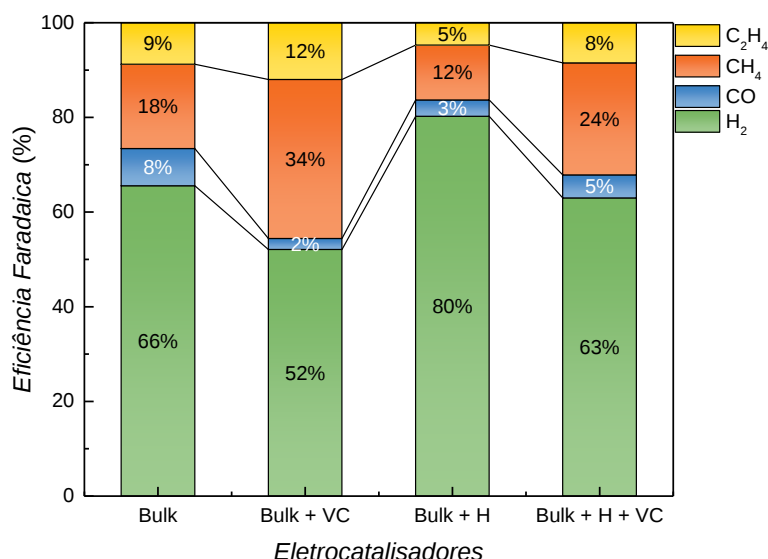
A partir do perfil ciclovoltamétrico exposto, torna-se possível delimitar algumas regiões essenciais para a compreensão das características físico-químicas do Cu-*bulk*. Inicialmente, destacam-se as

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

regiões localizadas nos potenciais -0,18 e 0,15 V vs. Ag/AgCl, as quais compreendem as transições *redox* do cobre metálico a Cu (I) e, subsequentemente Cu (I) $\rightarrow$ Cu (II), dado pela presença de dois picos de corrente presentes nesta faixa de potencial. Por outro lado, um processo de redução do cobre em superfície é verificado, especialmente, no potencial de -0,19 V vs. Ag/AgCl, o qual corresponde a região de transição de Cu (II) $\rightarrow$ Cu (I), com posterior formação de um segundo pico de redução menos pronunciado, localizado em -0,33 V vs. Ag/AgCl.

Após tratamentos de ativação, os eletrodos de Cu-bulk foram submetidos a ensaios eletroquímicos com vistas em delimitar a atividade destes frente a redução eletroquímica de CO₂. A Figura 3 destaca as eficiências faradaicas para os diferentes produtos gasosos gerados em função do tipo de tratamento empregado.

Figura 3 – Eficiências faradaicas determinadas para os produtos gasosos da RECO₂ em Cu-bulk submetido a diferentes tratamentos: (i) Bulk; (ii) Bulk + VC; (iii) Bulk + HNO₃ e (iv) Bulk + HNO₃ + VC.



Fonte: Os autores (2025).

Diante da Figura 03, percebe-se que o eletrodo o qual não foi submetido a nenhum dos tratamentos apresentou a maior diversidade na eletrogeração de produtos gasosos, sendo, portanto, menos seletivo frente à formação de determinadas espécies com um ou mais carbonos. Ainda, eletrodos submetidos a apenas tratamento de ciclagem, evidenciaram maior atividade frente a geração de hidrocarbonetos gasosos (CH₄ e C₂H₄), com eficiências faradaicas em torno de 34% e 12%, respectivamente. Por outro lado, eletrodos submetidos ao tratamento químico apresentaram as menores eficiências frente a formação de produtos desejáveis da RECO₂, com produção abundante de hidrogênio, abrangendo um consumo de cerca de 80% da carga total empregada no procedimento.

Discussão

Em se tratando dos tratamentos ciclovoltamétricos conduzidos, a indução de processos *redox* para formação de Cu_xO em regiões de potencial superiores a -0,18 V vs. Ag/AgCl se destaca por garantir, dentre outras coisas, uma elevação da atividade do eletrocatalisador frente a RECO₂. Isso porque, o processo de crescimento da camada de óxidos implica em uma considerável formação de defeitos superficiais, os quais podem atuar como sítios reativos para adsorção química da molécula de CO₂ e subsequente redução desta em produtos C_{n+} (Yuan *et al.*, 2024). Nesse sentido, o comportamento do voltamograma cíclico, presente na Figura 2 sugere, em termos da presença de um pico proeminente de Cu (II) $\rightarrow$ Cu (I), que a estrutura de Cu₂O se encontra como principal componente do recobrimento,

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

especialmente após as ciclagens. De acordo com Jung *et al.* (2019), estruturas de Cu_2O se apresentam altamente ativas, seletivas e estáveis para conversões $\text{CO}_2\text{-to-}\text{C}_2\text{H}_4$, sob condições de eletrólito levemente ácido (KHCO_3 saturado) e mesmo potencial de operação listado na presente investigação (-1,1 V vs. ERH). Experimentalmente este aspecto pode ser denotado a partir das maiores eficiências de etileno conseguidas em materiais submetidos a uma prévia ciclagem, especialmente sem a lavagem química da superfície. Ao se analisar os dados de EF dispostos na Figura 3, percebe-se que o Cu-bulk , sem tratamentos prévios, exibiu baixa seletividade para produtos C_n da RECO_2 , com uma componente de mais de 60% na formação de H_2 (reação parasitária). Alternativamente, a execução de uma ciclagem prévia no eletrodo promoveu um incremento de 16% sobre a formação de metano, acompanhado de uma redução de 14% na formação de hidrogênio. A par dessa evidência, a formação de estruturas mistas de Cu_xO acompanhadas de uma superfície com variados estados Cu^{n+} , podem garantir maiores eficiências faradaicas para produtos C_1 e C_2 , consequentemente minimizando a ocorrência da RDH (Blaseio *et al.*, 2024).

Por outro lado, tratamentos empregando lavagem ácida prévia nos eletrodos foram conduzidos nos materiais de maneira individual ou combinada com as ciclagens. Em termos do efeito desses tratamentos sobre a EF, percebe-se que a lavagem foi responsável por reduzir consideravelmente a formação de produtos gasosos C_1 e C_2 (~ 20%), com uma eficiência de formação de hidrogênio superior a 80%, o que por sua vez destaca este tratamento como ineficiente frente a melhoria da RECO_2 . A condução da ciclagem após a lavagem ácida foi responsável por melhorar, de certa forma, a produção de etileno e metano. Contudo, ressalva-se que este aumento fora menos pronunciado quando comparado aos materiais em que estruturas possivelmente ativas para RECO_2 não haviam sido removidas. Nesse sentido, o processo de lavagem/ataque químico com ácido nítrico, implica em uma limpeza mais incisiva da superfície metálica, carreando possivelmente o recobrimento de Cu^{n+} , deixando a superfície mais lisa e compacta, o que impacta diretamente na atividade do eletrocatalisador frente a RECO_2 .

Conclusão

Diante dos aspectos apresentados, verifica-se que a redução eletroquímica de CO_2 se constitui como uma alternativa promissora frente aos desafios energéticos contemporâneos. Nesse viés, eletrocatalisadores de cobre são de longa data conhecidos por promoverem, com sucesso, a conversão eletroquímica do CO_2 a hidrocarbonetos de valor agregado à indústria. Partindo desse pressuposto, a presente investigação buscou demonstrar o efeito de diferentes tratamentos sobre a atividade e seletividade de eletrodos de Cu-bulk frente a promoção de produtos C_{n+} oriundos da RECO_2 . A ativação prévia dos eletrodos via ciclagem permitiu alcançar uma eficiência faradaica considerável frente a formação de produtos C_1 e C_2 , especialmente metano (34%) e etileno (12%). Por outro lado, a aplicação de limpeza química via ataque ácido reduziu drasticamente a eficiência do processo, podendo ser atribuída como uma consequência da remoção de espécies ativas para a RECO_2 , a saber, estruturas mistas tipo Cu_xO e cobre sob diferentes estados de oxidação, da superfície do eletrocatalisador. Isto posto, os resultados, portanto, reiteraram que apenas a ciclagem prévia sem ataque químico de superfície se tornou uma estratégia efetiva para se alcançar eficiências de eletroconversão a produtos C_{n+} , sendo possível atingir com esta um total de 46% de eficiência faradaica para geração de hidrocarbonetos de interesse industrial.

Referências

AZNI, Muhammad Asyraf *et al.* Review of the Effects of Fossil Fuels and the Need for a Hydrogen Fuel Cell Policy in Malaysia. **Sustainability**, v. 15, n. 5, p. 4033, 2023.

BLASEIO, S. *et al.* Impact of Cu^+ and Cu^{2+} species on the oxide-metal transition processes of Cu_xO foams during the CO_2 RR probed by *operando* Quick-XAS. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 12, n. 41, p. 28177–28192, 2024.

ERBILGIN, Onur; MCDONALD, Kent L.; KERFELD, Cheryl A. Characterization of a Planctomycetal Organelle: a Novel Bacterial Microcompartment for the Aerobic Degradation of Plant Saccharides. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 80, n. 7, p. 2193–2205, 2014.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

HE, Jingfu *et al.* Electrocatalytic Alloys for CO₂ Reduction. **ChemSusChem**, v. 11, n. 1, p. 48–57, 2018.

HORI, Yoshio *et al.* Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1833–1839, 1994.

JUNG, Hyejin *et al.* Electrochemical Fragmentation of Cu₂O Nanoparticles Enhancing Selective C–C Coupling from CO₂ Reduction Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 11, p. 4624–4633, 2019.

NITOPI, Stephanie *et al.* Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. **Chemical Reviews** American Chemical Society, 2019.

PETERSON, Andrew A. *et al.* How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. **Energy and Environmental Science**, v. 3, n. 9, p. 1311–1315, 2010.

PING, Dan *et al.* Engineering single-atomic Ni sites stabilized with adjacent spinel nanoparticles to boost CO₂ electroreduction. **Separation and Purification Technology**, v. 357, p. 130193, 2025.

POPOVIĆ, Stefan *et al.* Stability and Degradation Mechanisms of Copper-Based Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 59, n. 35, p. 14736–14746, 2020.

VALDÉS, Álvaro *et al.* Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, n. 1, p. 49–70, 2012.

YANG, Liming *et al.* Principles for the Application of Nanomaterials in Environmental Pollution Control and Resource Reutilization. *In: Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*. Elsevier, 2019. p. 1–23.

YUAN, Zheng *et al.* Facilitating electrocatalytic CO₂ reduction through electrolyte additives accompanied by activation of copper electrode with cyclic voltammetry. **Ionics**, v. 30, n. 4, p. 2387–2396, 2024.

ZHOU, Yuan *et al.* Advancements in electrochemical CO₂ reduction reaction: A review on CO₂ mass transport enhancement strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 486, p. 150169, 2024.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (processo N° [2024/22351-4](#)), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Código de Financiamento 001.