UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS/SP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NICOLAS DE ANDRADE ISHIKI

**Redução Eletroquímica de Dióxido de Carbono em Eletrocatalisadores de Cobre
Funcionalizados *in situ* com Fenantrolina**

São Carlos-SP

2021

NICOLAS DE ANDRADE ISHIKI

**Redução Eletroquímica de Dióxido de Carbono em Eletrocatalisadores de Cobre
Funcionalizados *in situ* com Fenantrolina**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para a obtenção
do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de
Lima

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos-SP

2021

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.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Ishiki, Nicolas de Andrade

Redução eletroquímica de dióxido de carbono em eletrocatalisadores de cobre funcionalizados in situ com fenantrolina / Nicolas de Andrade Ishiki. — São Carlos, 2021.

93 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima

1. Redução eletroquímica. 2. Complexo cobre-fenantrolina. 3. C₂H₄. I. Título.

DEDICATÓRIA

Em memória de minha avó Iolanda Maria de Jesus Andrade (vó Landa), que veio a falecer exatamente no dia em que eu voltei pra ver ela, no período em que eu estava estudando para a prova de mestrado. Dona Landa me criou durante anos da minha vida, mesmo diante de dificuldades, nunca me deixou faltar nada. Sem que ela soubesse, com a sua humildade, me ensinou os princípios mais fundamentais da minha vida, coisas que jamais aprenderia em nenhum outro lugar.

Te amo vó!

Para alguns, este foi um ano de crise, entretanto, muitas pessoas perderam muito mais do que coisas materiais. Só neste momento em que escrevo, 1.829.846 vidas já foram perdidas; irrecuperáveis e irreparáveis. Por outro lado, muitas pessoas também se trataram e se recuperaram. Dessa maneira, dedico também a todos os profissionais da saúde e da ciência, que participaram, e aos que ainda participam, ativamente, no tratamento e vacina da covid-19, entre outras coisas relacionadas.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente à minha mãe Paula e meu pai Niko, que mesmo sem entenderem exatamente sobre o que é a vida acadêmica e quais eram meus objetivos, me apoiaram e me deram suporte incessante para alcançar meus sonhos, sem medir qualquer esforço. Também ao meu querido irmão Yan e aos irmãos Nicolle e Noah, que não tive a oportunidade de conhecer, mas que tenho tanto carinho quanto.

Ao prof. Dr. Fabio Lima pela confiança de ter me aceito no grupo de pesquisa sob a sua orientação. Durante estes dois anos sempre estive disposto a ajudar, discutir e compartilhar todo o seu conhecimento, me proporcionando um imenso aprendizado.

Ao Dr. Maykon Souza pela coorientação e parceria, através de diversas discussões teóricas e auxílio experimental, fundamentais para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Grupo de Eletroquímica como um todo, envolvendo técnicos e professores, pelo acolhimento e suporte durante todo este tempo de trabalho.

À Universidade de São Paulo, ao Instituto de Química de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Química, por toda a estrutura fornecida.

Aos técnicos do grupo: Valdecir, Mauro e Jonas; também aos meus amigos contemporâneos de laboratório: Carlos, Enrique, James, Anelisse, Diego, Ricardo, Carlos André, Gabriel, Vitória, Amaury, assim como outras pessoas que conviveram comigo neste tempo, possibilitando diversas discussões no lab, nas refeições ou nos bares.

Ao meu amigo e ex-orientador AC, uma inspiração como pessoa e profissional, que me ajudou a acreditar mais em mim e seguir meu sonho na carreira acadêmica.

Ao Dr. Antonio Roveda pelas medidas de RAMAN; à Dra. Sinara Morais pelas medidas de MALDI-TOF; ao Dr. Márcio de Paula pelas medidas de MEV-EDS.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa durante o tempo de mestrado; à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro fornecido ao Grupo de Eletroquímica.

*“ [...] I said, ‘Man’s greatest need is a balanced ecology’;
‘Man’s greatest asset is the unsettled mind.’ ”*

The Greatest Asset (1972) - Isaac Asimov

RESUMO

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera tem se tornado uma problemática global, de caráter político, econômico, social e ambiental. Entre outras alternativas, a Redução Eletroquímica de CO₂ (RECO₂), em especial, tem demonstrado um grande potencial para a mitigação deste processo, pois é capaz de converter a molécula de CO₂ à outras de maior valor agregado. O cobre é o único metal reportado na literatura capaz de realizar o acoplamento entre dois carbonos (C-C) a partir da eletrorredução de CO₂, gerando moléculas que possuem um maior valor energético, como C₂H₄ e C₂H₅OH. Entretanto, diversos outros compostos também são gerados, como CO, CH₄, HCOO⁻, além de H₂ a partir da eletrólise paralela de H₂O, resultando em uma pobre seletividade. Trabalhos recentes têm tentado otimizar a RECO₂ através de funcionalização da superfície como, por exemplo, com a utilização de moléculas orgânicas ou complexos moleculares. Derivados de fenantrolina já foram reportados com ótimos resultados para produtos com dois carbonos (C₂), enquanto a adsorção de complexos [Cu(fen)₂]^{2+/+} em superfície de grafeno demonstrou alta produção de CO. Porém, nenhum estudo ainda foi realizado sobre a formação *in situ* de complexos cobre-fenantrolina (Cu-fen) para atuar frente à RECO₂, em conjunto com eletrocatalisadores de cobre. Neste trabalho, foi avaliada a atividade eletrocatalítica do sistema cobre/fenantrolina/KHCO₃ frente à conversão da molécula de CO₂ em produtos C₂, utilizando-se espectrometria de massas diferencial eletroquímica (DEMS) e técnicas de cromatografia, para o monitoramento e quantificação dos produtos de reação. Uma evidente seletividade para C₂H₄ foi observada, com um aumento de quase seis vezes em relação ao cobre sem adição de fenantrolina, além de diminuição de H₂ e produtos C₁, suprimindo CH₄ e CO (≤3%). Verificou-se que complexos Cu-fen são formados durante o potencial de circuito aberto (PCA), devido a oxidação de cobre superficial e consequente interação com nitrogênio da amina. Caracterizações da superfície indicaram a presença de complexos Cu-fen ao final da eletrólise. A partir da análise dos resultados, sugere-se que um possível mecanismo envolva um efeito Tandem, a partir da conversão de CO₂ para CO pelo complexo Cu-fen adsorvido, seguido da eletrorredução de CO à C₂H₄ em sítios vizinhos de cobre metálico. Adicionalmente, avaliou-se que deposição de complexos Cu-fen pode também acumular OH⁻ como contraíon, favorecendo ainda mais produtos C₂.

Palavras-chave: Redução eletroquímica de CO₂; complexo cobre-fenantrolina; C₂H₄.

ABSTRACT

The increase in the concentration of CO₂ in the atmosphere has become a global, political, economic, social and environmental issue. Among other alternatives, the electrochemical CO₂ Reduction Reaction (CO₂RR), in particular, has demonstrated a great potential to mitigate this process, as it is capable of converting the CO₂ molecule to others of greater value-added. Copper is the only metal reported in the literature capable of coupling two carbons (C-C) in CO₂ electroreduction, generating molecules that have a higher energy value, such as C₂H₄ and C₂H₅OH. However, several other compounds are also generated, such as CO, CH₄, HCOO⁻, in addition to H₂ from H₂O parallel electrolysis, resulting in poor selectivity. Recent work has attempted to optimize CO₂RR through surface functionalization, for example, with the use of organic molecules or molecular complexes. Phenanthroline derivatives have already been reported with excellent results for products with two carbons (C₂), while the adsorption of [Cu(phen)₂]^{2+/+} complexes on graphene surface demonstrated high CO production. However, no study has yet been carried out on the *in situ* formation of copper-phenanthroline complexes (Cu-phen) for CO₂RR with copper electrocatalysts. In this work, the electrocatalytic activity of the copper/phenanthroline/KHCO₃ system was evaluated compared to the conversion of the CO₂ molecule in C₂ products, using differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) and chromatography techniques for monitoring and quantifying the distribution of reaction products. An evident selectivity for C₂H₄ was observed, with an increase of almost six times compared to copper without the addition of phenanthroline, in addition to a decrease in H₂ and C₁ products, suppressing CH₄ and CO (<3%). It was found that Cu-phen complexes are formed during the open circuit potential (OCP), due to the copper surface oxidation and the consequent interaction with amine nitrogen. Furthermore, surface characterizations indicated the presence of the complexes Cu-phen at the end of the electrolysis. From the analysis of the results, it is suggested that a possible mechanism involves a Tandem effect, from the CO₂-to-CO conversion by the adsorbed Cu-phen complex, followed by electroreduction of CO-to-C₂H₄ in neighboring sites of metallic copper. Additionally, it was evaluated that deposition of Cu-phen complexes can also accumulate OH⁻ as a counterion, favoring even more C₂ products.

Keywords: CO₂ Reduction Reaction; copper-phenanthroline complex; C₂H₄.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Concentração de CO ₂ na atmosfera e variação da temperatura média global durante os anos.	14
Figura 2. Formação da espécie di-hidrogenada da fenantrolina (1,4-DHFen).	24
Figura 3. Exemplo ilustrativo de um efeito Tandem para RECO ₂	26
Figura 4. Configuração experimental para as medidas de DEMS.	33
Figura 5 Configuração com célula H para os experimentos de cromatografia.	34
Figura 6. Voltametrias cíclicas em 50 mV s ⁻¹ com saturação de Ar (a) e de CO ₂ (b), com eletrólito de KHCO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ (Cu - linha preta) e KHCO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ + 1,0 mmol L ⁻¹ fenantrolina (Cu-fen - linha vermelha).	38
Figura 7. Voltametrias cíclicas realizadas com velocidade de 50 mV s ⁻¹ alterando-se a janela de potencial para valores de 1,0 V, 1,2 V e 1,4 V, para Cu (a,b) e Cu-fen (c,d) com eletrólito saturado com Ar (a,c) e CO ₂ (b,d).	40
Figura 8. Voltametrias cíclicas com velocidade de 50 mV s ⁻¹ em potenciais negativos em eletrólito saturado com Ar para Cu e Cu-fen (a); Voltametrias cíclicas com velocidade de 50 mV s ⁻¹ de Cu-fen em eletrólito saturado com Ar com tempos diferentes em PCA (b).	41
Figura 9. Mecanismo de redução da fenantrolina.	42
Figura 10. Voltametrias de varredura linear realizadas em 50 mV s ⁻¹ para Cu (linha preta) e Cu-fen (linha vermelha), em atmosfera de Ar (linha pontilhada) e CO ₂ (linha sólida). 1 ^a varredura (a) e 5 ^a varredura (b).	43
Figura 11. Voltametrias cíclicas realizadas em velocidade de 20 mV s ⁻¹ de Cu (a) e Cu-fen (b) obtidas a partir dos experimentos de DEMS, com corrente iônica e potencial em função do tempo, monitorando-se m/z=2, m/z=15, m/z=26 e m/z=31.	45
Figura 12. Corrente iônica e potencial em função do tempo, obtidos por DEMS em eletrólises em -1,58 V e intervalos em PCA. Com adição de fenantrolina (1,0 mmol L ⁻¹) após a 3 ^a polarização. Monitorando-se m/z=2, m/z=15, m/z=26 e m/z=31.	46
Figura 13. Corrente iônica e potencial em função do tempo, obtidos por DEMS. Com potencial inicial em 0 V e eletrólises em -1,58 V, com intervalos em 0 V e posteriormente em PCA. Com adição de fenantrolina (1,0 mmol L ⁻¹) após 1 ^a polarização, ainda em 0 V. Monitorando-se m/z=2, m/z=15, m/z=26 e m/z=31.	48
Figura 14. Eficiências faradaicas para Cu-fen 1,0 mmol L ⁻¹ nos potenciais de -1,1 V, -1,2 V e -1,3 V, obtidos com 1 h de eletrólise.	50

Figura 15. Eficiências faradaicas para eteno variando-se os potenciais. Comparação entre Cu (verde claro) e Cu-fen 1,0 mmol L ⁻¹ (verde escuro), obtidos com 1 h de eletrólise.....	51
Figura 16. Eficiências faradaicas para hidrogênio (vermelho) e eteno (verde) em potencial de -1,2 V. Comparação entre as diferentes concentrações de fenantrolina.	52
Figura 17. Correntes faradaicas obtidas em cronoamperometrias por 1 h em -1,2 V. Comparação entre Cu (linha preta) e Cu-fen 1 mM (linha vermelha) (a). Comparação entre Cu-fen: 0,5 mmol L ⁻¹ (verde), 1,0 mmol L ⁻¹ (vermelho) e 5,0 mmol L ⁻¹ (azul) (b).	53
Figura 18. Eficiências faradaicas para Cu (esquerda) e Cu-fen 0,5 mmol L ⁻¹ (direita). A partir de eletrólises de 1h em -1,2 V.	54
Figura 19. Esquema representativo de efeito Tandem a partir de complexos Cu-fen e superfície de cobre.....	55
Figura 20. Micrografias obtidas por MEV de Cu/PCA: (a) e (b), Cu-fen/PCA: (c) e (d). Com magnificações de 1.000x (cima) e 10.000x (baixo).....	56
Figura 21. Micrografias obtidas por MEV de Cu/RECO ₂ (a)-(c), Cu-fen/RECO ₂ (d)-(f). Com magnificações de 1.000x (cima), 3.000x (centro) e 10.000x (baixo).....	57
Figura 22. Espectros de massas obtidos por MALDI-TOF. Fen-H ⁺ (a), [Cu(fen) ₂] ⁺ (b) e [Cu(fen) ₂] ²⁺ (c).	59
Figura 23. Espectros de massas obtidos por MALDI-TOF. Dímero (a) e Trímero (b).....	60
Figura 24. Mecanismo de adsorção de complexos Cu-fen com interações de transferência eletrônica.	62
Figura 25. Comparação entre os espectros obtidos para Cu/PCA (preto), Cu-fen/PCA (azul) e Cu-fen/RECO ₂ (vermelho), a partir da técnica de FTIR-ATR.....	65
Figura 26. Comparação dos espectros obtidos para Cu-fen/RECO ₂ (acima) e fenantrolina (baixo), a partir da técnica de FTIR-ATR.	66
Figura 27. Espectros Raman para 2 pontos da amostra Cu-fen/RECO ₂ . Na fronteira das microplacas (a) e no substrato (b).....	67
Figura 28. Comparação entre os espectros obtidos para Cu-fen/RECO ₂ (acima) e fenantrolina (abaixo), a partir da técnica de RAMAN.....	67
Figura 29. Comparação entre os espectros obtidos para Cu/PCA (preto), Cu-fen/PCA (azul) e Cu-fen/RECO ₂ (vermelho), a partir da técnica de RAMAN.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. pH das soluções de bicarbonato antes e depois da saturação com CO ₂	19
Tabela 2. Produtos majoritários a partir da redução eletroquímica de CO ₂ em meio aquoso para diferentes metais.	20
Tabela 3. Média das eficiências faradaicas para Cu nos potenciais de -1,1 V, -1,2 V e -1,3 V, obtidos com 1 h de eletrólise.	49
Tabela 4. Média das eficiências faradaicas para Cu-fen 1,0 mmol L ⁻¹ nos potenciais de -1,1 V, -1,2 V e -1,3 V, obtidos com 1 h de eletrólise.	49
Tabela 5. Média das eficiências faradaicas para Cu-fen em -1,2 V por 1 h, variando-se as concentrações de fenantrolina entre 0,5, 1,0 e 5,0 mmol L ⁻¹	52
Tabela 6. Análise composicional obtida por EDS na microplaca (a) e no cristal (b).	58

LISTA DE ABREVIATURAS

1,4-DHFen – 1,4-dihidro-1,10-fenantrolina

ATR-FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de Reflectância Total Atenuada

C1 – Produtos com um carbono

C2 - Produtos com dois carbonos

C2+ - Produtos com dois carbonos ou mais

CAC – Captura e Armazenamento de Carbono

CG – Cromatografia Gasosa

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COVID-19 – Doença do Coronavírus de 2019

Cu-fen – Complexos de cobre com fenantrolina ou sistema com fenantrolina no eletrólito

DEMS – Espectrometria de Massas Diferencial Eletroquímica

DH – Di-hidrogenado

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

EF – Eficiência Faradaica

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

Fen – 1,10-Fenantrolina

FID – Detector de Ionização de Chama

IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

IV - Infravermelho

MALDI-TOF - Espectrometria de Massas por Ionização e Dessorção a Laser assistida por Matriz com analisador por Tempo de Voo

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OMS -

PCA – Potencial de Circuito Aberto

PCHT – Transferência de próton acoplado à hidreto

PEH – Plano Externo de Helmholtz

pH – Potencial Hidrogeniônico

OLEMS – Espectrometria de Massas Eletroquímica *Online*

RECO₂ – Redução Eletroquímica de CO₂

REH – Reação de Evolução de Hidrogênio

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Sat. – Saturado

TCD – Detector de Condutividade Térmica

UNFCCC - Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas

UV - Ultravioleta

VC – Voltametria Cíclica

Vis - Visível

Vs - Versus

VVL – Voltametria de Varredura Linear

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Dióxido de Carbono (CO ₂)	15
1.2 Possíveis soluções	16
1.3 Redução Eletroquímica de CO ₂ (RECO ₂)	17
1.3.1 Eletrocatalisadores de cobre	21
1.3.2 Eletrocatalisadores complexo-moleculares	23
1.4 Justificativa	26
2 OBJETIVOS	28
2.1 Objetivos Gerais	28
2.2 Objetivos específicos	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Preparação do eletrodo e eletrólito	29
3.2 Experimentos eletroquímicos	30
3.3 Caracterização da superfície do eletrodo	30
3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)	30
3.3.2 Espectroscopia Molecular Vibracional de Espalhamento RAMAN	30
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
3.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	31
3.3.5 Espectrometria de Massas por Ionização e Dessorção a Laser assistida por Matriz com analisador por Tempo de Voo (MALDI-TOF)	31
3.4 Monitoramento e quantificação dos produtos	32
3.4.1 Espectrometria de Massas Diferencial Eletroquímica (DEMS)	32
3.4.2 Cromatografia Gasosa (CG)	33
3.4.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Ensaio eletroquímico	36
4.2 Monitoramento e quantificação dos produtos frente à RECO ₂	44
4.3 Caracterização da superfície	55
4.3.1 Estudo da composição e morfologia	56
4.3.2 Análise espectroscópica	64
5 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
APÊNDICE	85

1 INTRODUÇÃO

O papel do Dióxido de Carbono (CO_2) no efeito estufa do planeta e o aquecimento global não é uma discussão recente. Mesmo sem ter utilizado o termo ‘estufa’ (*greenhouse* em inglês), o cientista francês Joseph Fourier estudou este efeito no começo do século XIX, a partir da radiação no infravermelho [1]. Décadas depois, o físico irlandês John Tyndall descobriu que a absorção dessa radiação acontece, majoritariamente, pela molécula de CO_2 e vapor de água [2]. Até mesmo Svante Arrhenius (Prêmio Nobel – Química em 1903) teve um papel fundamental, escrevendo sobre a conexão entre a mudança na temperatura com o CO_2 atmosférico [3]. O assunto foi retomado apenas em meados do século XX por Guy Stewart Callendar [4] e, apoiado nestes trabalhos, o cientista atmosférico J. S. Sawyer publicou, em 1972, um artigo na revista Nature [5], onde discutiu a influência das atividades realizadas pelo ser humano, como, por exemplo, a queima de combustíveis fósseis. O estudo previu, com uma pequena margem de erro, que, ao final dos anos 2000, a temperatura média da Terra sofreria um aumento de $0,6^\circ\text{C}$. Dois anos antes, Bolin e Bischof [6] previram um aumento na concentração de CO_2 na atmosfera, que atingiria ~ 400 ppm no ano de 2010. O valor atual é de 415 ppm (Figura 1), acima do limite seguro estabelecido, de 350 ppm [7].

Há consenso na comunidade científica sobre o fato de que as médias de temperatura estão aumentando na Terra, preocupando líderes mundiais que passaram a se reunir para definir metas e o comprometimento com a redução na emissão de CO_2 . Tal cenário também vem atraindo o interesse de grandes organizações, com apoio em projetos que tenham como tema a mitigação deste problema global [4,8].

Figura 1 - Concentração de CO_2 na atmosfera e variação da temperatura média global durante os anos.

Fonte: Adaptação de NASA Climate [7].

Estudos recentes já estão estabelecendo uma relação com a redução na emissão de CO₂, paralelamente à atual situação causada pelo novo *coronavirus* (COVID-19) [9,10]. Por ter se tornado uma pandemia, a Organização Mundial da Saúde (OMS) sugeriu que a quarentena, com isolamento total, fosse a melhor saída para evitar o alto número de contágios no mesmo período, reduzindo a sobrecarga nos hospitais. Devido a isso, diminuiu-se drasticamente a locomoção de pessoas com seus automóveis, além de indústrias pararem total ou parcialmente, consequentemente diminuindo a emissão de CO₂ para a atmosfera. Um trabalho recente publicado na revista Nature em outubro de 2020 [11], observou uma drástica redução global de emissão de CO₂ de 8,8%, apenas no primeiro semestre. Enquanto que no Brasil, os autores identificaram um balanço de -26,0% no mês de maio, em relação ao mesmo mês do ano anterior.

Sabe-se, também, que há um grande interesse econômico no aproveitamento de CO₂ para a transformação em outros produtos de valor agregado, mas, para se discutir este aspecto, é necessário primeiro entender melhor sobre a molécula em si, e o papel que desempenha nos processos naturais.

1.1 Dióxido de Carbono (CO₂)

A molécula de CO₂ é centrossimétrica e linear e, mesmo possuindo duas ligações polares C=O, apresenta um comportamento apolar, o que faz com que tenha dois sítios diferentes para reações: o carbono agindo como eletrófilo e os átomos de oxigênio com caráter nucleofílico [12]. Estas duas ligações são mais curtas, com distância de 116 pm, que é, 4 pm menor que a dupla ligação entre carbono e oxigênio em uma cetona, o que faz com que possuam propriedades similares às de ligações triplas [13,14]. A energia de ligação C=O é de 750 kJ mol⁻¹, que é bem maior quando comparada com outras ligações do carbono, C—C (336 kJ mol⁻¹), C—O (327 kJ mol⁻¹) e C—H (411 kJ mol⁻¹) [15], o que inclusive torna a molécula de CO₂ a mais estável das substâncias à base de carbono nas condições ambientais do planeta [16].

Um dos principais papéis que o CO₂ desempenha está, em conjunto com vapor de água e outros gases, na absorção de energia provida do Sol. Quando as ondas eletromagnéticas em diferentes comprimentos de onda, emitidas pela nossa estrela, penetram a atmosfera da Terra, estas são aproveitadas na forma de energia para manter a temperatura do planeta e os maiores absorvedores são, justamente, a molécula de dióxido de carbono e de vapor de água. Porém, nem toda energia é aproveitada e parte é irradiada novamente para a atmosfera, gerando um equilíbrio e descrevendo assim o efeito estufa.

Naturalmente, para regular a concentração, as plantas absorvem a molécula de CO_2 para realizar a fotossíntese e, assim como todo ser vivo, retorna o gás à atmosfera, quando sofrem decomposição. Dessa forma, uma alteração na concentração de CO_2 irá influenciar diretamente em todo o processo, além de que um possível aumento na temperatura, por conta deste gás, possa levar à um segundo efeito, que é uma atmosfera mais quente. Neste caso, por equilíbrio termodinâmico, haverá também maior quantidade de vapor de água e, conseqüentemente, um aumento adicional na temperatura [5].

Diante do exposto, fica evidente que, mesmo sendo um processo natural da Terra, de milhares de anos, um desequilíbrio está sendo gerado por atividades humanas, cabendo então uma rápida solução para o problema.

1.2 Possíveis soluções

A comunidade científica em geral acorda de que o CO_2 , nos próximos 100 anos, será o principal gás mantenedor do clima, representando algo próximo de 90%. Por um longo período antes de 1850, a concentração do gás na atmosfera manteve-se estável em algo próximo de 280 ppm, e que o dobro deste valor poderá ser atingido próximo do ano de 2070; portanto, justificando o grande interesse político e econômico no tema [8]. As principais ações políticas para a mitigação do problema são tomadas como pautas em reuniões realizadas por diversas organizações mundiais, como o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC – *Intercontinental Panel on Climate Change*), a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (UNFCCC – *United Nations Framework Convention on Climate Change*), entre outras [17]. As autoridades assinam compromissos para diminuir a emissão de CO_2 , que em níveis nacionais envolvem por exemplo taxaço de indústrias e também tratados como os créditos de carbono [8]. Como alternativas há também a utilização de combustíveis não fósseis como o hidrogênio e as energias renováveis, além de um recurso bastante utilizado que é chamado de Captura e Armazenamento de Carbono (CAC). A estratégia de CAC envolve a diminuição da emissão de CO_2 para a atmosfera, isso porque, em resumo, a técnica consiste em uma gama de tecnologias que capturam o gás direto das usinas, seguido de compressão, transporte e armazenamento permanente. Esta captura pode ser feita por absorção do CO_2 em um líquido solvente. Posteriormente, o gás é liberado sob aquecimento, adsorvido em uma superfície sólida, e então resgatado por diminuição da pressão ou também por aquecimento, além de sistemas de membranas permeáveis [17,18]. O problema surge com o fato de que o bom funcionamento do processo envolve colaborações internacionais entre políticos e os

empresários detentores do capital. Além disso, por mais que o armazenamento possa ser de longo prazo, a medida em si ainda parece, de certa forma, paliativa. Uma alternativa para o real consumo do CO_2 é a sua transformação em outros produtos de maior valor agregado, que pode ser feita de forma química, realizando sínteses a partir da molécula de dióxido de carbono [12,19,20], como também através das reduções biológicas [21–24], fotocatalíticas [15,25–27], e também por redução eletroquímica, um tema em alta nos últimos anos.

1.3 Redução Eletroquímica de CO_2 (RECO₂)

Para atuar no processo da fotossíntese, a molécula de CO_2 permeia estreitas passagens nas folhas das árvores, difundindo-se através de pequenas células para se deparar com uma extensa área verde chamada de cloroplasto. Dentro dessas organelas há uma enzima chamada RuBisCO (Ribulose-1,5-bisfosfato Carboxilase Oxigenase) que, por atração eletrostática, irá ajudar na fixação do dióxido de carbono, iniciando-se assim a fase chamada de Ciclo de Calvin, onde, após etapas químicas e transferências eletrônicas, ligações C-H e C-C são formadas para armazenamento na forma de energia química [8,28]. Sendo a fotossíntese um processo natural de fixação de carbono, que capta até 122 Gt de CO_2 atmosférico por ano [29], uma técnica que se inspire e mimetize esse fenômeno da natureza, assim como se faz com a sua redução eletroquímica, torna-se extremamente interessante de ser estudada, tanto no caráter científico, quanto econômico.

Diversos estudos sobre a RECO₂ foram realizados principalmente nas últimas 3 décadas, mostrando diversas vantagens, que incluem: (1) o processo ser controlado pelo potencial do eletrodo e temperatura de reação; (2) o eletrólito ser composto por soluções em concentrações baixas resumindo-se, basicamente, à água; (3) normalmente a energia utilizada necessária para realizar o processo provém de fontes que não emitem CO_2 ; e (4) os sistemas eletroquímicos são usualmente compactos e relativamente fáceis de serem aplicados em larga escala [30–33]. Em meio aquoso, a eletrorredução de CO_2 envolve múltiplas etapas de transferência acoplada de prótons e elétrons, os potenciais termodinâmicos nas reações redox (na escala de EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio) podem ser observados nas equações seguintes (2,3,4,5,6 e 7), em pH 7. Os produtos são normalmente divididos em C₁ (HCOOH , CO , e CH_4) e C₂₊ (C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), relativos à protonação e dimerização dos carbonos [28,34].

Levando-se em conta o potencial da Reação de Evolução de Hidrogênio (REH) (Equação 1) que é de -0,41 V, é possível observar que a RECO₂ está na mesma faixa de potencial, o que pode gerar competição entre as duas reações, influenciando na distribuição de produtos. Eletrólitos aquosos possuem diversas vantagens em relação à eletrólitos não aquosos, entretanto, utilizando-se um sistema constituído em sua maioria por água, a REH tende a ser favorecida. Quando a solução aquosa é saturada com CO₂, ocorre o equilíbrio de CO₂/HCO₃⁻/CO₃²⁻, assim como pode ser observado pelas equações 8 e 9. Isto faz com que, devido ao aumento na concentração de prótons, a solução tende à uma diminuição no pH.

Alguns eletrólitos já foram avaliados frente à RECO₂, como sais com ânion HPO₄⁻, ClO₄⁻ e HCO₃⁻, sendo este último, usualmente o mais utilizado na literatura [35]. Neste caso, uma solução com 0,1 mol L⁻¹ de HCO₃⁻, varia o pH de aproximadamente 8,5 para 6,8 após a saturação com CO₂, conforme ilustra a Tabela 1. Um pH próximo de neutro é desejado, pois, em meio ácido, a maior concentração de prótons favorece a REH, enquanto que em meio alcalino, CO₂ possui baixíssima solubilidade [16].

Tabela 1. pH das soluções de bicarbonato antes e depois da saturação com CO₂.

[HCO ₃ ⁻] / mol L ⁻¹	pH do <i>bulk</i> antes da saturação com CO ₂	pH do <i>bulk</i> depois da saturação com CO ₂
0,1	8,52	6,81
0,2	8,40	7,10
0,3	8,39	7,15
0,5	8,36	7,23

Fonte: Adaptação de Chen e colaboradores (2017) [36].

Em condições de RECO₂, por mais que o seio da solução (*bulk*) esteja em pH próximo de neutro, devido as reações citadas nas equações 1-7, o pH na superfície do eletrodo (e vizinhança) tende a aumentar drasticamente com a formação de OH⁻, chegando a valores próximos de 10 [16,33]. Dessa forma, a concentração do eletrólito também influencia nas reações, já que as hidroxilas podem ser neutralizadas instantaneamente na camada difusa por HCO₃⁻ [35], como mostra a equação 10. A partir dessas variáveis, é possível então, controlar cineticamente a seletividade para desejados produtos, que será melhor discutido na seção 1.3.1.

Da mesma maneira, cátions também podem influenciar nas reações da interface. Hori e colaboradores [37] estudaram soluções de bicarbonato com diferentes cátions alcalinos, mostrando que, em cátions menores como Li⁺, há maior produção de H₂; enquanto que Cs⁺, um cátion maior, favorece produtos C₂₊; e, portanto, K⁺ que possui um raio iônico intermediário, possui maior seletividade para hidrocarbonetos no geral. Os autores atribuíram este efeito à tendência crescente do raio de hidratação para cátions menores, como Li⁺ e Na⁺, considerando o oposto verdadeiro. Desta forma, Cs⁺ possui um menor raio de hidratação e uma maior adsorção específica, que influencia diretamente no potencial do plano externo de Helmholtz (PEH), assim como num possível transporte de água para a superfície a partir do raio de hidratação, variando a distribuição na formação dos produtos.

Experimentalmente, observa-se alto grau de complexidade para a eletrorredução de CO₂, mesmo para rotas que envolvem apenas a transferência de 2 elétrons (e 2 prótons), independentemente do produto final, obtém-se altas taxas reacionais somente em altos sobrepotenciais o que, no entanto, favorece a eletrólise da água [38]. Embora não consensual, discute-se, na literatura, que esta alta quantidade de energia (alto sobrepotencial) para a transferência do primeiro elétron, é necessária para a formação do ânion radical CO₂⁻ [39], que

é o primeiro passo da reação. Por outro lado, outras rotas têm sido abordadas, que envolvem menores sobrepotenciais, como a transferência de prótons acoplada à elétrons, ou de prótons + hidretos (abordadas na seção 1.3.2).

Baseado na adsorção do ânion radical proposto, o grupo de Vassiliev [40] publicou curvas de polarização realizando a redução de CO_2 em meio aquoso com diferentes metais como eletrodo. Os autores sugeriram que a reação segue 2 mecanismos principais: a formação de HCOO^- ou CO como intermediários, que definem os produtos finais, sendo a via de CO, por exemplo, para a formação de hidrocarbonetos e álcoois. Desta forma, o grupo do Prof. Hori, já citado aqui no trabalho, e que possui as contribuições recentes mais notáveis para a RECO_2 , começou seus estudos em eletrodos de Cu, mostrando que este metal é capaz de reduzir CO_2 em solução aquosa diretamente a hidrocarbonetos, com alta eficiência faradaica e densidade de corrente [31]. Posteriormente, este pesquisador conduziu experimentos para diversos metais e os classificou de acordo com as devidas seletividades, baseando-se nas eficiências faradaicas obtidas com cada um (Tabela 2).

Tabela 2. Produtos majoritários a partir da redução eletroquímica de CO_2 em meio aquoso para diferentes metais.

Metal	Produto majoritário
<i>Grupo I</i> — (Pb, Hg, Tl, In, Sn, Cd)	$\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$
<i>Grupo II</i> — (Au, Ag, Zn, Pd, Ga)	CO
<i>Grupo III</i> — (Cu)	CH_4 , C_2H_4 , HCOO^- , CO, CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
<i>Grupo IV</i> — (Ni, Fe, Pt, Ti)	H_2

Fonte: Adaptação de Hori e colaboradores (1994) [39].

Para cada grupo de metais, há diferentes interações com o CO_2 , que determinará os produtos majoritários. O *Grupo I* é formado por metais com maior seletividade para ácido fórmico/íon formiato, com altos sobrepotenciais para a REH, e baixa capacidade de estabilizar a espécie CO_2^- [41]. O *Grupo II* é constituído por metais que possuem uma fraca interação com CO, desfavorecendo a hidrogenação em alta extensão [39]. O *Grupo III* é representado apenas pelo metal Cu, sendo o único capaz de produzir hidrocarbonetos, e, em menor quantidade, álcoois. Esta característica está relacionada ao fato do cobre permitir adsorção de CO com força intermediária (quando comparada com as dos outros grupos), o que possibilita etapas de protonação e dimerização entre carbonos [31]. No último, *Grupo IV*, por possuírem uma

interação otimizada com a molécula de hidrogênio, de acordo com o princípio de Sabatier, os metais apresentam baixos sobrepotenciais para REH, e esta reação é preponderante [16].

A partir da Tabela 2, observa-se que, dentre os metais catalisadores, o cobre possui uma interação tão específica que é o único capaz de reduzir CO_2 à hidrocarbonetos e álcoois com densidade de corrente relativamente alta, sendo produtos que agregam grande valor energético e que são produzidos com uma boa eficiência neste metal. No entanto, ao mesmo tempo, é nítido que essa quantidade de produtos reflete em uma pobre seletividade.

1.3.1 Eletrocatalisadores de cobre

Sendo o cobre um metal singular na redução da molécula de dióxido de carbono, diversos estudos já foram realizados, desde a década de 80, na tentativa de mapear a distribuição dos produtos em função do potencial aplicado [31,32,42]. Em resumo, inicialmente observa-se em eletrodos de cobre uma corrente para a REH, que começa a diminuir em um sobrepotencial de -0,95 V (vs. EPH), esse decréscimo ocorre devido a formação do CO intermediário adsorvido na superfície, que inibe a REH por questões de superfície ativa disponível para ocorrer a reação [43,44]. A mesma corrente volta a se recuperar próximo de -1,26 V, mas bem menor do que anteriormente, e a RECO_2 inicia-se com a produção de monóxido de carbono e formiato ainda abaixo de -1,12 V, os hidrocarbonetos aparecem logo em seguida com C_2H_4 em -1,10 V e CH_4 em -1,20 V, suprimindo CO e HCOO^- próximo de -1,35 V [16,33]. Os mecanismos mais recentes propõem que, o CH_4 é um produto a partir da hidrogenação do intermediário CO adsorvido ($^*\text{CO}$), enquanto que para C_2H_4 , ocorre a dimerização $^*\text{CO-CO}^*$, para só depois ocorrer a inserção de hidrogênios [45–47]. Claro que muitas variáveis podem interferir nestes potenciais, pois influenciam diretamente nestes mecanismos e na própria cinética de reação.

Visto que uma boa seletividade é necessária para que o eletrocatalisador esteja mais próximo de uma aplicação prática, diversos estudos tem direcionado seus trabalhos nessa variável, principalmente para produtos C_{2+} , que possuem um maior valor energético agregado. Estudos com monocristais, por exemplo, demonstraram que há variações na seletividade, a depender dos Índices de Miller para os planos cristalográficos [48,49]. Cu (111) é reportado na literatura para ser mais seletivo para metano, enquanto que Cu (100), mais seletivo para eteno [50]. Uma possível explicação, proposta por Huang e colaboradores [47], é de que, sendo $^*\text{CO}$ uma chave principal para a transformação de CO_2 para C_2H_4 , a partir do acoplamento $^*\text{CO-CO}^*$, sugeriu-se que o plano (100) consiga adsorver uma maior quantidade desse intermediário,

diminuindo a energia para a dimerização C-C. O estudo com monocristais, se demonstra então, como um modelo de fundamental importância para o entendimento e estudo das reações que envolvem a conversão de CO₂.

Uma das possibilidades tem sido a formação de ligas e intermetálicos com outros metais a partir do cobre. Camilo e colaboradores [38] estudaram a liga Cu₄Sn/C para a formação de CO, atribuindo ao Sn o papel de ajudar na estabilização do intermediário COOH*, devido ao seu caráter oxofílico. Nanopartículas de Au-Cu foram estudadas por Cuenya e coautores [51], em proporções próximas a 1:1, observando-se um aumento na produção de CO com o aumento das partículas, porém, ainda produzindo H₂ em maior quantidade (~80%). Considerando a capacidade do cobre de estabilizar intermediários *CO, e assim conseguir realizar o acoplamento C-C, quando há a formação de intermetálicos com outros metais, observa-se uma tendência de geração de produtos C₁ ou H₂. Isto ocorre, possivelmente, porque há a necessidade de sítios de cobre para acontecer a dimerização citada. É possível encontrar, por exemplo, bimetálicos que possuem seletividade para C₂, porém, normalmente possuem uma carga muito alta de cobre (~94% Cu e 6% Ag) [52], ou fases separadas, que aumenta sítios de Cu próximos [53]. Por outro lado, a interação do cobre com ametais como B, S e N (O será discutido a seguir), através da inserção na rede cristalina do metal, ou formações de estruturas do tipo *core-shell*, demonstraram ótimos resultados para a RECO₂ [54–56].

Alguns trabalhos mais recentes têm voltado a atenção às espécies oxidadas de cobre como eletrocatalisadores, principalmente Cu₂O. Em 2009, Chang e colaboradores [57], considerando o caráter semicondutor tipo-p do óxido cuproso, utilizado para fotoquímica, sintetizou nanocubos de Cu₂O, detectando a presença de metanol frente à RECO₂. Outro trabalho reportado na literatura, em 2014, estudou a deposição de Cu₂O em diversas espessuras, observando altas taxas de formação de eteno, em relação a metano. Os autores sugeriram que os resultados são correspondentes à largura dos filmes depositados, e que, estes filmes são reduzidos à nanopartículas de cobre metálico, antes da conversão de CO₂ à outros produtos [58]. Posteriormente, iniciou-se uma ampla discussão na literatura sobre qual o papel dos óxidos de cobre na eletrorredução de CO₂, se os óxidos se mantêm, se são apenas precursores de nanoestruturas de cobre metálico ou se a superfície ativa na verdade é cobre (I) [59–62]. Embora seja uma discussão que permaneça ainda em aberto, fica nítido que, a preparação de eletrocatalisadores *ex situ* está sujeita à diversas alterações durante a RECO₂.

Por outro lado, o foco na formação de diferentes estruturas de Cu, a partir de funcionalização *in situ*, tem demonstrado grande potencial para a conversão eletroquímica da molécula de CO₂. Moos e colaboradores [63] investigaram a estabilidade de uma folha de Cu,

frente à pulsos catódicos e anódicos, obtendo-se eficiências faradaicas próximas de 40% para produtos da RECO_2 , durante eletrólises de 85-95 h. Em potenciais próximos ao potencial de circuito aberto (PCA), observaram a formação de óxidos de cobre na superfície, como forma de corrosão, ficando ainda mais nítido em potenciais mais positivos, enquanto que em potenciais mais negativos, houveram a formação de vales. O grupo de Smith [45] sintetizou nanofios de Cu durante a eletrólise, a partir da formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, seguido de tratamento térmico para formar CuO, sendo este último, o precursor direto. Os autores atribuíram ao comprimento dos nanofios um controle da seletividade para hidrocarbonetos, a partir do acúmulo de OH^- entre as estruturas, aumentando o pH local, que favorece $^*\text{CO}$ e o acoplamento de carbonos [46]. Zhu e coautores [64] elaboraram um sistema com eficiências faradaicas para C_2 de 80%. Em um sistema com dois eletrodos de cobre, e na presença de moléculas orgânicas, aplicaram-se potencial positivo no ânodo, obtendo a formação de complexos (devido oxidação de cobre). Posteriormente, este eletrodo funcionalizado foi submetido a condições de RECO_2 , obtendo estruturas dendríticas a partir da eletrorredução do complexo.

Diante do exposto, novos interesses surgem frente à RECO_2 , como por exemplo, a adição de compostos moleculares no eletrólito ou utilização de complexos organometálicos, que tem sido tema de estudo nos últimos anos. Isto porque, normalmente, tendem a minimizar os efeitos indesejáveis de alterações superficiais durante a eletrorredução de CO_2 , seja por atuar em meio homogêneo, ou pela maior estabilidade que apresentam. Dessa forma, este assunto será apresentado na seção seguinte, para que assim, ao final, possa ser inserida a justificativa do trabalho proposto.

1.3.2 Eletrocatalisadores complexo-moleculares

A utilização de moléculas orgânicas no eletrólito, como catalisadores homogêneos para a RECO_2 , possui trabalhos que datam desde os anos 90, principalmente a respeito da piridina e derivados. Em 1994, o grupo de Bocarsly publicou um trabalho na revista *The Journal of Electroanalytical Chemistry* [65] em que descrevia os efeitos da piridina sob a eletrorredução do CO_2 em um eletrodo de Pd. O estudo sugeriu que a adição da molécula em uma solução aquosa promovia o aumento da seletividade para gerar metanol em um menor sobrepotencial e com uma eficiência faradaica entre 20-30%. Os autores sugeriram que o mecanismo da reação envolve a transferência de um elétron para o íon piridínio, formando assim o radical, que doa o hidrogênio ligado ao nitrogênio, regenerando assim a própria piridina. Na última década, o

mesmo grupo propôs diferentes alterações para o mecanismo sugerido, aperfeiçoando-o [66–68].

Outros autores também propuseram mecanismos, como por exemplo, um dos mais aceitos, que foi sugerido por Batista e coautores em 2013 [69], onde a piridina é protonada pelo meio e que, combinado com um hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo, participa de uma transferência de próton acoplado à hidreto (PCHT – *Proton-Coupled Hydride Transfer*) para a molécula de CO₂. Mais recentemente, o grupo de Keith realizou diversos estudos teóricos para moléculas derivadas de amina [70,71], incluindo a fenantrolina e, na discussão do mecanismo, propõe-se a formação de um intermediário di-hidrogenado (DH) (Figura 2), que poderia atuar como um transportador de prótons e/ou hidretos. Entretanto, até onde se tem conhecimento, ainda não há evidências experimentais da formação das espécies DH durante a reação.

Figura 2. Formação da espécie di-hidrogenada da fenantrolina (1,4-DHFen).

Fonte: Adaptação de Keith e colaboradores [70].

Por outro lado, mas ainda sob a mesma perspectiva, estudos mais recentes são encontrados na literatura, com o intuito de otimizar a RECO₂ através da sinergia entre eletrocatalisadores homogêneos e heterogêneos, por mais que esta separação já seja, por si só, uma linha tênue [72]. A funcionalização por moléculas orgânicas em eletrocatalisadores metálicos, por exemplo, é uma área que tem demonstrado avanços interessantes nos últimos anos. Um estudo sobre a modificação da superfície de cobre por aminoácidos, demonstrou ótimos resultados para a produção de hidrocarbonetos, principalmente com a utilização de glicina [73]. Os autores sugeriram que uma interpretação dos resultados obtidos, seja devido as ligações de hidrogênio entre a extremidade NH₃⁺ do zwitterion, e o intermediário CHO*, onde, este último é melhor estabilizado, aumentando a seletividade para a RECO₂. Waegle e Ovalle [74] estudaram por espectroscopia de infravermelho a atuação de íons N-aril-piridínio frente à

RECO₂, e observaram que, dependendo da substituição do ligante, cria-se um filme que limita o transporte de massa e, conseqüentemente, a disponibilidade de prótons na interface. A grande vantagem de funcionalização com moléculas orgânicas, é a possibilidade, quase que ilimitada, de modificações pontuais através de sínteses.

A utilização de complexos metálicos é também uma alternativa que tem se demonstrado viável, onde é possível ancorar os eletrocatalisadores em substratos condutores, aproveitando-se de uma maior área ativa. Koper e colaboradores [75] observaram, com o auxílio de espectrometria de massas eletroquímica *online* (OLEMS – *Online Electrochemical Mass Spectrometry*), a produção de CO e CH₄ em sobrepotenciais moderados, utilizando complexos de cobalto e protoporfirina ancorados em grafite pirolítico. Complexos de cobre (II) e ftalocianina também foram reportados na literatura com uma eficiência faradaica de 66% para metano [76]. Através de medidas de absorção de raios x *in situ*, os autores observaram que, nas condições de RECO₂, o complexo sofre uma eletrorredução reversível, formando clusters de cobre metálico, voltando a cobre iônico em potenciais positivos. Enquanto que, outro trabalho relatou altas eficiências faradaicas para hidrocarbonetos, utilizando complexos de cobre com derivados de porfirina [77], atribuindo-se, a um dos fatores, a reatividade do centro metálico cobre (I).

O uso de moléculas heterocíclicas, como as bases nitrogenadas, tem como justificativa a grande capacidade de interação, devido ao par de elétrons livres na molécula de nitrogênio, além de serem estáveis por conta da aromaticidade e elétrons deslocalizados. Blau [78], que inclusive foi o primeiro a sintetizar a molécula 1,10-fenantrolina (fen), em 1888 isolou sais de ferro com 2,2'-bipiridina e fen, e, após isso, outros trabalhos mostraram complexos com outras moléculas como ftalocianina, porfirinas, e outros derivados, como alguns exemplos já discutidos nesta seção. A molécula de fenantrolina, por exemplo, tem alta capacidade de estabilizar, a partir de complexação, metais com baixos estados de valência, como o cobre [79]. Estes complexos cobre-fenantrolina (Cu-fen), inclusive, possuem uma quantidade volumosa de trabalhos sobre o estudo da interação com moléculas de DNA [80–82].

Mesmo diante de um possível potencial catalítico, uma pesquisa realizada na literatura com termos de busca como Cu/*copper*, *phen** e CO₂*, retornou poucos resultados para a redução de CO₂, mesmo incluindo a redução fotocatalítica [83–86]. Para a redução eletroquímica de CO₂, utilizando complexo Cu-fen, apenas um trabalho foi encontrado [87], com seletividade majoritariamente para CO, enquanto que outros autores adicionaram sais de íons fenantrolínio no eletrólito, obtendo alta eficiência para eteno [88,89]. Entretanto, é possível que outros trabalhos não tenham sido encontrados a partir destas palavras-chave.

Na redução eletroquímica de CO_2 , novos catalisadores devem sempre focar em melhorias na atividade catalítica, e, principalmente, na seletividade dos produtos gerados, isto é, tornando-os passíveis de futuras aplicações. Sargent e coautores [72] propuseram perspectivas importantes nesta área de eletrocatalisadores complexo-moleculares, sendo elas: (1) interações de segunda esfera de coordenação: inspirando-se em sítios ativos de enzimas, que são capazes de controlar interações com intermediários das reações; (2) catálise Tandem (Figura 3): acoplando-se múltiplas reações em um mesmo sistema; (3) controle do inventário de prótons: limitando-se a concentração de prótons para reagir no eletrodo, e assim, obtendo-se maiores eficiências para produtos C_{2+} ; (4) inibição seletiva: controlando-se os produtos desejáveis; e (5) estabilização da microestrutura do eletrodo: evitando-se transformações e reconstruções que podem influenciar na seletividade da RECO_2 .

Figura 3. Exemplo ilustrativo de um efeito Tandem para RECO_2 .

Fonte: Autoria própria.

1.4 Justificativa

Sistemas que correlacionam a atividade eletrocatalítica homogênea e heterogênea, como através da utilização de eletrocatalisadores complexo-moleculares, têm se destacado na literatura e apontam para efeitos potencialmente importantes. Além disso, funcionalizações *in situ* na superfície eletrocatalítica, minimizam alterações estruturais que possam gerar efeitos negativos, ocorrentes durante a RECO_2 . A utilização de compostos heterocíclicos, como as bases nitrogenadas, tem demonstrado resultados importantes em diversas aplicações, inclusive

na conversão da molécula de dióxido de carbono. A fenantrolina, por exemplo, possui alta afinidade com átomos de cobre, e, em conjunto com seu extenso sistema π com elétrons deslocalizados, pode exercer um efeito eletrônico particularmente interessante nos processos de adsorção e transformação de CO_2 . Curiosamente, até onde se tem conhecimento, não há nenhum trabalho reportado na literatura, que tenha avaliado este potencial em superfície de eletrodos de cobre frente à RECO_2 . Desta forma, o presente trabalho pretende ampliar a discussão a respeito do tema e pode apresentar também um importante acréscimo para a área de fotossíntese artificial.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivos Gerais*

Com base no cenário exposto acima, este projeto teve como objetivo a investigação de condições experimentais para o aumento da atividade de conversão eletrocatalítica do dióxido de carbono para produtos C_2 , utilizando eletrocatalisadores de cobre funcionalizados *in situ* com fenantrolina.

2.2 *Objetivos específicos*

- Investigação das interações de 1,10-fenantrolina com a superfície de cobre em diferentes condições.
- Análise composicional e morfológica da superfície através de técnicas de raios x e espectrometria de massas.
- Caracterização da superfície eletrocatalítica por espectroscopia em diferentes condições de reação com adição de 1,10-fenantrolina.
- Avaliação e acompanhamento da distribuição dos produtos na eletrorredução de CO_2 por Espectrometria de Massas Diferencial Eletroquímica (DEMS – *Differential Electrochemical Mass Spectrometry*).
- Determinação das eficiências faradaicas e quantificação dos produtos por experimentos de cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação do eletrodo e eletrólito

Em todo o trabalho, estudou-se a RECO_2 em folhas de Cu (Sigma-Aldrich®) com 99,98% de pureza e área de $0,37 \text{ cm}^2$. Os eletrodos foram previamente submetidos a um eletropolimento, afim de eliminar os óxidos superficiais e minimizar a rugosidade. Este procedimento foi realizado aplicando-se um potencial de 2,1 V, por 180 s, em uma solução de H_3PO_4 85% (Synth), utilizando-se um bastão de grafite como eletrodo de referência e contraeletrodo. O equipamento utilizado para o processo citado foi um Potenciostato / Galvanostato (Autolab PGSTAT 128N), controlado pelo software Nova 2.1.4. Em seguida, os eletrodos foram lavados com água Milli-Q® em abundância, e imersos rapidamente no eletrólito, para evitar reações com o ar. Este procedimento foi o mesmo utilizado para a maioria das análises, com algumas especificidades para cada medida, que serão abordadas nas respectivas seções.

Os eletrólitos utilizados foram KHCO_3 (Sigma-Aldrich®, 99,7%) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (75 mL) e KHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + 1,10-fenantrolina mono-hidratada (Synth, P.A. – A.C.S.) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (75 mL) (variações na concentração serão explicitadas). O sistema foi mantido previamente com borbulhamento de CO_2 por 30 min para a saturação. Logo após, o eletrodo foi imerso no eletrólito, mantendo-se, previamente a cada eletrólise, em Potencial de Circuito Aberto (PCA) por mais 30 min, um procedimento que foi fixado para todas as medidas realizadas, exceto quando for indicado. A todo instante, durante os experimentos, foram mantidas a agitação e o borbulhamento de gás constantes.

Todos os experimentos foram realizados com uma placa de Pt como contraeletrodo e Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodo de referência. Anterior a cada análise, foi medido o potencial contra um Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH), obtendo-se uma diferença próxima de 200 mV. Desta forma, os potenciais apresentados no trabalho foram todos convertidos para a escala de ERH, utilizando-se da equação 11.

$$E_{\text{ERH}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + (0,059 \times \text{pH}) + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} \quad (11)$$

3.2 Experimentos eletroquímicos

Nesta etapa utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos e o mesmo potenciostato descrito na seção anterior. O eletrodo de trabalho foi uma folha de Cu de área $1,30\text{ cm}^2$ protegida por uma resina, para limitar apenas a superfície de interesse, e o contato elétrico foi realizado por um fio de Cu. A superfície foi então submetida a um polimento mecânico anterior ao eletropolimento. Neste caso, além do descrito na seção 3.1, utilizou-se também em alguns experimentos borbulhamento com gás inerte Ar.

3.3 Caracterização da superfície do eletrodo

3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Preparou-se três eletrodos para esta análise, todos sob saturação de CO_2 : folha de Cu em PCA por 30 min (Cu/PCA); folha de Cu em PCA por 30 min na presença de fenantrolina (Cu-fen/PCA); e folha de Cu após PCA por 30 min e eletrólise de 1 h em $-1,2\text{ V}$ na presença de fenantrolina (Cu-fen/RECO₂). As amostras foram lavadas com água Milli-Q®, colocadas em um dessecador e analisadas por um espectrômetro Vertex 70v vacuum Bruker Platinum ATR, provido de um detector LN-MCT Mid e janela de diamante. Realizou-se varreduras entre $630\text{--}3.800\text{ cm}^{-1}$ com resolução espectral de 4 cm^{-1} e uma média de 128 interferogramas, controlado pelo software OPUS 7.5.

3.3.2 Espectroscopia Molecular Vibracional de Espalhamento RAMAN

Utilizou-se eletrodos nas mesmas condições citadas na seção 3.3.1, lavou-se os eletrodos com água Milli-Q® e secou-se em dessecador antes de analisá-los. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro RAMAN LabRAM Evolution (Horiba) da Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP), com um laser incidente de 630 nm com intensidade de 0,1 e 5%, tempo de aquisição de 2 e 10 s e uma lente de aumento de 100 x. Realizou-se varreduras entre $100\text{--}1.600\text{ cm}^{-1}$.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura as amostras Cu/PCA, Cu/RECO₂, Cu-fen/PCA e Cu-fen/RECO₂, todas foram lavadas com água Milli-Q® e secas em estufa logo após a preparação. As fotomicrografias foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) através de um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 15 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA.

3.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Realizou-se análise composicionais dos elementos químicos Cu, C, O e K através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios x. As medidas foram conduzidas na Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/US), com o equipamento EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), com resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm², acoplado ao microscópio da seção 3.3.3. Para a calibração, utilizou-se um padrão de Co, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA.

3.3.5 Espectrometria de Massas por Ionização e Dessorção a Laser assistida por Matriz com analisador por Tempo de Voo (MALDI-TOF)

Fez-se uma extração do filme formado na superfície da amostra Cu-fen/RECO₂, porém, utilizou-se um eletrólito com 5,0 mmol L⁻¹ de fenantrolina, a fim de obter uma maior concentração na superfície. Realizou-se a extração com 3 mL de Dimetilsulfóxido (DMSO-Synth, P.A. – A.C.S.), pipetando-se cuidadosamente em direção à folha de Cu. Para fins de comparação e para auxiliar na análise dos espectros, preparou-se uma amostra apenas com 5,0 mmol L⁻¹ de fenantrolina em DMSO, e também, outra onde adicionou-se 5,0 mmol L⁻¹ de fenantrolina mais 2,5 mmol L⁻¹ de CuCl₂ di-hidratado (Sigma-Aldrich®, 99,999%), também em DMSO, para a formação do complexo [Cu(fen)₂]²⁺. As matrizes foram preparadas com ácido

α -cyano-4-hidroxicinâmico (HCCA) e ácido 2,5-dihidroxibenzoico (DHBA) em TA-50 (50% acetonitrila + 0,1% ácido trifluoroacético), e para a calibração, as duas matrizes foram misturadas seguindo-se a proporção 1:1 (v/v) e então depositadas na placa seguindo o método *dried droplet*. As amostras foram preparadas seguindo o método sanduíche, onde, primeiro foi depositada uma fina camada da matriz HCCA, seguido da deposição da amostra e só então, a deposição da matriz DHBA, que foram depositadas no suporte com um dia de antecedência da análise, para que pudesse ser evaporado o solvente. Os dados foram coletados com o equipamento Maldi Autoflex Max da Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP), no modo refletor positivo, com uma variação na janela de massa 60-1000 Da, a intensidade do laser foi de 40-50% com 2000 *shots* na frequência de 2000 Hz.

3.4 Monitoramento e quantificação dos produtos

3.4.1 Espectrometria de Massas Diferencial Eletroquímica (DEMS)

Os produtos gasosos durante a RECO_2 foram monitorados por medidas de espectrometria de massas diferencial eletroquímica. Esta técnica permite a detecção *online* e instantânea dos produtos gasosos e/ou voláteis, produzidos por reações eletroquímicas durante a aplicação de potencial na interface eletrodo/eletrólito. Em um experimento típico de DEMS, as curvas de corrente iônica (intensidade do sinal de massa) vs. curvas de potencial eletroquímico são registradas simultaneamente em função do tempo, para valores selecionados de massa/carga (m/z) [90]. Os experimentos foram realizados através de uma configuração desenvolvida pelo grupo de eletroquímica (Figura 4), utilizando-se uma célula tradicional de 3 eletrodos, nas condições descritas na seção 3.1, com um fio de Ti para estabelecer o contato elétrico do eletrodo de trabalho. Utilizou-se uma peça de PEEK como suporte, onde a folha de Cu foi posicionada após uma membrana de PTFE e a conexão com o espectrômetro por uma sonda.

Figura 4. Configuração experimental para as medidas de DEMS.

Fonte: Autoria própria.

3.4.2 Cromatografia Gasosa (CG)

Nestes experimentos, utilizou-se uma célula H, com o contraeletrodo em compartimento separado do eletrodo de trabalho, evitando, assim, uma possível influência do gás gerado no processo anódico. Utilizou-se como eletrodo de trabalho a folha de Cu com 1,30 cm², e seguiu-se o procedimento de polimento descrito na seção 3.2. No mesmo compartimento adicionou-se o eletrodo de referência, com 30 mL de eletrólito, e, quando com fenantrolina, as concentrações variaram entre 5,0, 1,0 e 0,5 mmol L⁻¹. No compartimento oposto com o contraeletrodo, separados por uma membrana trocadora de prótons (Náfion™ 115), adicionou-se 30 mL de KHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ (Figura 5). Neste caso, utilizou-se um potenciostato / galvanostato (Autolab Eco-chemie PGSTAT30), controlado através do software GPES, sendo o tempo de eletrólise de 1 h.

Para os cálculos das eficiências faradaicas durante a RECO₂, os produtos reacionais foram quantificados utilizando-se um cromatógrafo a gás de marca Shimadzu modelo GC-2014, equipado com uma coluna carboxen 1010 de comprimento 30 m e diâmetro interno de 0,53 mm. Os detectores foram de Ionização de Chama (FID) e de Condutividade Térmica (TCD); para a detecção do CO, utilizou-se um metanador Shimadzu MTN-1. Uma curva de calibração foi construída através da utilização de um gás padrão, contendo Ar (~90%), H₂ (~3%), CO₂ (~1%), CO (~1%), CH₄ (~1%), C₂H₂ (~1%), C₂H₄ (~1%) e C₂H₆ (~1%), em diferentes concentrações. Os produtos gasosos foram todos coletados em um saco de 1.000 mL

do tipo *gas-tight* (Tedlar bags), acoplado à célula eletroquímica, a cada 30 min. Uma seringa também do tipo *gas-tight* (Hamilton) foi usada para retirar e injetar as amostras no cromatógrafo gasoso. As áreas referentes aos produtos gerados na RECO₂, como também para a construção da curva de calibração, foram integradas a partir do software GCSolution, que também foi utilizado para o controle do equipamento.

Figura 5 Configuração com célula H para os experimentos de cromatografia.

Fonte: Autoria própria.

De modo a descobrir a real distribuição da carga aplicada para a geração dos produtos, as eficiências faradaicas foram calculadas de acordo com a equação 12.

$$\text{Eficiência Faradaica (EF)} = \frac{F \times n \times e^-}{Q} \times 100 \quad (12)$$

Sendo, **F**: Constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹); **n**: Quantidade de mol obtida pela curva da cromatografia; **e⁻**: é o número de elétrons de determinado produto; e **Q**: a carga aplicada.

3.4.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para a quantificação dos produtos líquidos, após eletrólises no sistema da seção 3.4.2, retirou-se alíquotas do eletrólito e realizou-se cromatografia líquida de alta eficiência através de um cromatógrafo de marca Shimadzu, modelo *Prominence Ultra fast Liquid Chromatograph*, com sistema de bombeamento isocrático e detectores UV-Vis SPD-20A e RID-10A.

A coluna cromatográfica utilizada foi uma HPX87H (bio-rad, modelo Aminex 300 mm x 7,8 mm). Alíquotas de 20 μL foram injetadas no cromatógrafo, com uma fase móvel composta por solução aquosa de ácido sulfúrico 3,33 mmol L^{-1} , sob o fluxo de 0,6 mL min^{-1} , com um tempo de eluição de 30 min. Para a detecção dos íons formiato e acetato, utilizou-se comprimento de onda de 210 nm, enquanto que, para a detecção de etanol foi realizada por índice de refração. A quantificação dos íons formiato foi realizada a partir de uma curva analítica, e o software de controle do equipamento, LCSolution, que também foi utilizado para a integração das áreas correspondentes aos picos de retenção. Para o cálculo da eficiência faradaica, a mesma equação dos produtos gasosos pôde ser utilizada (Equação 12).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaio eletroquímico

Num primeiro momento, experimentos potenciodinâmicos foram realizados para uma caracterização eletroquímica do sistema cobre/fenantrolina/ KHCO_3 . Nesta etapa, buscou-se obter informações que caracterizassem a dinâmica da interação da molécula de fenantrolina com a superfície de cobre em meio aquoso, assim como a sua influência sobre os processos redox presentes. Tomou-se como ponto de partida, reações já conhecidas da literatura e que descrevem o comportamento de um eletrodo de cobre, em eletrólitos contendo $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ [91–93] (Equações 13-20). Deve-se também considerar a possibilidade de intermediários e a formação de outras espécies, dependentes da concentração, do pH e do potencial aplicado.

A técnica de voltametria cíclica (VC) foi utilizada para identificar e comparar os potenciais e as reações eletroquímicas processadas em uma solução de KHCO_3 0,1 mol L⁻¹,

mantida sob constante borbulhamento de Ar (Figura 6a) e CO₂ (Figura 6b). Quando na presença de fenantrolina o sistema será referido como Cu-fen (linhas vermelhas). Num primeiro instante, em uma análise do sistema sem fenantrolina (linhas pretas), nomeado apenas como Cu, é possível observar picos nos voltamogramas que são característicos à processos redox de cobre na superfície [94]. Entretanto, fazendo a comparação dos resultados de VC obtidos em Ar (Figura 6a) e CO₂ (Figura 6b), nota-se uma nítida diferença no perfil voltamétrico, provavelmente devido os distintos pHs, 8,2 e 6,8, respectivamente. A acidificação de uma solução aquosa de KHCO₃ saturada com CO₂ ocorre segundo as equações 8 e 9 (seção 1.3). O pH mais ácido obtido nestas condições tem influência direta na concentração das espécies e nas reações com a superfície do eletrodo.

Na Figura 6a, para o sistema Cu, observa-se dois picos anódicos nos potenciais de 0,63 V (A_I) e 0,76 V (A_{II}), que podem ser atribuídos à formação de Cu₂O e CuO/Cu(OH)₂, respectivamente [92,94]. Acima desses potenciais, uma corrente anódica com uma ligeira tendência para maiores densidades de corrente, podem ser atribuídas à formação das espécies CuCO₃, hidróxidos e hidroxicarbonatos de cobre, devido ao eletrólito de KHCO₃. Considerando a estabilidade na magnitude de densidade de corrente, é possível que esteja ocorrendo a formação de uma fina camada passivadora das espécies citadas [91], bem como a dissolução de cobre iônico [95]. Já na varredura reversa, é possível observar três picos catódicos, em 0,56 V (C_I), 0,38 V (C_{II}) e 0,22 V (C_{III}), em resposta às eletro-oxidações ocorridas na varredura anódica, que podem ser atribuídos, respectivamente, à CuO/Cu(OH)₂ para Cu₂O, eletrorredução de derivados de carbonato de cobre e por último, Cu₂O para Cu [91,95].

Sob saturação de CO₂ para Cu (Figura 6b), observa-se um perfil voltamétrico semelhante à Figura 6a, com algumas especificidades a serem discutidas a seguir. Primeiramente, é possível verificar um aumento nas densidades de corrente e nos deslocamentos dos potenciais. A este fenômeno, atribuiu-se à variação do pH decorrentes da alteração do equilíbrio presente, devido a saturação com CO₂, já discutida anteriormente. Observa-se também que, na varredura reversa, ocorre o surgimento de um novo pico de corrente anódica em 0,76 V (A_{III}'), possivelmente porque, neste pH, as espécies oxidadas de cobre possuem baixa estabilidade, sendo facilmente removidas, seja por reações catódicas ou dissolução espontânea [96]. Seguindo-se a voltametria, é possível notar que houve apenas dois picos de redução (C_I' e C_{III}'), diferentemente do observado para a condição da Figura 6a, e que, complementando a discussão anterior, possivelmente não houve uma formação considerável da camada passivadora na superfície.

Figura 6. Voltametrias cíclicas em 50 mV s^{-1} com saturação de Ar (a) e de CO_2 (b), com eletrólito de KHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Cu - linha preta) e KHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ fenantrolina (Cu-fen - linha vermelha).

Fonte: Autoria própria.

Em linhas vermelhas na Figura 6 são apresentados os voltamogramas com a presença de fenantrolina no eletrólito (Cu-fen). É possível observar uma clara diferença no perfil voltamétrico e nos potenciais dos processos, quando comparado aos mesmos experimentos executados na ausência da amina (Cu). Estas alterações devem ser resultado das interações da molécula orgânica na superfície metálica. Em ambas atmosferas (Ar e CO_2), observa-se uma maior capacitância do sistema, devido à estabilização do cobre iônico na forma de complexos com a fenantrolina [79]. Dessa forma, aumentando-se o sobrepotencial, alteram-se os estados de oxidação do cobre, resultando em uma forte atração sentida pela molécula orgânica, que tende a se acumular na dupla camada elétrica, aumentando a resistência ao transporte de massa até a superfície. A presença da espécie protonada da fenantrolina ($\text{pK}_a = 4,85$) foi desconsiderada, já que nos pHs em estudo e na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, a espécie básica da amina é predominante [97].

Em atmosfera inerte (Figura 6a), nota-se em Cu-fen uma alta densidade de corrente anódica, com um único pico em $0,63 \text{ V}$ (A_I), seguido por seu decréscimo até atingir um platô, que se estende até o final da varredura anódica em $1,2 \text{ V}$. Na varredura reversa, nota-se que a corrente ainda continua moderadamente positiva, o que, em complemento à alta densidade de corrente observada no processo anódico, indica que houve uma elevada taxa de estabilização por complexação das espécies de cobre que se oxidaram, sendo limitada principalmente por processos difusionais. Ainda na Figura 6a, observa-se a presença de dois picos de redução em $0,62 \text{ V}$ (C_I) e $0,28 \text{ V}$ (C_2). Atribuiu-se à C_I à redução monoeletrônica do complexo $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^{2+}$ para $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^+$ com base em estudos similares [87,98]. Por outro lado, o processo em C_2 , que

apresenta uma densidade de corrente muito semelhante com e sem fenantrolina, é possível que seja a redução de espécies de cobre oxidadas não complexadas, provavelmente de uma camada passivadora mais interna. Considerando que, os filmes que se formam na varredura anódica, quando não há fenantrolina em solução, constituem-se em camadas de Cu (I) e Cu (II) [93], especificamente nesta ordem, é possível que haja intermediários como as camadas de óxidos que não reagiram com a fenantrolina, assim como complexos 1:1 adsorvidos à superfície. Pérez-Sánchez e colaboradores [95] obtiveram diferentes perfis de voltametria variando-se a agitação no eletrólito, através do estudo das camadas superficiais de óxidos. De acordo com os autores, por força mecânica, algumas espécies formadas na superfície acabam sendo removidas. Embora não tenha sido variada a agitação do eletrólito no presente trabalho, voltamogramas semelhantes com os resultados dos autores foram obtidos, quando comparado Cu e Cu-fen. Dessa forma, é possível que parte dos complexos estejam sendo afastados da superfície, expondo-a novamente para novas reações.

Na Figura 6b, Cu-fen e eletrólito saturado com CO₂, além dos deslocamentos dos potenciais devido ao pH, poucas distinções são evidentes em relação à atmosfera inerte. Primeiramente, a densidade de corrente no pico anódico é menor quando comparado na ausência de fenantrolina, com isso, não há sobreposições, e é possível observar a definição de dois picos, ao invés de apenas um, relacionados aos dois estados de oxidação do cobre. Além disso, o primeiro pico de redução, em 0,51 V (C₁'), possui uma maior densidade de corrente quando comparado com atmosfera de Ar (C₁), indicando que, uma maior concentração do complexo [Cu(fen)₂]²⁺ foi reduzido para [Cu(fen)₂]⁺, após isso, este último continua adsorvido fortemente na superfície, deslocando o segundo pico de redução para potenciais mais negativos (menos positivos), em 0,19 V (C₂').

Para avaliar a estabilidade do sistema, considerando-se as possíveis espécies presentes (cobre e óxidos/hidróxidos/carbonatos/hidroxycarbonatos e também complexos com fenantrolina), realizaram-se VC variando a janela de potencial no sentido de valores positivos, entre 1,0 V, 1,2 V e 1,4 V (Figura 7). A partir dos experimentos realizados para Cu (Figura 7a,b), é possível observar que, conforme aumentou-se o limite da varredura para valores mais positivos de potencial, houve uma resposta do sistema correspondendo à potenciais mais negativos para os processos catódicos. Este resultado era esperado, considerando que, após os picos anódicos, já atribuídos anteriormente, os potenciais mais positivos favorecem a formação de um filme que passiva a superfície, aumentando a sua espessura e concentração, até um certo limite, conforme se aumenta o potencial. Outra consequência da varredura até potenciais mais

positivos é o aumento da dissolução de cobre iônico no eletrólito. Dessa forma, maior energia é necessária para reduzir essa camada formada, deslocando assim os picos de redução para potenciais mais negativos. Assim como o aumento da corrente catódica, correspondente ao aumento da concentração das espécies eletrorreduzidas.

Figura 7. Voltametrias cíclicas realizadas com velocidade de 50 mV s^{-1} alterando-se a janela de potencial para valores de 1,0 V, 1,2 V e 1,4 V, para Cu (a,b) e Cu-fen (c,d) com eletrólito saturado com Ar (a,c) e CO_2 (b,d).

Fonte: Autoria própria.

Analizou-se também o sistema Cu-fen (Figura 7c,d), onde é possível observar uma reprodução dos voltamogramas, independente da variação de potencial. Apenas o pico que foi atribuído à eletrorredução de espécies de cobre não complexadas demonstrou variações de potenciais e corrente. Estes resultados sugerem que, a fenantrolina atua vigorosamente na estabilização das espécies de cobre que se oxidam, possivelmente pela formação de complexos que se mantém adsorvidos ou próximos à superfície, assim como já foi sugerido no estudo de

corrosão de outros metais [99,100] e também para a superfície de cobre com a molécula benzotriazol [101].

Com interesse em verificar qual o comportamento do sistema em potenciais mais negativos, realizaram-se VC em uma janela de potencial abaixo de 0 V, na presença e ausência de fenantrolina, em eletrólito saturado com Argônio (Figura 8a). Nestes experimentos, é possível observar que, quando na presença da molécula orgânica, têm-se um potencial de início de reação de redução mais negativo, possivelmente devido a uma resistência à difusão de espécies reagentes, gerada pelas moléculas de fenantrolina presentes na dupla camada, ou adsorvidas à superfície, a partir da estabilização das espécies oxidadas de cobre, assim como já foi discutido. Além disso, este potencial de início é antecipado por dois picos de baixa densidade de corrente catódica em $\sim -0,60$ V e $-0,79$ V, atribuídos à redução da fenantrolina. Bélanger e colaboradores [102] trabalharam com a formação eletroquímica de um filme de fenantrolina em superfície de carbono, e sugeriram que o processo ocorre pela doação de um próton e um elétron, formando-se uma espécie radical, que leva à formação de um dímero ou a acepção de mais um próton e um elétron para formar a espécie 1,4-di-hidrogenada (Figura 9). Considerando que os picos aparecem justamente onde a REH deveria iniciar, é possível que os prótons e elétrons estejam sendo destinados, em parte, para a molécula orgânica, formando assim as espécies citadas.

Figura 8. Voltametrias cíclicas com velocidade de 50 mV s^{-1} em potenciais negativos em eletrólito saturado com Ar para Cu e Cu-fen (a); Voltametrias cíclicas com velocidade de 50 mV s^{-1} de Cu-fen em eletrólito saturado com Ar com tempos diferentes em PCA (b).

Fonte: Autoria própria.

Nestes potenciais de estudo, nenhum processo reversível foi observado para estes dois picos durante a voltametria, complementando sobre a eletrorredução irreversível da fenantrolina. Porém, quando mantido o sistema em PCA, por tempos diferentes (Figura 8b), nota-se que, depois do primeiro ciclo (nomeado por '30 min'), há uma reprodução dos picos com densidade de corrente maior. Considerando que a janela de potencial se encontra abaixo do próprio PCA do sistema (que será discutido adiante) e evita a oxidação do cobre, quando o circuito é aberto, há uma reprodução do mesmo perfil voltamétrico. É possível que em PCA ocorram novas reações na superfície que oxidam mais espécies de cobre, interagindo com as moléculas de fenantrolina livre e reiniciando todos os processos citados, quando se aplica potencial novamente.

Figura 9. Mecanismo de redução da fenantrolina.

Fonte: Adaptação de Bélanger e colaboradores (2016) [102].

Como descrito anteriormente, a fenantrolina se adsorve em superfície de cobre [103,104] atuando como um inibidor de corrosão. Mu e colaboradores [99] encontraram valores negativos de eficiência para inibição da corrosão de ferro quando utilizado pequenas concentrações de fenantrolina. Por outro lado, estudos com alumínio [100] demonstraram que a amina atua majoritariamente como um inibidor catódico, com um PCA mais negativo comparado ao sistema sem a molécula orgânica, mas que sofre um intenso decréscimo na eficiência de inibição depois de um tempo em imersão. Dessa forma, registrou-se o potencial de circuito aberto durante os 30 min que precedem às eletrólises (APÊNDICE A). Obteve-se para Cu um potencial de 0,50 V, com tendência a valores mais positivos, e 0,37 V para Cu-fen, com tendência negativa, durante os 30 min registrados. Considerando o diagrama de Pourbaix para as condições em estudo [105], sugere-se que a amina esteja possivelmente estabilizando na forma de complexos as espécies oxidadas de cobre durante o PCA, limitando assim, a

formação da camada passivadora que inibe naturalmente processos oxidativos. Mais adiante no trabalho, será demonstrado o papel fundamental do PCA para a RECO_2 .

Realizaram-se, também, voltametrias de varredura linear (VVL), em atmosfera de Ar (linhas pontilhadas) e CO_2 (linhas sólidas), na presença de fenantrolina (linhas vermelhas) e na ausência (linhas pretas) (Figura 10). É possível observar um nítido pico com alta densidade de corrente catódica em -0.45 V (Figura 10a), sendo relacionado à redução das espécies oxidadas de cobre formadas na superfície do eletrodo. Mesmo tendo passado por processos de polimento e eletropolimento, a formação dessas espécies pode ter sido originada no contato com o ar até a imersão no eletrólito, por reações com oxigênio residual no eletrólito, ou provavelmente por reações de equilíbrio que ocorrem em PCA. Em complemento, vale destacar que este pico não foi observado em atmosfera inerte (Ar), nem na 5ª varredura (Figura 10b). Neste caso, reaparecem, inclusive, os picos de redução em potenciais mais positivos que foram discutidos na Figura 6. O pico mencionado também não é observado em Cu-fen, reafirmando o papel da fenantrolina na estabilização das espécies de cobre que se oxidam, que são complexados pela amina. Também é possível notar outro pico em -0.72 V , visível em todas as varreduras sem fenantrolina. Este pico é normalmente atribuído à adsorção de uma camada de CO na superfície, um intermediário da redução de CO_2 [31], embora não se soube explicar o deslocamento no potencial. Além disso, a partir dos gráficos inseridos, é possível notar que, de fato, os picos em $\sim -0.60\text{ V}$ e -0.79 V atribuídos à eletrorredução da fenantrolina só aparecem na primeira varredura, que permaneceu em PCA antes de ser iniciada.

Figura 10. Voltametrias de varredura linear realizadas em 50 mV s^{-1} para Cu (linha preta) e Cu-fen (linha vermelha), em atmosfera de Ar (linha pontilhada) e CO_2 (linha sólida). 1ª varredura (a) e 5ª varredura (b).

Fonte: Autoria própria.

A partir destes resultados, observou-se que a fenantrolina possui uma nítida interação com a superfície de cobre, possivelmente por estabilização das espécies que se oxidam na superfície, como óxidos, hidróxidos, carbonatos e/ou hidroxicarbonatos, através da formação de complexos cobre-fenantrolina. Além disso, em potenciais mais negativos, foram atribuídos picos de redução da fenantrolina, gerando um radical que pode se dimerizar ou formar a espécie 1,4-di-hidrogenada. Notou-se que, o potencial de circuito aberto, na presença da molécula orgânica, possui um valor mais negativo, tendendo a números ainda mais negativos, sugerindo-se que, a estabilização a partir dos processos citados, possivelmente esteja ocorrendo a medida em que a superfície vai se oxidando. Estas reações geraram um interesse em entender como o sistema se comporta frente à RECO_2 , para isso, técnicas para um monitoramento e quantificação dos produtos foram realizadas, e serão discutidas a seguir.

4.2 Monitoramento e quantificação dos produtos frente à RECO_2

Com as medidas *on-line* realizadas por DEMS, foi possível extrair valiosas informações a respeito do sistema em estudo. Em todos os experimentos, foram investigadas as relações massa/carga, selecionadas para o monitoramento de alguns íons moleculares e fragmentação das espécies de interesse, mesmo que, em alguns casos, não represente o fragmento de ionização de maior intensidade. Sendo assim, foram monitoradas: $m/z = 2$, referente a hidrogênio (H_2); $m/z = 15$, metano (CH_4); $m/z = 26$, eteno (C_2H_4); $m/z = 28$, monóxido de carbono (CO); $m/z = 31$, referente à fragmentação de álcoois, como metanol ou etanol (CH_3OH ou $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$); e por fim, $m/z = 44$, dióxido de carbono (CO_2). A $m/z = 5$, que não representa nenhum fragmento, foi utilizada apenas como controle. Dessa forma, na discussão a seguir, a respeito do DEMS, será considerada as próprias espécies, sempre querendo se referir aos valores de massa/carga.

Para uma primeira análise, realizaram-se VC para Cu e Cu-fen, em KHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado com CO_2 (Figura 11). A Figura 11a apresenta o experimento conduzido inicialmente apenas com o eletrodo de cobre, sujeito às condições prévias discutidas na seção 3.1. Nesta condição, é possível notar um comportamento já esperado para cobre *bulk*, com produção de hidrogênio, metano e eteno [32,35,106]. Por outro lado, na presença de fenantrolina (Figura 11b), pode-se observar que: 1) aparentemente a reação passa a produzir álcool e 2) ocorre a supressão da produção de metano. Considerando que as correntes iônicas se mantêm na mesma média, este resultado difere-se de uma eletrodeposição de cobre, de acordo com os resultados

prévios já publicados [38], indicando que, a partir das interações discutidas na seção 4.1, a molécula orgânica pode estar influenciando na RECO₂ gerando uma seletividade para produtos com dois carbonos (C₂). Para identificar se os sinais de massa/carga observados poderiam ser referentes às reduções ou fragmentações de alguma espécie de fenantrolina, realizou-se VC de Cu-fen em eletrólito saturado com Ar (APÊNDICE B), mas apenas sinal de hidrogênio foi observado, devido à eletrólise da água, como descrito na equação 1. Os sinais de m/z das outras espécies investigadas, podem ser encontrados na seção de Apêndices (APÊNDICE C).

Figura 11. Voltametrias cíclicas realizadas em velocidade de 20 mV s⁻¹ de Cu (a) e Cu-fen (b) obtidas a partir dos experimentos de DEMS, com corrente iônica e potencial em função do tempo, monitorando-se $m/z=2$, $m/z=15$, $m/z=26$ e $m/z=31$.

Fonte: Autoria própria.

Aproveitando da capacidade de investigação por DEMS, com detecção quase instantânea dos produtos gerados na superfície do eletrodo, realizou-se um extenso experimento, com o intuito de entender melhor o efeito da fenantrolina, após uma desativação do eletrodo de cobre (Figura 12). Realizaram-se cronoamperometrias de 1 h, por três vezes consecutivas, com intervalos de 2 h em PCA entre cada uma, observando o evidente comportamento de Cu, já demonstrado nas voltametrias da Figura 11a. Entretanto, com a

cronoamperometria, é possível notar também a desativação do eletrodo para hidrocarbonetos em função do tempo, fato este já observado em trabalhos prévios (embora as causas ainda estejam sob discussão) [62,107,108]. Ao final da terceira polarização, adicionou-se fenantrolina em solução e, após o tempo em PCA, pôde-se observar um comportamento totalmente diferente na distribuição dos produtos. Há um abrupto aumento na corrente iônica referente ao eteno e à possíveis álcoois, com a consequente supressão de metano e diminuição da corrente de hidrogênio, semelhante ao discutido na Figura 11b. As outras massas estão dispostas no APÊNDICE D.

Figura 12. Corrente iônica e potencial em função do tempo, obtidos por DEMS em eletrólises em -1,58 V e intervalos em PCA. Com adição de fenantrolina ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) após a 3ª polarização. Monitorando-se $m/z=2$, $m/z=15$, $m/z=26$ e $m/z=31$.

Fonte: Autoria própria.

Embora o sinal do íon molecular do CO, m/z 28, possa também ser um fragmento da molécula de CO₂, estudos desenvolvidos anteriormente no grupo demonstraram a possibilidade de utilizá-lo para o monitoramento de CO [38]. Além disso, essa massa também representa um fragmento de ionização da molécula de C₂H₄. Porém, devido à alta concentração de CO₂ na

solução, em relação à quantidade de C_2H_4 produzida, a formação desse produto não é sensível pelo sinal em $m/z = 28$, que já possui corrente iônica alta, uma vez que a solução está saturada com CO_2 . Assim, o monitoramento do eteno foi realizado pelo fragmento 26, que não tem sobreposição com sinais de outros compostos (reagentes ou produtos) no sistema em investigação. Além disso, é possível observar no APÊNDICE D que há uma variação negativa na massa 44 quando o potencial se torna cada vez mais negativo. Isso ocorre porque a alta produção de H_2 causa um efeito de purga dos gases próximos ao eletrodo, que leva ao decréscimo das outras espécies dissolvidas nas vizinhanças do eletrodo (inclusive CO_2) [38,109]. Deve-se frisar também que o DEMS não foi calibrado com uma curva analítica para as presentes medidas, pois não há reações seletivas para os produtos finais em estudo. Além de que a sensibilidade de detecção depende da fragmentação e probabilidade de ionização. Consequentemente, a análise dos produtos deve ser realizada de forma qualitativa [109].

Para melhor entender o efeito do PCA, realizou-se uma medida semelhante à apresentada na Figura 12, porém, desde o início, o sistema foi mantido polarizado em 0 V, antes e após a 1ª eletrólise, para averiguar se a fenantrolina possui algum efeito, mesmo sem a necessidade de se manter o potencial em circuito aberto previamente (Figura 13). Dessa forma, a molécula foi adicionada após a desativação do eletrodo ao final da polarização, entretanto, neste caso, manteve-se o potencial em 0 V e aplicou-se outra polarização negativa. Seguindo-se este protocolo, não foi observada nenhuma reativação, sendo assim, logo após, o sistema foi mantido em PCA e repetiu-se o mesmo procedimento. Nota-se um aumento no sinal de eteno e álcoois, com diminuição de metano e hidrogênio. Isso indica, novamente, a necessidade de que haja a oxidação de cobre na superfície, em PCA, para interagir com a fenantrolina e gerar o efeito seletivo observado.

Para identificar se estes resultados são provenientes apenas da fenantrolina, independente do substrato, realizou-se um experimento com folha de Au (APÊNDICE E), que não possui eficiência faradaica significativa para hidrocarbonetos, produzindo majoritariamente CO [16]. Nenhum sinal de eteno foi observado, apenas monóxido de carbono, que pode ser atribuído a eletrorredução de CO_2 a partir da superfície de ouro. Além disso, este resultado confirma novamente que as variações nos sinais de massa/carga observadas não são provenientes de fragmentos de ionização da molécula de fenantrolina. Desta forma, é possível concluir que o mecanismo responsável pelo aumento de seletividade para C_2 , depende de uma superfície de cobre, da presença de fenantrolina e que o sistema seja mantido previamente em circuito aberto.

Figura 13. Corrente iônica e potencial em função do tempo, obtidos por DEMS. Com potencial inicial em 0 V e eletrólises em -1,58 V, com intervalos em 0 V e posteriormente em PCA. Com adição de fenantrolina (1,0 mmol L⁻¹) após 1ª polarização, ainda em 0 V. Monitorando-se $m/z=2$, $m/z=15$, $m/z=26$ e $m/z=31$.

Fonte: Autoria própria.

A partir do monitoramento qualitativo dos produtos gerados na RECO₂, realizaram-se experimentos para a quantificação dos produtos gasosos e líquidos, por meio das técnicas de CG e CLAE. Foram realizadas cronoamperometrias de 1 h para a análise dos produtos e o cálculo da eficiência faradaica (EF). A equação 12, apresentada na seção 3.4.2 foi utilizada para obter os valores de EF. As Tabelas 3-5 apresentam os resultados obtidos a partir de todos os experimentos de quantificação. Os valores apresentados correspondem à média das duplicatas que foram realizadas para cada experimento. Todos os valores calculados podem ser verificados na seção de apêndices (APÊNDICE F, G, H).

Pode-se observar inicialmente que as eficiências não atingiram 100% em nenhum experimento, isto ocorre devido a formação de produtos que não puderam ser quantificados ou até mesmo detectados. Considerando também que, para o cálculo da EF, é levada em conta a carga total aplicada, é possível que parte dos elétrons tenham sido destinados para outras reações que não aquelas envolvidas com a RECO₂, como por exemplo, a redução da

fenantrolina ou de óxidos. Conjunto de dados como estes são comumente encontrados na literatura, principalmente quando há a redução de moléculas orgânicas e/ou formação de filmes superficiais [64,89].

Tabela 3. Média das eficiências faradaicas para Cu nos potenciais de -1,1 V, -1,2 V e -1,3 V, obtidos com 1 h de eletrólise.

Potencial / V	Eficiência faradaica / %					
	H ₂	CO	HCOO ⁻	CH ₄	C ₂ H ₄	Total
-1,1	52,0	8,2	22,8	6,1	8,3	97,4
-1,2	63,2	3,6	15,5	9,4	6,2	97,8
-1,3	20,4	4,0	16,1	32,9	16,3	89,7

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4. Média das eficiências faradaicas para Cu-fen 1,0 mmol L⁻¹ nos potenciais de -1,1 V, -1,2 V e -1,3 V, obtidos com 1 h de eletrólise.

Potencial / V	Eficiência faradaica / %					
	H ₂	CO	HCOO ⁻	CH ₄	C ₂ H ₄	Total
-1,1	54,4	3,7	18,0	1,3	17,7	95,1
-1,2	39,2	2,2	11,9	2,9	29,2	85,4
-1,3	44,9	1,7	6,1	5,7	29,7	88,1

Fonte: Autoria própria.

De forma geral, observou-se que na presença de fenantrolina (Cu-fen), ocorre um nítido aumento da seletividade para C₂H₄ (C₂), ao mesmo tempo que ocorre uma quase supressão da conversão de CO₂ para CH₄ e CO (C₁). A partir da concentração de 1,0 mmol L⁻¹ de fenantrolina, nota-se que, mesmo variando o potencial, de -1,1 V à -1,3 V, a mesma tendência de seletividade para eteno foi obtida (Figura 14). Curiosamente, pode-se observar também uma diminuição da produção de íons formiato, o que estaria de acordo com a tendência já observada de supressão das vias de formação de produtos C₁. Porém, é importante ressaltar que, a formação de HCOO⁻ a partir da redução de CO₂ é proposta para ocorrer por uma via independente. Nesta, a molécula de CO₂ se adsorve pelos átomos de oxigênio, formando o intermediário *OCHO. A formação de CO, CH₄ e C₂H₄, ocorre pela adsorção da molécula de CO₂ via átomo de carbono e geração intermediário *COOH [47,110]. Pode-se concluir, portanto, que esta última via citada deve provavelmente sofrer uma influência direta para justificar a seletividade observada. Além disso, outros produtos com dois carbonos foram

detectados, como etano, acetato e etanol, mas que, devido à baixa quantidade formada, não puderam ser quantificados (APÊNDICE I).

Figura 14. Eficiências faradaicas para Cu-fen 1,0 mmol L⁻¹ nos potenciais de -1,1 V, -1,2 V e -1,3 V, obtidos com 1 h de eletrólise.

Fonte: Autoria própria.

Com os resultados obtidos, é possível que o mecanismo atuante na seletividade da RECO₂ para C₂ envolva os complexos cobre-fenantrolina, formados a partir de interações prévias da amina com a superfície do eletrodo. Outras moléculas semelhantes já foram reportadas na literatura, apresentando ótimos resultados para C₂ [89,111]. Wang e colaboradores [87] estudaram o complexo [Cu(fen)₂]²⁺ frente à RECO₂, utilizando um eletrodo de grafeno mesoestruturado, obtendo-se uma eficiência faradaica de mais de 80% para CO. Os autores avançaram até o potencial de -1,0 V e não observaram nenhuma eletrorredução de cobre metálico, propondo que o complexo [Cu(fen)₂]²⁺ é adsorvido na superfície, e então reduzido para [Cu(fen)₂]⁺. A espécie de Cu (I) gerada, seria o sítio ativo onde ocorre a interação e ativação da molécula de CO₂ para gerar CO como principal produto. Entretanto, o grafeno, que foi utilizado como matriz no estudo, possui atividade apenas para a eletrólise da água [112], enquanto que, no presente trabalho, utilizou-se um eletrodo de cobre, que, por si só, já possui

boa atividade para a RECO_2 . Os dados aqui já apresentados, indicaram que há a necessidade da superfície de cobre, além da molécula orgânica, para observar a seletividade para C_2 .

É possível que um mecanismo semelhante esteja atuando no sistema do presente trabalho, porém, neste caso, o complexo $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^+$ atua como um cocatalisador, fornecendo CO para ser reduzido na superfície de cobre, através de um efeito Tandem. Strasser e coautores [113] demonstraram que há um aumento na produção de C_2H_4 em folhas de Cu, seja saturando a solução com uma mistura CO_2/CO , ou através de um efeito Tandem, utilizando um substrato que produz CO, com um catalisador de nanopartículas de óxidos de cobre depositado sobre ele. Os autores demonstraram que o CO gerado no substrato reage logo em seguida com o cobre, produzindo C_2H_4 . O mesmo efeito já foi observado com nanopartículas de Au depositadas em folha de Cu, possuindo um mecanismo semelhante, de acordo com Jaramillo e colaboradores [114]. Isto porque, o $^*\text{CO}$ adsorvido é um intermediário chave no caminho para a formação de eteno. Dessa forma, quanto maior a concentração desse intermediário ou de $\text{CO}_{(\text{g})}$ no meio, menor será a barreira de energia para a dimerização entre carbonos [44,47,113].

Figura 15. Eficiências faradaicas para eteno variando-se os potenciais. Comparação entre Cu (verde claro) e Cu-fen $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (verde escuro), obtidos com 1 h de eletrólise.

Fonte: Autoria própria.

Quando comparada apenas a eficiência faradaica para eteno, em Cu e Cu-fen (Figura 15), observou-se que a melhor condição encontrada foi aquela executada no potencial de -1,2

V. Dessa forma, experimentos adicionais foram realizados mantendo o potencial de -1,2 V e variando-se a concentração de fenantrolina, 5,0 mmol L⁻¹ e 0,5 mmol L⁻¹ (Tabela 5). Comparando-se as eficiências para H₂ e C₂H₄ (Figura 16), embora ainda haja a mesma tendência de seletividade, com supressão de produtos C₁ como CH₄ e CO, o aumento na concentração de fenantrolina resultou no favorecimento da REH, como as EF calculadas indicam. O efeito provocado pela diminuição da concentração de fenantrolina para 0,5 mmol L⁻¹ sobre a distribuição dos produtos, foi o oposto encontrado para 5,0 mmol L⁻¹ e superior aos resultados para 1,0 mmol L⁻¹, em relação ao aumento de seletividade para C₂H₄ e desfavorecimento da REH.

Tabela 5. Média das eficiências faradaicas para Cu-fen em -1,2 V por 1 h, variando-se as concentrações de fenantrolina entre 0,5, 1,0 e 5,0 mmol L⁻¹.

Conc. Fen (mmol L ⁻¹)	Eficiência faradaica / %					Total
	H ₂	CO	HCOO ⁻	CH ₄	C ₂ H ₄	
0,5	34,3	2,6	10,6	1,9	34,7	84,0
1,0	39,2	2,2	11,9	2,9	29,2	85,4
5,0	63,7	1,4	6,1	5,3	13,0	89,4

Fonte: Autoria própria.

Figura 16. Eficiências faradaicas para hidrogênio (vermelho) e eteno (verde) em potencial de -1,2 V. Comparação entre as diferentes concentrações de fenantrolina.

Fonte: Autoria própria.

Observando-se as correntes faradaicas para Cu e Cu-fen (Figura 17), é nítido que a presença da molécula orgânica gera uma resistência, possivelmente de transporte de massa à superfície, resultando em menores valores de corrente. Os resultados da cronoamperometria apresentados na Figura 17a mostram que para Cu, a densidade de corrente decresce progressivamente nos primeiros minutos de polarização, até a sua estabilização, em um valor ligeiramente inferior ao inicial. Possivelmente, parte desta corrente é destinada para redução das espécies oxidadas na superfície. Já para Cu-fen, nota-se que a densidade de corrente é menor, devido à resistência já discutida, mas que se mantém numa crescente constante durante todo o experimento, indicando uma maior estabilidade da superfície, e, possivelmente, a redução ou adsorção de alguma espécie, que não limita a transferência eletrônica no decorrer da polarização.

Figura 17. Correntes faradaicas obtidas em cronoamperometrias por 1 h em -1,2 V. Comparação entre Cu (linha preta) e Cu-fen 1 mM (linha vermelha) (a). Comparação entre Cu-fen: 0,5 mmol L⁻¹ (verde), 1,0 mmol L⁻¹ (vermelho) e 5,0 mmol L⁻¹ (azul) (b).

Fonte: Autoria própria.

Entre as diferentes concentrações da amina (Figura 17b), é possível observar que este efeito é menos significativo quando a concentração de fenantrolina é de 0,5 mmol L⁻¹. Efeito oposto é observado nas concentrações mais elevadas da molécula no eletrólito. Em 5,0 mmol L⁻¹, especificamente, há um aumento da corrente nos minutos iniciais, que se estabiliza numa ligeira tendência decrescente para valores menos negativos. Numa maior concentração de fenantrolina, é possível que haja um excesso da molécula livre não complexada, que pode estar limitando o transporte de massa ou bloqueando parcialmente os sítios ativos. Baseando-se em

trabalhos da literatura [98,115], os complexos de cobre-fenantrolina são mais fracamente adsorvidos na presença de um excesso de fenantrolina livre, possivelmente devido à uma disputa de sítios ativos, o que acaba gerando um menor densidade de corrente. Dessa forma, em um eletrólito que consiste majoritariamente de H_2O , a REH é favorecida cineticamente em relação à RECO_2 .

Por último, para uma melhor visualização, comparou-se a melhor condição encontrada (Cu-fen $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$), com a condição de referência (Cu), ambos em $-1,2 \text{ V}$ (Figura 18). O aumento de eficiência faradaica obtido para eteno foi quase seis vezes superior à Cu, atingindo $\sim 35\%$, enquanto que hidrogênio teve uma queda, para quase metade do valor de referência ($\sim 34\%$). Houve diminuição das eficiências para todos os produtos C_1 , com metano e monóxido de carbono chegando à uma quase supressão, com valores menores que 3% .

Figura 18. Eficiências faradaicas para Cu (esquerda) e Cu-fen $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (direita). A partir de eletrólises de 1h em $-1,2 \text{ V}$.

Fonte: Autoria própria.

Com os resultados obtidos a partir do monitoramento e quantificação dos produtos da RECO_2 , pode-se concluir parcialmente que a fenantrolina influencia diretamente na seletividade de produtos C_2 como eteno, e suprime produtos C_1 . Entretanto, estes efeitos só foram observados quando o sistema é mantido previamente em circuito aberto. É possível que

o mecanismo atuante seja um efeito Tandem, envolvendo complexos cobre-fenantrolina e a superfície de cobre (Figura 19). Observou-se também que uma maior concentração de fenantrolina resultou em um aumento de hidrogênio e diminuição para eteno, possivelmente porque um excesso da molécula orgânica pode resultar em fenantrolina livre não complexada, que dificulta o transporte de massa ou bloqueia parcialmente os sítios ativos, favorecendo a REH. Uma investigação dos possíveis sítios ativos pode auxiliar na averiguação de tais hipóteses. Dessa maneira, realizaram-se diversas técnicas para a caracterização da superfície, que serão discutidas a seguir.

Figura 19. Esquema representativo de efeito Tandem a partir de complexos Cu-fen e superfície de cobre.

Fonte: Autoria própria.

4.3 Caracterização da superfície

Após medidas eletroquímicas e de análise dos produtos da RECO_2 , foram realizadas técnicas de caracterização da superfície, para que pudessem auxiliar no desenvolvimento da discussão e entendimento dos processos químicos e eletroquímicos que ocorrem na interface. Entretanto, deve-se ressaltar que as medidas foram todas realizadas *ex-situ*, e devem ser considerados diversos fatores que podem alterar o material entre a preparação e a medida em si. Mesmo que o eletrodo tenha sido eletropolido previamente à cada reação, para a preparação da superfície, assim como descrito na seção 3.1, não se excluiu a possibilidade de reações adversas, como oxidação através de reação com o ar, interação com a H_2O durante a lavagem, e outras interações indesejáveis, que são dificilmente controláveis. Mesmo assim, tomou-se todo o cuidado com o material, a fim de minimizar tais processos.

4.3.1 Estudo da composição e morfologia

Amostras submetidas apenas ao potencial de circuito aberto foram analisadas, primeiramente, por microscopia eletrônica de varredura, na presença e ausência de fenantrolina, Cu/PCA e Cu-fen/PCA, respectivamente (Figura 20). Informações mais detalhadas sobre os processos de preparação estão descritos na seção 3.3.3. Em Cu/PCA (Figura 20a,b) é possível observar algumas regiões escuras circulares, com algumas ranhuras no interior que se assemelham à fendas, possivelmente representando sítios com defeitos que estão sob corrosão [101]. No centro de uma das regiões, à esquerda (Figura 20a), há um buraco que se formou possivelmente devido a uma corrosão por pites. Além disso, há várias pequenas deformações que podem representar os mesmos processos citados, porém, em menor escala [95].

Figura 20. Micrografias obtidas por MEV de Cu/PCA: (a) e (b), Cu-fen/PCA: (c) e (d). Com magnificações de 1.000x (cima) e 10.000x (baixo).

Fonte: Autoria própria.

Nota-se em Cu-fen/PCA (Figura 20c,d) uma superfície totalmente diferente da situação anterior, não há ranhuras nem buracos profundos, ao invés disso, estruturas semelhantes a crateras podem ser observadas. Essas estruturas lembram processos de escamações, possuindo

regiões mais escuras em suas proximidades ou no centro, que podem representar óxidos de cobre. Baseando-se nisso, é possível assumir que a fenantrolina esteja complexando com as espécies de cobre que vão se oxidando em PCA. Uma discussão semelhante foi realizada na seção 4.1, através da obtenção de voltamogramas que se assemelharam aos obtidos por outros autores, para a remoção das espécies da superfície (Figura 6). Neste caso, na presença da molécula orgânica, é possível que o processo corrosivo seja mais uniforme, pois, embora pareça ter uma área relativamente maior, não se assemelha aos buracos observados em Cu/PCA.

Figura 21. Micrografias obtidas por MEV de Cu/RECO₂ (a)-(c), Cu-fen/RECO₂ (d)-(f). Com magnificações de 1.000x (cima), 3.000x (centro) e 10.000x (baixo)

Fonte: Autoria própria.

Outras amostras também foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura, como Cu/RECO₂ e Cu-fen/RECO₂, que passaram pelos mesmos processos que as amostras da Figura 20, porém, submetidas posteriormente à 1 h de polarização nas condições de RECO₂. Para Cu/RECO₂ (Figura 21a-c) observa-se uma superfície com defeitos, possivelmente devido à

eletrorredução da camada passivadora formada em PCA, discutida na seção 4.1. Diversos trabalhos na literatura reportam a formação de superfícies com defeitos após a redução de óxidos [46,116–118]. Além disso, nota-se algumas estruturas esferoidais nanométricas, semelhantes às estruturas a partir da redução de $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ [119]. Em uma análise da amostra Cu-fen/RECO₂ (Figura 21d-f) nota-se, primeiramente, diversas estruturas espalhadas sobre a superfície que se assemelham a cristais. É possível observar também algumas microplacas que se estendem pela superfície, com diversas espessuras e comprimentos. Algumas estruturas estão dispostas, em menor quantidade, sobre as microplacas, e também ao redor delas, sendo possivelmente as mesmas que compõem os cristais.

Realizaram-se também medidas de EDS em dois pontos específicos da superfície, sobre as microplacas (a) e no cristal (b) (APÊNDICE J), os resultados estão dispostos pela porcentagem atômica na Tabela 6. O cristal demonstrou ter composição majoritária de carbono, enquanto as microplacas também possuem uma quantidade razoável deste elemento, porém, em sua maior parte, compostas por cobre. Considerando as espécies presentes inicialmente no sistema, possivelmente os carbonos sejam provenientes da fenantrolina. A molécula de fenantrolina possui 12 carbonos, e, quando complexadas com cobre, resulta em uma proporção 12:1 ou 24:1 (átomos de carbono : átomo de cobre). Dessa forma, é possível que os cristais representem os complexos $[\text{Cu}(\text{fen})]^{2+/+}$ e $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^{2+/+}$, enquanto que as microplacas, possuindo carbono, podem representar poucas moléculas de fenantrolina adsorvida na superfície de cobre, ou até uma monocamada, só que, devido à alta energia que se aplica com esta técnica, é possível que uma fina camada seja pouco detectável, evidenciando maior sinal da matriz (Cu) [120]. Além disso, 21% do total da porcentagem atômica do cristal é composta por oxigênio, o que pode indicar a presença de óxidos de cobre ou contraíons do complexo, como espécies OH^- . Já a presença de potássio deve-se possivelmente a resquícios do eletrólito, que se mantiveram mesmo com a lavagem cuidadosa com água em abundância.

Tabela 6. Análise composicional obtida por EDS na microplaca (a) e no cristal (b).

Elemento	% atômica	
	(a)	(b)
C	31,85	66,83
O	7,10	21,04
K	3,96	3,89
Cu	57,09	8,23
Total	100	99,99

Fonte: Autoria própria.

Complementando estas especulações iniciais, realizaram-se medidas de MALDI-TOF, obtendo-se, a partir de relações massa/carga, maiores informações sobre a superfície eletrocatalítica. A técnica possui uma ionização suave, fazendo com que, dessa forma, haja pouca fragmentação das espécies presentes, facilitando a identificação dos compostos [121]. Como os experimentos foram realizados no modo positivo, observou-se compostos com cargas positivas. Para as moléculas que não possuem carga, elas são ionizadas a partir da interação laser/matriz/amostra, podendo formar adutos com prótons ou cátions maiores [122]. Os espectros foram obtidos para a amostra Cu-fen/RECO₂, a partir da extração com DMSO da superfície, após eletrólise de 1 h na presença de fenantrolina. Para fins de comparação, prepararam-se e analisaram-se amostras de fenantrolina e complexos Cu-fen, também em DMSO. (Figura 22). Os procedimentos de preparação foram detalhados na seção 3.3.5.

Figura 22. Espectros de massas obtidos por MALDI-TOF. Fen-H⁺ (a), [Cu(fen)₂]⁺ (b) e [Cu(fen)₂]²⁺ (c).

Fonte: Autoria própria.

Para a amostra de fenantrolina (Figura 22a), nota-se no espectro $m/z \sim 181$, referente à molécula orgânica protonada, além de seus padrões isotópicos. No espectro referente ao

complexo, estão presentes as massas 243 (Figura 22b) e 432 (Figura 22c), que foram atribuídas aos complexos $[\text{Cu}(\text{fen})]^+$ e $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^+$, respectivamente. Além disso, nesta mesma amostra, obteve-se também a massa 181 (APÊNDICE L), evidenciando que, por mais que a preparação tenha sido realizada adicionando-se Cu^{2+} e fen, na proporção 1:2, parte das aminas não complexaram com o cobre iônico. Entretanto, não se descartou a hipótese da quebra da ligação Cu-N, mesmo que a ionização pela técnica de MALDI seja considerada suave. Pode-se observar também que não houve a detecção da massa $\sim 211,5$, que refere-se ao complexo $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^{2+}$, considerando que esta deveria ser a espécie majoritária, a partir do procedimento de preparação realizado, porém, isto será discutido mais adiante nesta mesma seção. O espectro de MALDI-TOF obtido da amostra extraída do eletrodo Cu-fen/ RECO_2 indicaram a presença das mesmas espécies identificadas nos experimentos anteriores, isto é, fenantrolina livre e complexos 1:1 e 2:1, e também, dímeros e trímeros, com $m/z \sim 359$ (Figura 23a) e 539 (Figura 23b), respectivamente. Estas espécies já foram reportadas na literatura a partir da formação de um radical, pela acepção de um próton e um elétron pela molécula de fenantrolina [102] e já tiveram sua síntese orgânica descrita [123]. Este processo já foi ilustrado na Figura 9 e identificado pelas voltametrias das Figura 8 e Figura 10, ambos discutidas na seção 4.1. Observou-se também $m/z \sim 182$ que pode representar a espécie 1,4-DHFen, entretanto, essa massa é também referente à um isótopo de fen, e devido à baixa intensidade, é possível que seja relacionada a esta última. Os espectros completos encontram-se na seção de apêndices (APÊNDICE K, L, M) assim como todas as atribuições realizadas (APÊNDICE N).

Figura 23. Espectros de massas obtidos por MALDI-TOF. Dímero (a) e Trímero (b).

Fonte: Autoria própria.

Algumas razões massa/carga não puderam ser identificadas, mesmo com o auxílio do software *ChemCalc*, entre elas $m/z \sim 228$ e $m/z \sim 432$, que aparecem com intensidade considerável no filme extraído de Cu-fen/RECO₂. Estas massas podem representar espécies formadas a partir de fragmentações, adutos, ou até mesmo reações com o ar, após a extração realizada. Por motivos como este que se realizaram análises também de amostras como referência, com a composição minimamente conhecida, como por exemplo fenantrolina e complexo [Cu(fen)₂]²⁺. Algumas razões massa/carga aparecem, por exemplo, em todos os espectros, ou também, como no caso de $m/z \sim 423$, que também aparece com intensidade considerável na amostra preparada para formação do complexo [Cu(fen)₂]²⁺. Além disso, é possível sugerir quais espécies são improváveis de estarem presentes em algumas massas obtidas, que pode ser realizada comparando-se com os padrões isotópicos das espécies conhecidas. Cu e Cl por exemplo, possuem isótopos com diferenças de duas unidades de massa, 62,93/64,93 e 34,97/36,97, respectivamente, isto faz com que, razões massa/carga obtidas para compostos que possuam Cu ou Cl, frequentemente possuem o primeiro e terceiro isótopo mais intensos que os demais, isto pode ser observado nos complexos Cu-fen (Figura 22b,c). Da mesma forma, por comparações, a $m/z \sim 228$ obtida, possui um perfil semelhante ao padrão isotópico da fenantrolina. Entretanto, entende-se que estes exemplos não são suficientes para definição das espécies presentes não identificadas, dessa forma, um futuro trabalho poderá realizar outras técnicas, como ressonância magnética nuclear (RMN), que servirão de auxílio para a identificação dos compostos.

Nota-se que as espécies encontradas possuem carga 1+, mesmo quando o esperado para o complexo preparado, por exemplo, era 2+. Este é um efeito derivado do mecanismo de ionização da técnica de MALDI, sendo um assunto ainda em discussão na literatura, trabalhado sob dois modelos principais [124,125]. Não cabe ao presente trabalho apresentar detalhes dos modelos, em resumo, as espécies que possuem cargas individuais (1+) são mais estáveis, e por isso, são mais favoráveis a serem detectadas. Desta maneira, fica impossível predizer, por exemplo, quais as cargas dos complexos que estão presentes e atuando na superfície, sendo possível que haja uma mistura entre eles, interagindo entre si.

Estas últimas informações, em complemento aos resultados de MEV-EDS apresentados, nos possibilita realizar uma discussão um pouco mais completa a respeito dos dados obtidos neste trabalho. Devido à presença de complexos [Cu(fen)]⁺ e [Cu(fen)₂]⁺, este último com uma maior intensidade relativa, sugere-se fortemente que os cristais observados a partir da microscopia possam ser complexos cobre-fenantrolina, provavelmente com predominância da

composição 1:2. Lee e Anson [98] estudaram a adsorção de complexos $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^{2+}$ em superfície de grafite pirolítico, demonstrando que há a deposição de múltiplas camadas de $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^+$, formadas a partir de oligomerizações, a medida em que a espécie $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^{2+}$ reduz. Mesmo assim, os autores observaram que o filme depositado não demonstrou impedimento para o fluxo de corrente, sugerindo que a transferência eletrônica se processa entre a interação dos centros metálicos Cu (I)-Cu (II) dos complexos, conforme esquematizado na Figura 24.

Figura 24. Mecanismo de adsorção de complexos Cu-fen com interações de transferência eletrônica.

Fonte: Adaptação de Anson e Lee (1984) [98].

No presente caso, devido à elevada formação de OH^- durante a RECO_2 , é possível que hidroxilas estejam atuando como contraíon. O acúmulo de OH^- aumenta drasticamente o pH próximo à superfície e influencia diretamente no favorecimento de dimerizações dos intermediários $^*\text{CO-CO}^*$ [35,46,126]. Essa hipótese seria complementar ao mecanismo de efeito Tandem sugerido na seção 4.2, já que, além do CO fornecido diretamente para reagir na superfície de cobre, o acúmulo de OH^- , a partir de uma estabilização como contraíon dos complexos, poderia gerar um ambiente ainda mais favorável para produtos C_2 , resultando no efeito seletivo já observado. No presente trabalho, o CO_2 estaria participando no sítio de transferência eletrônica Cu (I)-Cu (II), recebendo parte dos elétrons das interações eletrônicas entre os complexos para se adsorver e ser convertido em CO. Entretanto, não se descartou a hipótese de uma possível aglomeração dos complexos, formada *ex-situ*, a partir da lavagem do eletrodo com água.

Já a formação das microplacas observadas, com composição predominante de Cu, pode ser resultado de processos de eletrorredução na superfície. Alguns autores sugerem que a eletrorredução de $[\text{Cu}(\text{fen})_2]^+$ para Cu (0) deve ocorrer apenas em potenciais abaixo de -1,0 V [87,98], entretanto, ambos estudos não observaram a formação de cobre metálico. Outros trabalhos sugerem que a redução, tanto de complexo Cu (I) e Cu (II) para Cu (0), ocorra em potenciais bem menos negativos [127,128]. Um tema um pouco controverso, que pode depender do ambiente químico, influenciando diretamente no possível equilíbrio com a espécie protonada da fenantrolina, ou na estabilização por parte dos contraíons. A partir dos resultados na seção 4.1, não foi possível observar durante as medidas de voltametria, nenhum pico que pudesse ser atribuído à redução de cobre. Mesmo assim, não se desconsiderou a possibilidade de algum processo de redução de espécies de cobre ocorrer durante a polarização na RECO_2 .

Korpi e colaboradores [129] demonstraram que, em pH básico, complexos de cobre-fenantrolina podem ser convertidos em $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, uma espécie metaestável que tende a ser transformada em CuO, mais estável. Dessa forma, pode-se relacionar com as reações de eletrólise da água e redução de CO_2 , que liberam OH^- , assim como discutido anteriormente, onde o pH da superfície tende a ficar próximo de 10 nas condições trabalhadas [16,33]. Além disso, hidróxidos de cobre podem ser convertidos em estruturas tipo placas de CuO em ambiente alcalino, segundo alguns estudos [130]. Considerando os resultados de análise elementar obtidos por EDS, há pouco oxigênio nas microplacas, em relação à quantidade de cobre. Neste caso, estas placas de CuO podem ter sido reduzidas para cobre metálico durante as polarizações na RECO_2 . Enquanto a presença de uma quantidade razoável de carbono, pode indicar que há fenantrolina adsorvida nesta superfície, mesmo que, em menor quantidade. Entretanto, não foi possível atribuir nenhum motivo específico para estas estruturas demonstrarem tais organizações, assim como observado na Figura 21d-f. O processo de eletropolimento inicial tende a deixar a superfície como terraços planos (*flat terraces*), porém, ainda é possível a existência de algumas irregularidades (como *steps*), que podem ter influenciado em tais processos [94,131,132].

A superfície de cobre, proveniente da eletrorredução de óxidos de cobre, é reportada na literatura como sendo ativa para a formação de produtos C_2 , onde, normalmente, há a formação de nanoestruturas, de forma com que se atribuem a seletividade à diversos fatores, como a alta área ativa, superfície com átomos com números de coordenação diferentes, formação de defeitos, como contornos de grão, ou a exposição de algum plano cristalino mais reativo [133–137]. No presente caso, as microplacas estão presentes em escalas bem maiores, e, acredita-se

que não sejam o motivo da seletividade observada. Esta discussão pode ser complementada com a presença dos cristais ao redor das microplacas (Figura 21f), sugerindo que possam estar agindo também como precursoras para a formação das microplacas.

Os dímeros e trímeros observados (Figura 23) podem ter sido formados também em conjunto com estas reações, a partir de moléculas de fenantrolina livre na superfície. De acordo com o mecanismo descrito na Figura 9, a partir da acepção de prótons e elétrons, a fenantrolina adsorvida possui a via de hidrogenação ou a via de dimerização entre os radicais. Os experimentos de voltametria (Figura 8 e Figura 10) demonstraram picos de corrente catódica atribuídos à redução da molécula orgânica, porém os resultados de MALDI-TOF não demonstraram a presença da espécie di-hidrogenada 1,4-DHFen, indicando que a via favorecida no sistema em estudo foi o acoplamento de radicais (dimerização). Estruturas semelhantes foram abordadas por Agapie e colaboradores [89], onde, utilizando-se um derivado do íon fenantrolínio, demonstraram a formação de um dímero que atua como uma proteção da superfície, aumentando a seletividade para eteno. No ano seguinte, em 2020, em conjunto com outros autores, sugeriu-se que o filme formado, na verdade, também favorece a formação de produtos C₂ através da estabilização de um intermediário *CO específico, que diminui a barreira de ativação para o acoplamento C-C [88]. No presente trabalho, essas estruturas foram identificadas com baixas intensidades relativas, sendo possível que tenham se formado em pequenas concentrações. Dessa forma, é possível que também estejam atuando em conjunto com os outros mecanismos sugeridos, entretanto, não devem ser protagonistas da reação.

Considerando a presença de moléculas orgânicas e complexos, a interação com fótons de menor energia, como por exemplo UV/Vis/IV (Ultravioleta/Visível/Infravermelho), também podem auxiliar na discussão do trabalho. Sendo assim, técnicas de espectroscopia foram realizadas, e serão apresentadas a seguir.

4.3.2 *Análise espectroscópica*

Com as técnicas espectroscópicas utilizadas, pôde-se analisar uma ampla gama de números de onda (100-3.600 cm⁻¹), sendo possível, portanto, obter informações valiosas sobre o sistema em estudo, que auxiliaram na discussão do presente trabalho. Para evitar interpretações errôneas, os dados sem tratamento da linha de base estão dispostos nos apêndices (APÊNDICE O, P, Q, R).

Num primeiro momento, medidas de infravermelho foram realizadas a partir da técnica de FTIR-ATR. As amostras analisadas, e o respectivo procedimento, estão descritos detalhadamente na seção 3.3.1. Na Figura 25, pode-se observar as três amostras estudadas nesta técnica. Cu/PCA foi utilizada como branco, sendo assim, subtraiu-se a linha de base das outras amostras a partir dela. Cu-fen/PCA não demonstrou nenhum sinal diferente, porém quando submetida à eletrólise na presença de fenantrolina (Cu-fen/RECO₂), esta última demonstrou alguns sinais característicos. A região de mais baixa energia, em 703 cm⁻¹ e 831 cm⁻¹, pode ser atribuída aos deslocamentos de hidrogênio fora do plano e no centro do anel. A absorção em 1.006 cm⁻¹ representa as dobras da ligação C-H dentro do plano do anel aromático. Já na região de 1.370-1.660 cm⁻¹, são frequências vibracionais características de compostos aromáticos, sendo atribuídas, normalmente, aos estiramentos C=C e C=N [138,139]. Pode-se concluir, portanto, que possivelmente há fenantrolina adsorvida ao final da eletrólise.

Figura 25. Comparação entre os espectros obtidos para Cu/PCA (preto), Cu-fen/PCA (azul) e Cu-fen/RECO₂ (vermelho), a partir da técnica de FTIR-ATR.

Fonte: Autoria própria.

Também foram realizadas medidas com pó de fenantrolina (1,10-fenantrolina.mono-hidratada) e o espectro obtido foi coerente com os descritos na literatura [140]. Quando comparada à Cu-fen/RECO₂ (Figura 26), observou-se que, neste último, as absorções se demonstraram com menor intensidade e com regiões bem menos definidas, o que dificultou para descrever possíveis deslocamentos ou ausência de sinais de absorção. Mesmo assim, algumas regiões não puderam ser observadas na amostra, como por exemplo em ~3.400 cm⁻¹,

que pode ser atribuída aos sinais da água (devido a fenantrolina ser mono-hidratada). Também na região de $2.980\text{--}3.052\text{ cm}^{-1}$, atribuídos aos estiramentos C-H do anel aromático e na região de 1.500 cm^{-1} , representando possivelmente a vibração do anel carbocíclico, que aparece apenas como um sinal de baixa intensidade. Estas diferenças, podem representar uma alteração na estrutura da fenantrolina após a eletrólise, enquanto que deslocamentos para maiores números de onda, podem ser associados à coordenação com o cobre [138]. Porém, é preciso ressaltar que a própria comparação é um pouco limitada, pois, as bandas com pouca definição para Cu-fen/RECO₂, que é composta por uma folha de Cu, indicam que a sensibilidade para esta amostra é bem diferente do que para o pó da fenantrolina, isto porque há diferenças na profundidade de penetração da amostra.

Figura 26. Comparação dos espectros obtidos para Cu-fen/RECO₂ (acima) e fenantrolina (abaixo), a partir da técnica de FTIR-ATR.

Fonte: Autoria própria.

Complementando a discussão espectroscópica, foram realizadas medidas de Raman na região de 100 cm^{-1} a 1.600 cm^{-1} , para amostras preparadas pelos mesmos procedimentos das análises de infravermelho. Obteve-se, primeiramente, micrografias da folha de Cu, submetidas apenas ao processo de eletropolimento (APÊNDICE S), com aparência e morfologia condizentes com a literatura [94,131,141]. Também a partir da microscopia, foram observadas as microplacas discutidas na seção 4.3. Dessa forma, obteve-se o espectro Raman de dois pontos da amostra: na fronteira das estruturas (a) e no substrato (b), apresentados na Figura 27. Nota-se que, em relação aos dois pontos, espectros totalmente diferentes foram obtidos, indicando

que possuem composições diferentes. Em (b), apenas bandas referentes à óxidos de cobre foram observadas, em 149 cm^{-1} , 538 cm^{-1} e $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ [136,142]. Estes óxidos podem ter sido formados via reação com o ar no intervalo de tempo entre a preparação da amostra e a medida. Em (a), um espectro mais complexo foi obtido, e, para auxiliar na análise, realizou-se medidas de Raman para o pó de fenantrolina, comparando-os (Figura 28).

Figura 27. Espectros Raman para 2 pontos da amostra Cu-fen/RECO₂. Na fronteira das microplacas (a) e no substrato (b).

Fonte: Autoria própria.

Figura 28. Comparação entre os espectros obtidos para Cu-fen/RECO₂ (acima) e fenantrolina (abaixo), a partir da técnica de RAMAN.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros Raman obtidos na Figura 28, são condizentes aos reportados na literatura [140,143]. A banda em 283 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação Cu-N [138], além disso, diversas bandas da fenantrolina são observadas em Cu-fen/RECO₂, porém, com alguns deslocamentos, como por exemplo, de 711 cm^{-1} para 723 cm^{-1} , correspondente à deformação do anel, que é bastante sensível para interação com metais de transição como o cobre [144]. Estes deslocamentos indicam uma interação da fenantrolina com o cobre, através dos pares de elétrons isolados do nitrogênio [104,144]. Ainda de acordo com a literatura, as posições das bandas são semelhantes ao complexo de cobre (I)-fenantrolina, sugerindo-se que ocorra uma espécie de complexação 1:1 na superfície. Bukowska e Zawada [104] indicaram uma boa estabilidade da superfície frente à potenciais negativos em pH = 7, sugerindo também que, nesta condição, a molécula de fenantrolina se posiciona levemente inclinada em vez de perpendicular à superfície. Além disso, é possível observar influência das mesmas bandas referentes aos óxidos. Estes resultados sugerem que, com a identificação de complexos Cu-fen na fronteira das microplacas, é possível que, de fato, os complexos possam estar atuando como precursores destas estruturas. A observação de bandas de óxidos de cobre, podem indicar, assim como já comentado, a reação com o ar, após a preparação da amostra. Porém, é possível também que sejam intermediários CuO ainda não reduzidos. Da mesma maneira, complexos 1:1 também foram identificados por MALDI-TOF com intensidade relativa baixa, sendo possível que sejam intermediários do mesmo processo.

Assim como realizado para a região de infravermelho, a análise de amostras Cu/PCA e Cu-fen/PCA indicaram o mesmo resultado (Figura 29). As micrografias na seção de apêndices (APÊNDICE T) indicam a região tomada como estudo. Quando submetidas apenas ao potencial de circuito aberto, na presença ou não de fenantrolina, apenas sinais de óxidos de cobre foram identificados. As bandas referentes à fenantrolina, com os deslocamentos já discutidos, foram observadas apenas em Cu-fen/RECO₂, indicando a presença da molécula orgânica após as polarizações, assim como obtido por infravermelho. Deve-se levar em consideração que os complexos com fenantrolina possuem um valor de absorbância máxima na região de 600-700 nm [129], dessa forma, considerando que foi utilizado um laser incidente de 630 nm, é possível que os espectros obtidos possam ter sido observados com influência de uma ressonância molecular e de superfície. Bukowska e Zawada [104] também levaram em conta este efeito, chegando aos mesmos resultados com o uso de um laser de 488 nm, variando-se apenas a intensidade das bandas. Um estudo espectroscópico mais completo a respeito da fenantrolina e

da interação com cobre, podem ser encontradas nos trabalhos já citados [104,138–140,143,144].

Figura 29. Comparação entre os espectros obtidos para Cu/PCA (preto), Cu-fen/PCA (azul) e Cu-fen/RECO₂ (vermelho), a partir da técnica de RAMAN.

Fonte: Autoria própria.

Em resumo, os resultados obtidos neste trabalho, demonstraram que a adição de fenantrolina ao eletrólito promove uma funcionalização *in situ* por complexação, gerando um aumento significativo da seletividade para C₂H₄ (C₂), enquanto suprime os outros produtos gasosos da RECO₂ como CO e CH₄ (C₁), diminuindo também as eficiências faradaicas de HCOO⁻ e H₂. Variações na concentração de fenantrolina demonstraram que a melhor condição encontrada foi de 0,5 mmol L⁻¹, possivelmente porque um excesso da molécula livre, obtido em maiores concentrações, pode estar limitando o transporte de massa ou bloqueando os sítios ativos, favorecendo a REH. Esta seletividade não é observada caso não haja a complexação da fenantrolina com espécies oxidadas de cobre na superfície, que ocorre em potencial de circuito aberto. Uma análise da superfície, através das técnicas de espectroscopia, MEV-EDS e MALDI-TOF, indicou que há fenantrolina adsorvida ao final da eletrólise, majoritariamente na forma de complexos [Cu(fen)₂]^{2+/+}. Baseando-se nos resultados obtidos e trabalhos da literatura, sugere-se que o mecanismo operante envolva um efeito Tandem, onde os complexos Cu-fen são adsorvidos na superfície, interagindo eletronicamente entre si, a partir dos centros metálicos Cu (I)-Cu (II), por onde também a molécula de CO₂ é convertida em CO. Isto faz com que haja um aumento da concentração de *CO adsorvido no eletrodo que, em um segundo passo, sofre

eletrorredução na superfície de cobre metálico, levando, preferencialmente, à formação de C_2H_4 . Além disso, um possível acúmulo de OH^- (elevação do pH local) como contraíon dos complexos, favorece a formação de produtos C_2 , complementando o aumento da seletividade observada.

Toda a discussão foi tomada a partir dos resultados obtidos, em conjunto com os trabalhos encontrados na literatura, e, até onde se tem conhecimento, não há nenhum trabalho já publicado que reporte as mesmas configurações do sistema de estudo, em condições de $RECO_2$. Dessa forma, todas as proposições e hipóteses sugeridas foram embasadas nos estudos encontrados e outras possibilidades também foram levantadas. Trabalhos futuros devem ser executados para averiguar mais profundamente tais hipóteses, através das variáveis encontradas, como o tempo de permanência em PCA, menores concentrações de fenantrolina, variações no pH, além da realização de técnicas *in situ* como espectroscopias e absorção de raios x.

5 CONCLUSÃO

A adição de fenantrolina no eletrólito gerou um nítido aumento na seletividade para C_2H_4 , através de uma funcionalização *in situ* em eletrodos de cobre. Na melhor condição encontrada, em -1,2 V (vs. ERH) com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de fenantrolina, houve um aumento de quase seis vezes em relação à mesma condição, mas na ausência da amina. Observou-se também uma diminuição considerável de H_2 , com decréscimo de produtos C_1 , suprimindo CH_4 e CO ($\leq 3\%$). Resultados de DEMS mostraram que o efeito seletivo só é obtido quando o sistema é mantido previamente em circuito aberto antes da eletrólise, sugerindo que a formação de complexos Cu-fen ocorra nesta condição, através da oxidação de cobre na superfície e consequente complexação com a fenantrolina. Através das caracterizações da superfície, foram observados complexos Cu-fen ao final da eletrólise, que se depositam na forma de cristais durante a $RECO_2$. Enquanto que a formação de microplacas, também observadas por microscopia, podem ser resultados de reações paralelas devido ao alto pH superficial. Sugere-se que um possível efeito Tandem esteja atuando para a seletividade observada, através da produção de CO a partir de complexos Cu-fen adsorvidos, seguido da eletrorredução de CO para C_2H_4 na superfície de cobre. Estes complexos são depositados na superfície interagindo por transferência de elétrons entre os centros metálicos Cu (I)-Cu (II), no qual também se adsorve e se transforma a molécula de CO_2 em CO . Um possível acúmulo de OH^- como contraíon dos complexos, pode estar favorecendo o acoplamento entre intermediários $*CO$ na superfície de cobre, auxiliando ainda mais na seletividade para produtos C_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FOURIER, J. B. J. Mémoire sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires. **Memoires de l'Academie Royale des Sciences de l'Institute de France**, Paris, v. 7, p. 570–604, 1827.
- 2 TYNDALL, J. The bakerian lecture: on the absorption and radiation of heat by gases and vapours, and on the physical connexion of radiation, absorption and conduction. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, Londres, v. 151, p. 1–36, 1861.
- 3 ARRHENIUS, S. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. **Philosophical Magazine and Journal of Science**, Londres, v. 41, n. 4, p. 237–276, 1896.
- 4 ANDERSON, T. R.; HAWKINS, E.; JONES, P. D. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of arrhenius and callendar to today's earth system models. **Endeavour**, Londres, v. 40, n. 3, p. 178–187, 2016.
- 5 SAWYER, J. S. Man-made carbon dioxide and the " greenhouse " effect. **Nature**, Londres, v. 239, p. 23–26, 1972.
- 6 BOLIN, B.; BISCHOF, W. Variations of the carbon dioxide content of the atmosphere in the northern hemisphere. **Tellus**, Hoboken, v. 22, n. 4, p. 431–442, 1970.
- 7 National Aeronautics and Space Administration (NASA). **Global Climate Change**. Disponível em: <https://climate.nasa.gov>. Acesso em: 8 abr. 2020.
- 8 VOLK, T. **CO₂ rising**: the world's environmental challenge. 1. ed. Londres: The MIT Press, 2008.
- 9 QUÉRÉ, C. L.; JACKSON, R. B.; JONES, M. W.; SMITH, A. J. P.; ABERNETHY, S.; ANDREW, R. M.; DE-GOL, A. J.; WILLIS, D. R.; SHAN, Y.; CANADELL, J. G.; FRIEDLINGSTEIN, P.; CREUTZIG, F.; PETERS, G. P. Temporary reduction in daily global CO₂ emissions during the COVID-19 forced confinement. **Nature Climate Change**, Londres, v. 10, n. 7, p. 647–653, 2020.
- 10 TURNER, A. J.; KIM, J.; FITZMAURICE, H.; NEWMAN, C.; WORTHINGTON, K.; CHAN, K.; WOOLDRIDGE, P. J.; KÖEHLER, P.; FRANKENBERG, C.; COHEN, R. C. Observed Impacts of COVID-19 on Urban CO₂ Emissions. **Geophysical Research Letters**, Hoboken, v. 47, n. 22, p. 1–6, 2020.

- 11 LIU, Z.; LIU, Z.; CIAIS, P.; DENG, Z.; LEI, R.; DAVIS, S. J.; FENG, S.; ZHENG, B.; CUI, D.; DOU, X.; ZHU, B.; GUO, R.; KE, P.; SUN, T.; LU, C.; HE, P.; WANG, Y.; LEI, Y.; ZHOU, H.; CAI, Z.; WU, Y.; GUO, R.; HAN, T.; XUE, J.; BOUCHER, O.; BOUCHER, E.; CHEVALIER, F.; TANAKA, K.; WEI, Y.; ZHONG, H.; KANG, C.; ZHANG, N.; CHEN, B.; XI, F.; LIU, M.; BRÉON, F. M.; LU, Y.; ZHANG, Q.; GUAN, D.; GONG, P.; KAMMEN, D. M.; HE, K.; SCHELLNHUBER, H. J. Near-real-time monitoring of global CO₂ emissions reveals the effects of the COVID-19 pandemic. **Nature Communications**, Londres, v. 11, n. 1, p. 1–12, 2020.
- 12 MIKKELSEN, M.; JØRGENSEN, M.; KREBS, F. C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy and Environmental Science**, Cambridge v. 3, p. 43–81, 2010.
- 13 ATKINS, P. W.; JONES, L. L. **Princípios de Química**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed Bookman, 2012. 922p.
- 14 ZHANG, L.; ZHAO, Z.-J. J.; GONG, J. Nanostructured materials for heterogeneous electrocatalytic CO₂ reduction and their related reaction mechanisms. **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 56, n. 1, p. 11326–11353, 2017.
- 15 LI, K.; PENG, B.; PENG, T. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels. **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 11, p. 7485–7527, 2016.
- 16 HORI, Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. In: VAYENAS, C. G.; WHITE, R. E.; GAMBOA-ALDECO, M. E. (eds.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Springer US, 2008. v. 42, p. 89–189.
- 17 D'ALESSANDRO, D. M. D.; SMIT, B.; LONG, J. R. Carbon dioxide capture : prospects for new materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 49, n. 35, p. 6058–6082, 2010.
- 18 RAHMAN, F. A.; AZIZ, M. M. A.; SAIDUR, R.; BAKAR, W. A. W. A.; HAININ, M. R.; PUTAJAYA, R.; HASSAN, N. A. Pollution to solution: capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. **Renewable and Sustainable Energy Review**, Oxford, v. 71, n. 11, p. 112–126, 2017.
- 19 OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. **Journal of Organic Chemistry**, Washington, v. 74, n. 2, p. 487–498, 2009.
- 20 SAKAKURA, T.; CHOI, J. C.; YASUDA, H. Transformation of carbon dioxide. **Chemical Reviews**, Washington, v. 107, n. 6, p. 2365–2387, 2007.
- 21 GUAN, J.; BERLINGER, S. A.; LI, X.; CHAO, Z.; SOUSA E SILVA, V.; BANTA, S.; WEST, A. C. Development of reactor configurations for an electrofuels platform utilizing genetically modified iron oxidizing bacteria for the reduction of CO₂ to biochemicals. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 245, p. 21–27, 2017.

- 22 LE, Q. A. T.; KIM, H. G.; KIM, Y. H. Electrochemical synthesis of formic acid from CO₂ catalyzed by *Shewanella oneidensis* MR-1 whole-cell biocatalyst. **Enzyme and Microbial Technology**, Philadelphia, v. 116, p. 1–5, 2018.
- 23 SANDRINI, G.; MATTHIJS, H. C. P.; VERSPAGEN, J. M. H.; MUYZER, G.; HUISMAN, J. Genetic diversity of inorganic carbon uptake systems causes variation in CO₂ response of the cyanobacterium *Microcystis*. **ISME Journal**, Londres, v. 8, n. 3, p. 589–600, 2014.
- 24 SOUZA, J. C. P.; SILVA, W. O.; LIMA, F. H. B.; CRESPILO, F. N. Enzyme activity evaluation by differential electrochemical mass spectrometry. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 53, n. 60, p. 8400–8402, 2017.
- 25 HAWHECKER, J.; LEHN, J. -M; ZIESSEL, R. Photochemical and electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon monoxide mediated by (2,2'-bipyridine)tricarbonylchlororhenium (I) and related complexes as homogeneous catalysts. **Helvetica Chimica Acta**, Weinheim, v. 69, n. 8, p. 1990–2012, 1986.
- 26 JEYALAKSHMI, V.; RAJALAKSHMI, K.; MAHALAKSHMY, R.; KRISHNAMURTHY, K. R.; VISWANATHAN, B. Application of photo catalysis for mitigation of carbon dioxide. **Research on Chemical Intermediates**, Dordrecht, v. 39, n. 6, p. 2565–2602, 2013.
- 27 CAMARILLO, R.; TOSTÓN, S.; MARTÍNEZ, F.; JIMÉNEZ, C.; RINCÓN, J. Improving the photo-reduction of CO₂ to fuels with catalysts synthesized under high pressure: Cu/TiO₂. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 93, n. 5, p. 1237–1248, 2018.
- 28 DUBOIS, D. L. Electrochemical reactions of carbon dioxide. *In*: **ENCYCLOPEDIA of electrochemistry**, Weinheim: Wiley-VCH, 2006. v. 6, p. 202–225.
- 29 RASCHER, U.; NEDBAL, L. Dynamics of photosynthesis in fluctuating light. **Current Opinion in Plant Biology**, Oxford, v. 9, n. 6, p. 671–678, 2006.
- 30 AGARWAL, A. S.; ZHAI, Y.; HILL D.; SRIDHAR, N. The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: engineering and economic feasibility. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 4, n. 9, p. 1301–1310, 2011.
- 31 HORI, Y.; MURATA, A.; TAKAHASHI, R.; SUZUKI, S. Enhanced formation of ethylene and alcohols at ambient temperature and pressure in electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, Cambridge, n. 1, p. 17–19, 1988.
- 32 DEWULF, D. W.; BARD, A. J. The electrochemical reduction of CO₂ to CH₄ and C₂H₄ at Cu/NAFION electrodes (solid polymer electrolyte structures). **Catalysis Letters** 1, New York, p. 73–80, 1988.
- 33 GATTRELL, M.; GUPTA, N.; CO, A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 594, n. 1, p. 1–19, 2006.

- 34 XIE, H.; WANG, T.; LIANG, J.; LI, Q.; SUN, S. Cu-based nanocatalysts for electrochemical reduction of CO₂. **Nano Today**, Londres, v. 21, p. 41–54, 2018.
- 35 HORI, Y.; MURATA, A.; TAKAHASHI, R. Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, Cambridge, v. 85, n. 8, p. 2309–2326, 1989.
- 36 CHEN, C.; ZHANG, B.; ZHONG, J.; CHENG, Z. Selective electrochemical CO₂ reduction over highly porous gold films. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 5, n. 41, p. 21955–21964, 2017.
- 37 MURATA, A.; HORI, Y. Product selectivity affected by cationic species in electrochemical reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 64, n. 1, p. 123–127, 1991.
- 38 CAMILO, M. R.; SILVA, W. O.; LIMA, F. H. B. Investigation of electrocatalysts for selective reduction of CO₂ to CO: monitoring the reaction products by on line mass spectrometry and gas chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 28, n. 9, p. 1803–1815, 2017.
- 39 HORI, Y.; WAKEBE, H. H. I.; TSUKAMOTO, T.; KOGA, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 11–12, p. 1833–1839, 1994.
- 40 VASSILIEV, Y. B.; BAGOTZKY, V. S.; OSETROVA, N. V.; MIKHAILOVA, A. A. Electroreduction of carbon dioxide. Part III. Adsorption and reduction of CO₂ on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 189, n. 2, p. 311–324, 1985.
- 41 LEITNER, W. Carbon dioxide as a raw material: the synthesis of formic acid and its derivatives from CO₂. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Weinheim, v. 34, n. 20, p. 2207–2221, 1995.
- 42 KIM, J. J.; SUMMERS, D. P.; FRESE, K. W. Reduction of carbon dioxide and carbon monoxide to methane on copper foil electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 245, n. 1–2, p. 223–244, 1988.
- 43 HORI, Y.; MURATA, A.; YOSHINAMI, Y. Adsorption of CO, intermediately formed in electrochemical reduction of CO₂, at a copper electrode. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, Cambridge, v. 87, n. 1, p. 125–128, 1991.
- 44 HORI, Y.; KOGA, O.; YAMAZAKI, H.; MATSUO, T. Infrared spectroscopy of adsorbed CO and intermediate species in electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons on a Cu electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 40, n. 16, p. 2617–2622, 1995.
- 45 MA, M.; DJANASHVILI, K.; SMITH, W. A. Controllable hydrocarbon formation from the electrochemical reduction of CO₂ over Cu nanowire arrays. **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 55, n. 23, p. 6680–6684, 2016.

- 46 KAS, R.; KORTLEVER, R.; YILMAZ, M. T. M.; MUL, G. Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 2, n. 3, p. 354–358, 2015.
- 47 HUANG, Y.; HANDOKO, A. D.; HIRUNSIT, P.; YEO, B. S. Electrochemical reduction of CO₂ using copper single-crystal surfaces: effects of CO* coverage on the selective formation of ethylene. **ACS Catalysis**, Washington, v. 7, n. 3, p. 1749–1756, 2017.
- 48 SCHOUTEN, K. J. P.; QIN, Z.; GALLENT, E. P.; KOPER, M. T. M. Two pathways for the formation of ethylene in CO reduction on single-crystal copper electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 134, n. 24, p. 9864–9867, 2012.
- 49 JAVIER, A.; CHMIELOWIEC, B.; SANABRIA-CHINCHILLA, J.; KIM, Y. G.; BARICUATRO, J. H.; SORIAGA, M. P. A DEMS Study of the reduction of CO₂, CO, and HCHO pre-adsorbed on Cu electrodes: empirical inferences on the CO₂RR mechanism. **Electrocatalysis**, New York, v. 6, n. 2, p. 127–131, 2015.
- 50 HORI, Y.; WAKEBE, H.; TSUKAMOTO, T.; KOGA, O. Adsorption of CO accompanied with simultaneous charge transfer on copper single crystal electrodes related with electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons. **Surface Science**, Amsterdam, v. 335, n. C, p. 258–263, 1995.
- 51 MISTRY, H.; RESKE, R.; STRASSER, P.; CUENYA, B. R. Size-dependent reactivity of gold-copper bimetallic nanoparticles during CO₂ electroreduction. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 288, p. 30–36, 2017.
- 52 HOANG, T. T. H.; MA, S.; GOLD, J. I.; KENIS, P. J. A.; GEWIRTH, A. A. Nanoporous copper films by additive-controlled electrodeposition: CO₂ reduction catalysis. **ACS Catalysis**, Washington, v. 7, n. 5, p. 3313–3321, 2017.
- 53 MA, S.; SADAKEYO, M.; HEIM, M.; LUO, R.; HAASCH, R. T.; GOLD, J. I.; YAMAUCHI, M.; KENIS, P. J. A. Electroreduction of carbon dioxide to hydrocarbons using bimetallic Cu-Pd catalysts with different mixing patterns. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 139, n. 1, p. 47–50, 2017.
- 54 ZHOU, Y.; CHE, F.; LIU, M.; ZOU, C.; LIANG, Z.; LIANG, Z.; DE LUNA, P.; YUAN, H.; LI, J.; WANG, Z.; XIE, H.; LI, H.; CHEN, P.; BLADT, E.; QUINTERO-BERMUDEZ, R.; SHAM, T. K.; BALS, S.; HOFKENS, J.; SINTON, D.; CHEN, G.; SARGENT, E. H. Dopant-induced electron localization drives CO₂ reduction to C₂ hydrocarbons. **Nature Chemistry**, Londres, v. 10, n. 9, p. 974–980, 2018.
- 55 ZHUANG, T. T.; LAING, Z. Q.; SEIFITOKALDANI, A.; LI, Y.; DE LUNA, P.; BURDYN, T.; CHE, F.; MENG, F.; MIN, Y.; QUINTERO-BERMUDEZ, R.; DINH, C. T.; PANG, Y.; ZHONG, M.; ZHANG, B.; LI, J.; CHEN, P. N.; ZHENG, X. L.; LIANG, H.; GE, W. N.; YE, B. J.; SINTON, D.; YU, S. H.; SARGENT, E. H. Steering post-C-C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols. **Nature Catalysis**, Londres, v. 1, n. 6, p. 421–428, 2018.

- 56 DORRANIAN, D.; DEJAM, L. Effect of surface microstructure on the oxidation stability of Cu 3N thin film. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, New York, v. 575, n. 1, p. 49–56, 2013.
- 57 CHANG, T. Y.; LIANG, R. M.; WU, P. W.; CHEN, J. Y.; HSIEH, Y. C. Electrochemical reduction of CO₂ by Cu₂O-catalyzed carbon clothes. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 63, n. 12, p. 1001–1003, 2009.
- 58 KAS, R.; KORTLEVER, R.; MILBRADT, A.; KOPER, M. T. M.; MUL, G.; BALTRUSAITIS, J. Electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O-derived copper nanoparticles: Controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 16, n. 24, p. 12194–12201, 2014.
- 59 LUM, Y.; AGER, J. W. Stability of residual oxides in oxide-derived copper catalysts for electrochemical CO₂ reduction investigated with ¹⁸O labeling. **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 57, n. 2, p. 551–554, 2018.
- 60 GARZA, A. J.; BELL, A. T.; HEAD-GORDON, M. Is Subsurface oxygen necessary for the electrochemical reduction of CO₂ on copper? **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 9, n. 3, p. 601–606, 2018.
- 61 MISTRY, H.; VARELA, A. S.; BONIFACIO, C. S.; ZAGKINOGLU, I.; SINEV, I.; CHOI, Y. W.; KISSLINGER, K.; STACH, E. A.; YANG, J. C.; STRASSER, P.; CUENYA, B. R.; Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. **Nature Communications**, Londres, v. 7, p. 1–9, 2016.
- 62 VELASCO-VÉLEZ, J. J.; JONES, T.; GAO, D.; CARBONIO, E.; ARRIGO, R.; HSU, C. J.; HUANG, Y. C.; DONG, C. L.; CHEN, J. M.; LEE, J. F.; STRASSER, P.; CUENYA, B. R.; SCHLÖGL, R.; KNOP-GERICKE, A.; CHUANG, C. H. The role of the copper oxidation state in the electrocatalytic reduction of CO₂ into valuable hydrocarbons. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, v. 7, n. 1, p. 1485–1492, 2019.
- 63 ENGELBRECHT, A.; UHLIG, C.; STARK, O.; HÄMMERLE, M.; SCHMID, G.; MAGORI, E.; WIESNER-FLEISCHER, K.; FLEISCHER, M.; MOOS, R.; On the electrochemical CO₂ reduction at copper sheet electrodes with enhanced long-term stability by pulsed electrolysis. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 165, n. 15, p. J3059–J3068, 2018.
- 64 ZHU, Q.; SUN, X.; YANG, D.; MA, J.; KANG, X.; ZHENG, L.; ZHANG, J.; WU, Z.; HAN, B. Carbon dioxide electroreduction to C₂ products over copper-cuprous oxide derived from electrosynthesized copper complex. **Nature Communications**, Londres, v. 10, n. 1, 2019.
- 65 SESHADRI, G.; LIN, C.; BOCARSLY, A. B. A new homogeneous electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide to methanol at low overpotential. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 372, n. 1–2, p. 145–150, 1994.

- 66 BARTON COLE, E.; LAKKARAJU, P. S.; RAMPULLA, D. M.; MORRIS, A. J.; ABELEV, E.; BOCARSLY, A. B. Using a one-electron shuttle for the multielectron reduction of CO₂ to methanol: kinetic, mechanistic, and structural insights. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 132, n. 33, p. 11539–11551, 2010.
- 67 MORRIS, A. J.; MCGIBBON, R. T.; BOCARSLY, A. B. Electrocatalytic carbon dioxide activation: the rate-determining step of pyridinium-catalyzed CO₂ reduction. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 4, n. 2, p. 191–196, 2011.
- 68 BARTON COLE, E. E.; BARUCH, M. F.; L'ESPERANCE, R. P.; KELLY, M. T.; LAKKARAJU, P. S.; ZEITLER, E. L.; BOCARSLY, A. B. Substituent effects in the pyridinium catalyzed reduction of CO₂ to methanol: further mechanistic insights. **Topics in Catalysis**, New York, v. 58, n. 1, p. 15–22, 2015.
- 69 ERTEM, M. Z.; KONEZNY, S. J.; ARAUJO, C. M.; BATISTA, V. S. Functional role of pyridinium during aqueous electrochemical reduction of CO₂ on Pt(111). **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 4, n. 5, p. 745–748, 2013.
- 70 SARAVANAN, K.; KEITH, J. A. standard redox potentials, pK_a, and hydricities of inorganic complexes under electrochemical conditions and implications for CO₂ reduction. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 45, n. 39, p. 15336–15341, 2016.
- 71 KEITH, J. A.; CARTER, E. A. Theoretical insights into electrochemical CO₂ reduction mechanisms catalyzed by surface-bound nitrogen heterocycles. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 4, n. 23, p. 4058–4063, 2013.
- 72 NAM, D. H.; DE LUNA, P.; ROSAS-HERNÁNDEZ, A.; THEVENON, A.; LI, F.; PETERS, J. C.; SHEKHAH, O.; EDDAOUDI, M.; SARGENT, E. H. Molecular enhancement of heterogeneous CO₂ reduction. **Nature Materials**, Londres, v. 19, n. 3, p. 266–276, 2020.
- 73 XIE, M. S.; XIA, B. Y.; Li, Y.; YAN, Y.; YANG, Y.; SUN, Q.; CHAN, S. H.; FISHER, A.; WANG, X. Amino acid modified copper electrodes for the enhanced selective electroreduction of carbon dioxide towards hydrocarbons. **Energy and Environmental Science**, Cambridge, v. 9, n. 5, p. 1687–1695, 2016.
- 74 OVALLE, V. J.; WAEGELE, M. M. Understanding the impact of N-Arylpyridinium ions on the selectivity of CO₂ reduction at the Cu/electrolyte interface. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 123, n. 40, p. 1–13, 2019.
- 75 SHEN, J.; KORTLEVER, R.; KAS, R.; BIRDJA, Y. Y.; DIAZ-MORALES, O.; KWON, Y.; LEDEZMA-YANEZ, I.; SCHOUTEN, K. J. P.; MUL, G.; KOPER, M. T. .M. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide and methane at an immobilized cobalt protoporphyrin. **Nature Communications**, Londres, v. 6, p. 1–8, 2015.
- 76 WENG, Z.; WU, Y.; WANG, M.; JIANG, J.; YANG, K.; HUO, S.; WANG, X. F.; MA, Q.; BRUDVIG, V. S.; LAING, Y.; FENG, Z.; WANG, H. Active sites of copper-complex catalytic materials for electrochemical carbon dioxide reduction. **Nature Communications**, Londres, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2018.

77 WENG, Z.; JIANG, J.; WU, Y.; WU, Z.; GUO, X.; MATERNA, K. L.; LI, W.; BATISTA, V. S.; BRUDVIG, G. W.; WANG, H. Electrochemical CO₂ reduction to hydrocarbons on a heterogeneous molecular Cu catalyst in aqueous solution. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 138, n. 26, p. 8076–8079, 2016.

78 BRANDT, W. W.; DWYER, F. P.; GYARFAS, E. C. Chelate complexes of 1,10-phenanthroline and related compounds. **Chemical Reviews**, Washington, v. 54, n. 6, p. 959–1017, 1954.

79 SANNA, G.; PILO, M. I.; ZORODDU, M. A.; SEEBER, R.; MOSCA, S. Electrochemical and spectroelectrochemical study of copper complexes with 1,10-phenanthrolines. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 208, n. 2, p. 153–158, 1993.

80 THOMAS, A. M.; NETHAJI, M.; MAHADEVAN, S.; CHAKRAVARTY, A. R. Synthesis, crystal structure, and nuclease activity of planar mono-heterocyclic base copper(II) complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Philadelphia, v. 94, n. 1–2, p. 171–178, 2003.

81 BUCHTÍK, R.; TRÁVNÍČEK, Z.; VANČO, J. In vitro cytotoxicity, DNA cleavage and SOD-mimic activity of copper(II) mixed-ligand quinolinonato complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Philadelphia, v. 116, p. 163–171, 2012.

82 LU, L. P.; ZHU, M. L.; YANG, P. Crystal structure and nuclease activity of mono(1,10-phenanthroline) copper complex. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Philadelphia, v. 95, n. 1, p. 31–36, 2003.

83 ISAACS, M.; CANALES, J. C.; AGUIRRE, M. J.; ESTIÚ, G.; CARUSO, F.; FERRAUDI, G.; COSTAMAGNA, J. Electrocatalytic reduction of CO₂ by aza-macrocyclic complexes of Ni(II), Co(II), and Cu(II). Theoretical contribution to probable mechanisms. **Inorganica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 339, p. 224–232, 2002.

84 WU, Y.; WANG, T.; WANG, H.; WANG, X.; DAI, X.; SHI, F. Active catalyst construction for CO₂ recycling via catalytic synthesis of N-doped carbon on supported Cu. **Nature Communications**, Londres, v. 10, n. 1, p. 1–7, 2019.

85 TAKEDA, H.; OHASHI, K.; SEKINE, A.; ISHITANI, O. Photocatalytic CO₂ reduction using Cu(I) photosensitizers with a Fe(II) catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 138, n. 13, p. 4354–4357, 2016.

86 TAKEDA, H.; KAMIYAMA, H.; OKAMOTO, K.; IRIMAJIRI, M.; MIZUTANI, T.; KOIKE, K.; SEKINE, A.; ISHITANI, O. Highly efficient and robust photocatalytic systems for CO₂ reduction consisting of a Cu(I) photosensitizer and Mn(I) catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 140, n. 49, p. 17241–17254, 2018.

87 WANG, J.; GAN, L.; ZHANG, Q.; REDDU, V.; PENG, Y.; LIU, Z.; XIA, X.; WANG, C.; WANG, X. A water-soluble Cu complex as molecular catalyst for electrocatalytic CO₂ reduction on graphene-based electrodes. **Advanced Energy Materials**, Weinheim, v. 9, n. 3, p. 1–9, 2019.

88 OZDEN, A.; LI, F.; WANG, Y.; HUNG, S. F.; WANG, X.; CHEN, B.; WICKS, J.; LUO, M.; WANG, Z.; AGAPIE, T.; PETERS, J. C.; SARGENT, E. H.; SINTON, D. High-rate and efficient ethylene electrosynthesis using a catalyst/promoter/transport layer. **ACS Energy Letters**, Washington, v. 5, n. 9, p. 2811–2818, 2020.

89 THEVENON, A.; ROSAS-HERNÁNDEZ, A.; PETERS, J. C.; AGAPIE, T. In-situ nanostructuring and stabilization of polycrystalline copper by an organic salt additive promotes electrocatalytic CO₂ reduction to ethylene. **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 58, n. 47, p. 16952–16958, 2019.

90 BALTRUSCHAT, H. Differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, Washington, v. 15, n. 12, p. 1693–1706, 2004.

91 GONZÁLEZ, S.; PÉREZ, M.; BARRERA, M.; GONZÁLEZ ELIPE, A. R.; SOUTO, R. M. Mechanism of copper passivation in aqueous sodium carbonate-bicarbonate solution derived from combined X-ray photoelectron spectroscopic and electrochemical data. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 102, n. 28, p. 5483–5489, 1998.

92 PÉREZ SÁNCHEZ, M.; SOUTO, R. M.; BARRERA, M.; GONZÁLEZ, S.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. A mechanistic approach to the electroformation of anodic layers on copper and their electroreduction in aqueous solutions containing NaHCO₃ and Na₂CO₃. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 38, n. 5, p. 703–715, 1993.

93 BABIĆ, R.; METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; JUKIĆ, A. A study of copper passivity by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 148, n. 4, p. B146, 2001.

94 TANG, W.; PETERSON, A. A.; VARELA, A. S.; JOVANOVIĆ, Z. P.; BECH, L.; DURANG, W. J.; DAHL, S.; NØRSKOV, J. K.; CHORKENDORFF, I. The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO₂ electroreduction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 14, n. 1, p. 76–81, 2012.

95 PÉREZ SÁNCHEZ, M.; BARRERA, M.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R. M.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. Electrochemical behaviour of copper in aqueous moderate alkaline media, containing sodium carbonate and bicarbonate, and sodium perchlorate. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 35, n. 9, p. 1337–1343, 1990.

96 BRUSIC, V.; FRISCH, M. A.; ELDRIDGE, B. N.; NOVAK, F. P.; KAUFMAN, F. B.; RUSH, B. M.; FRANKEL, G. S. Copper corrosion with and without inhibitors. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 138, n. 8, p. 2253–2259, 1991.

97 HENSLER, C. J. **An ultraviolet absorption and fluorescence study of 1,10-phenanthroline and related compounds in aqueous solution**. 1970. 155 f. PhD in Analytical chemistry Iowa State University of Science and Technology, Iowa, 1970.

98 LEE, C. W.; ANSON, F. C. Electron exchange between Cu(phen)₂²⁺ adsorbed on graphite and Cu(phen)₂²⁺ in solution. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 23, n. 7, p. 837–844, 1984.

99 MU, G. N.; LI, X.; LI, F. Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 86, n. 1, p. 59–68, 2004.

100 LI, X.; DENG, S.; XIE, X. Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of o-phenanthroline for aluminum in HCl solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 45, n. 4, p. 1865–1875, 2014.

101 CHEN, Z.; HUANG, L.; ZHANG, G.; QIU, Y.; GUO, X. Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers. **Corrosion Science**, Oxford, v. 65, p. 214–222, 2012.

102 SHUL, G.; WEISSMANN, M.; BÉLANGER, D. Electrochemical formation of an ultrathin electroactive film from 1,10-phenanthroline on a glassy carbon electrode in acidic electrolyte. **Langmuir**, Washington, v. 32, n. 5, p. 1419, 2016.

103 SUGIMASA, M.; INUKAI, J.; ITAYA, K. Adlayer of 1,10-phenanthroline on Cu(111) in acidic solution. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 150, n. 5, p. E266, 2003.

104 ZAWADA, K.; BUKOWSKA, J. An interaction of 1,10-phenanthroline with the copper electrode in neutral and acidic aqueous solutions: A surface enhanced Raman scattering study. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 555, n. 1–3, p. 425–432, 2000.

105 POURBAIX, M. Electrochemical corrosion and reduction. *In*: CORROSION and metal artifacts - a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists. Washington: National Bureau of Standards, 1977. p. 1–16.

106 WASMUS, S.; CATTANEO, E.; VIELSTICH, W. Reduction of carbon dioxide to methane and ethene-an on-line MS study with rotating electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 35, n. 4, p. 771–775, 1990.

107 HORI, Y.; KONISHI, H.; MURATA, A.; KOGA, O.; SAKURAI, H.; OGUMA, K. “Deactivation of copper electrode” in electrochemical reduction of CO₂. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 50, n. 27, p. 5354–5369, 2005.

108 HE, J.; HUANG, A.; JOHNSON, N. J. J.; DETTELBAACH, D. M.; WEEKES, D. M.; CAO, Y.; BERLINGUETTE, C. P. Stabilizing copper for CO₂ reduction in low-grade electrolyte. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 57, n. 23, p. 14624–14631, 2018.

109 FRIEBE, P.; BOGDANOFF, P.; ALONSO-VANTE, N.; TRIBUTSCH, H. A real-time mass spectroscopy study of the (electro)chemical factors affecting CO₂ reduction at copper. **Journal of Catalysis**, Maryland Heights, v. 168, n. 2, p. 374–385, 1997.

110 TODOROVA, T. K.; SCHREIBER, M. W.; FONTECAVE, M. Mechanistic understanding of CO₂ reduction reaction (CO₂RR) toward multicarbon products by heterogeneous copper-based catalysts. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, n. 3, p. 1754–1768, 2020.

- 111 HAN, Z.; KORTLEVER, R.; CHEN, H. RY.; PETERS, J. C.; AGAPIE, T. CO₂ reduction selective for C_{≥2} products on polycrystalline copper with n-substituted pyridinium additives. **ACS Central Science**, Washington, v. 3, n. 8, p. 853–859, 2017.
- 112 CHOI, J.; KIM, J.; WAGNER, P.; GAMBHIR, S.; JALILI, R.; BYUN, S.; SAVYAR, S.; LEE, Y. M.; MACFARLANE, D. R.; WALLACE, G. G.; OFFICER, D. L. Energy efficient electrochemical reduction of CO₂ to CO using a three-dimensional porphyrin/graphene hydrogel. **Energy and Environmental Science**, Cambridge, v. 12, n. 2, p. 747–755, 2019.
- 113 WANG, X.; ARAÚJO, J. F.; JU, W.; BAGGER, A.; SCHMIES, H.; KÜHL, S.; ROSSMEISL, J.; STRASSER, P. Mechanistic reaction pathways of enhanced ethylene yields during electroreduction of CO₂–CO co-feeds on Cu and Cu-tandem electrocatalysts. **Nature Nanotechnology**, Londres, v. 14, n. 11, p. 1063–1070, 2019.
- 114 MORALES-GUIO, C. G.; CAVE, E. R.; NITOPI, S. A.; FEASTER, J. T.; WANG, L.; KUHL, K. P.; JACKSON, A.; JOHSON, N. C.; ABRAM, D. N.; HATSUKADE, T.; HAHN, C.; JARAMILLO, T. F. Improved CO₂ reduction activity towards C₂+ alcohols on a tandem gold on copper electrocatalyst. **Nature Catalysis**, Londres, v. 1, n. 10, p. 764–771, 2018.
- 115 SUGIYAMA, K.; AOKI, K. Catalytic current of bis(1,10-phenanthroline) cuprous complex micellized by sodium dodecyl sulphate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 271, n. 1–2, p. 249–256, 1989.
- 116 JEON, H. S.; KUNZE, S.; SCHOLTEN, F.; CUENYA, B. R. Prism-shaped Cu nanocatalysts for electrochemical CO₂ reduction to ethylene. **ACS Catalysis**, Washington, v. 8, n. 1, p. 531–535, 2018.
- 117 KIM, T.; PALMORE, G. T. R. A scalable method for preparing Cu electrocatalysts that convert CO₂ into C₂+ products. **Nature Communications**, Londres, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2020.
- 118 CAVALCA, F.; FERRAGUT, R.; AGHION, S.; EILERT, A.; DIAZ-MORALES, O.; LIU, C.; KOH, A. L.; HANSEN, T. W.; PETTERSON, L. G. M.; NILSSON, A. Nature and distribution of stable subsurface oxygen in copper electrodes during electrochemical CO₂ reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 121, n. 39, p. 25003–25009, 2017.
- 119 EILERT, A.; ROBERTS, F. S.; FRIEBEL, D.; NILSSON, A. Formation of copper catalysts for CO₂ reduction with high ethylene/methane product ratio investigated with in situ X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 7, n. 8, p. 1466–1470, 2016.
- 120 NEWBURY, D. E.; RITCHIE, N. W. M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? **Scanning**, Hoboken, v. 35, n. 3, p. 141–168, 2013.
- 121 FARRER, N. J.; MCINDOE, J. S. MS of organometallics. *In*: Henderson, W. **MASS spectrometry of inorganic and organometallic compounds: tools, techniques and tips**. Chichester: Wiley-Interscience, 2005. v. 6, p. 1–17.

- 122 MCINDOE, J. S.; VIKSE, K. L. Assigning the ESI mass spectra of organometallic and coordination compounds. **Journal of Mass Spectrometry**, Oxford, v. 54, n. 5, p. 466–479, 2019.
- 123 BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1,10-phenanthroline: a versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 254, n. 17–18, p. 2096–2180, 2010.
- 124 JASKOLLA, T. W.; KARAS, M. Compelling evidence for lucky survivor and gas phase protonation: the unified MALDI analyte protonation mechanism. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, Washington, v. 22, n. 6, p. 976–988, 2011.
- 125 KARAS, M.; GLÜCKMANN, M.; SCHÄFER, J. Ionization in matrix-assisted laser desorption/ionization: singly charged molecular ions are the lucky survivors. **Journal of Mass Spectrometry**, Oxford v. 35, n. 1, p. 1–12, 2000.
- 126 DINH, C. T.; BURDYN, T.; KIBRIA, G.; SEIFITOKALDANI, A.; GABARDO, C. M.; ARQUER, PELAYO G. F.; KIANI, A.; EDWARDS, J. P.; DE LUNA, P.; BUSHUYEV, O. S.; ZOU, C.; QUINTERO-BERMUDEZ, R.; PANG, Y.; SINTON, D.; SARGENT, E. H. CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. **Science**, Washington, v. 360, n. 6390, p. 783–787, 2018.
- 127 CULJAK, I.; MLAKAR, M.; BRANICA, M. Cathodic stripping voltammetry of the copper-1,10-phenanthroline complex. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 7, n. 1, p. 64–69, 1995.
- 128 QUENTEL, F.; MADEC, C. Voltammetric study of the copper-1,10-phenanthroline. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 230, p. 83–90, 1990.
- 129 KORPI, H.; FIGIEL, P. J.; LANKINKEN, M.; LESKELA, M.; REPO, T. On in situ prepared Cu-phenanthroline complexes in aqueous alkaline solutions and their use in the catalytic oxidation of veratryl alcohol. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, n. 17, p. 2465–2471, 2007.
- 130 SINGH, D. P.; OJHA, A. K.; SRIVASTAVA, O. N. Synthesis of different Cu(OH)₂ and CuO (nanowires, rectangles, seed-, belt-, and sheetlike) nanostructures by simple wet chemical route. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 113, n. 9, p. 3409–3418, 2009.
- 131 LOPES, O. F.; VARELA, H. Effect of annealing treatment on electrocatalytic properties of copper electrodes toward enhanced CO₂ reduction. **ChemistrySelect**, Weinheim, v. 3, n. 31, p. 9046–9055, 2018.
- 132 KORTLEVER, R.; TAN, K. H.; KWON, Y.; KOPER, M. T. M. Electrochemical carbon dioxide and bicarbonate reduction on copper in weakly alkaline media. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 17, n. 7, p. 1843–1849, 2013.
- 133 ZHANG, H.; ZHANG, Y.; LI, Y.; AHN, S.; PALMORE, G. T. R.; FU, J.; PETERSON, A. A.; SUN, S. Cu nanowire-catalyzed electrochemical reduction of CO or CO₂. **Nanoscale**, Cambridge, v. 11, n. 25, p. 12075–12079, 2019.

- 134 SCHOLTEN, F.; SINEV, I.; BERNAL, M.; CUENYA, B. R. Plasma-modified dendritic Cu catalyst for CO₂ electroreduction. **ACS Catalysis**, Washington, v. 9, n. 1, p. 5496–5502, 2019.
- 135 KIBRIA, M. G.; DINH, C. T.; SEIFITOKALDANI, A.; DE LUNA, P.; BURDYN, T.; QUINTERO-BERMUDEZ, R.; ROSS, M. B.; BUSHUYEV, O. S.; ARQUER, F. P. G.; YANG, P.; SINTON, D.; SARGENT, E. H. A surface reconstruction route to high productivity and selectivity in CO₂ electroreduction toward C₂+ hydrocarbons. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 30, n. 49, p. 1–7, 2018.
- 136 MANDAL, L.; YANG, K. R.; MOTAPOTHULA, M. R.; REN, D.; LOBACCARO, P.; PATRA, A.; SHERBURNE, M.; BATISTA, V. S.; YEO, B. S.; AGER, J. W.; MARTIN, J.; VENKATESAN, T. Investigating the role of copper oxide in electrochemical CO₂ reduction in real time. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 10, n. 10, p. 8574–8584, 2018.
- 137 JUNG, H.; LEE, S. Y.; LEE, C. W.; CHO, M. K.; WON, D. H.; KIM, C.; OH, H. S.; MIN, B. K.; HWANG, Y. J. Electrochemical fragmentation of Cu₂O nanoparticles enhancing selective C-C coupling from CO₂ reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 141, n. 11, p. 4624–4633, 2019.
- 138 CAMPOS-VALLETTE, M. M.; CLAVIJO, R. E.; MENDIZABAL, F.; ZAMUDIO, W.; BARAONA, R.; DIAZ, G. Infrared spectrum of the bis-(1,10-phenanthroline) Cu(I) and Cu(II) perchlorate complexes. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 12, n. 96, p. 37–44, 1996.
- 139 SMITH, R. C. **Infrared Spectra of Substituted 1,1-phenanthrolines**. 1961. 293 f. Iowa State University of Science and Technology. 1961.
- 140 THORNTON, D. A.; WATKINS, G. M. A full vibrational assignment (4000-50 cm⁻¹) of 1,10-phenanthroline and its perdeuterated analogue. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 47, n. 8, p. 1085–1096, 1991.
- 141 MA, M.; DJANASHVILI, K.; SMITH, W. A. Selective electrochemical reduction of CO₂ to CO on CuO-derived Cu nanowires. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 17, n. 32, p. 20861–20867, 2015.
- 142 LEVITSKII, V. S.; SHAPOVALOV, V. I.; KOMLEV, A. E.; ZAV'YALOV, A. V.; VIT'KO, V. V.; KOMLEV, A. A.; SHUTOVA, E. S. Raman spectroscopy of copper oxide films deposited by reactive magnetron sputtering. **Technical Physics Letters**, Moscow, v. 41, n. 11, p. 1094–1096, 2015.
- 143 REIHER, M.; BREHM, G.; SCHNEIDER, S. Assignment of vibrational spectra of 1,10-phenanthroline by comparison with frequencies and Raman intensities from density functional calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 108, n. 5, p. 734–742, 2004.
- 144 MUNIZ-MIRANDA, M.; PERGOLESE, B.; BIGOTTO, A. SERS and DFT investigation on the adsorption of 1,10-phenanthroline on transition metal surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 12, n. 5, p. 1145–1151, 2010.

APÊNDICE

APÊNDICE A. Potencial (vs. Ag/AgCl) em função do tempo, registrados durante potencial de circuito aberto. A partir do sistema Cu (linha preta) e Cu-fen (linha vermelha).

APÊNDICE B. Voltametrias cíclicas realizadas em velocidade de 20 mV s^{-1} de Cu-fen em atmosfera de Ar, obtidas a partir dos experimentos de DEMS, com corrente iônica e potencial em função do tempo, monitorando-se $m/z=2$, $m/z=15$, $m/z=26$ e $m/z=31$.

APÊNDICE C. Voltametrias cíclicas realizadas em velocidade de 20 mV s^{-1} de Cu (a) e Cu-fen (b) obtidas a partir dos experimentos de DEMS, com corrente iônica e potencial em função do tempo, monitorando-se $m/z=5$, $m/z=28$ e $m/z=44$.

APÊNDICE D. Corrente iônica e potencial em função do tempo, obtidos por DEMS. Com adição de fenantrolina após a 3ª polarização. Com relações de m/z não apresentadas no texto principal.

APÊNDICE E. Corrente iônica em potencial em função do tempo, obtidos por DEMS em potencial de -1,58 V com eletrodo de Au em KHCO_3 0,1 mol L^{-1} + 1 mmol L^{-1} de fenantrolina, saturado com CO_2 . Monitorando-se $m/z=2$, $m/z=26$ e $m/z=28$.

APÊNDICE F. Eficiências faradaicas para Cu em eletrólises de 1 h nos potenciais de -1,1, -1,2 e -1,3 V, considerando duplicatas.

Eficiências Faradaicas / %									
Potenciais	-1,1 V			-1,2 V			-1,3 V		
Experimentos	I	II	Média	I	II	Média	I	II	Média
H_2	48,2	55,8	52,0	55,4	71,0	63,2	19,1	21,7	20,4
CO	9,3	7,1	8,2	4,0	3,1	3,6	4,3	3,6	4,0
HCOO^-	24,2	21,5	22,8	18,4	12,7	15,5	17,6	14,5	16,1
CH_4	6,0	6,1	6,1	13,0	5,8	9,4	29,3	36,6	32,9
C_2H_4	9,8	6,8	8,3	7,7	4,6	6,2	17,7	14,9	16,3
Total	97,5	97,3	97,4	98,5	97,2	97,8	88,1	91,2	89,7

APÊNDICE G. Eficiências faradaicas para Cu-fen 1,0 mmol L⁻¹ em eletrólises de 1 h nos potenciais de -1,1, -1,2 e -1,3 V, considerando duplicatas.

Eficiências Faradaicas / %									
Potenciais	-1,1 V			-1,2 V			-1,3 V		
Experimentos	I	II	Média	I	II	Média	I	II	Média
H ₂	55,9	53,0	54,4	38,6	39,8	39,2	46,6	43,2	44,9
CO	3,6	3,8	3,7	2,5	1,9	2,2	1,4	1,9	1,7
HCOO ⁻	17,0	18,9	18,0	12,7	11,0	11,9	7,2	5,1	6,1
CH ₄	1,4	1,3	1,3	2,5	3,2	2,9	3,2	8,2	5,7
C ₂ H ₄	16,9	18,6	17,7	28,2	30,2	29,2	26,9	32,5	29,7
Total	94,7	95,7	95,6	84,6	96,1	85,4	85,4	90,8	88,1

APÊNDICE H. Eficiências faradaicas para Cu-fen em -1,2 V em eletrólises de 1 h, variando-se as concentrações de fenantrolina entre 0,5, 1,0 e 5,0 mmol L⁻¹. Considerando duplicatas.

Eficiências Faradaicas / %									
Conc. Fen	0,5 mmol L ⁻¹			1,0 mmol L ⁻¹			5,0 mmol L ⁻¹		
Experimentos	I	II	Média	I	II	Média	I	II	Média
H ₂	33,2	35,4	34,3	38,6	39,8	39,2	66,0	61,3	63,7
CO	2,7	2,4	2,6	2,5	1,9	2,2	1,3	1,4	1,4
HCOO ⁻	11,9	9,3	10,6	12,7	11,0	11,9	5,1	7,1	6,1
CH ₄	2,1	1,7	1,9	2,5	3,2	2,9	5,7	4,8	5,3
C ₂ H ₄	35,4	34,0	34,7	28,2	30,2	29,2	13,1	12,8	13,0
Total	85,3	82,7	84,0	84,6	96,1	85,4	91,3	87,5	89,4

APÊNDICE I. Exemplos de cromatogramas obtidos. Produtos gasosos detectados por FID no CG (a) e produtos líquidos detectados por RID e absorção UV (210 nm) (b).

APÊNDICE J. Análise composicional por EDS na microplaca (a) e no cristal (b).

APÊNDICE K. Espectro obtido por MALDI-TOF de 1,10-fenantrolina.H₂O / DMSO.

APÊNDICE L. Espectro obtido por MALDI-TOF de CuCl₂.2H₂O + 1,10-fenantrolina (1:2) / DMSO.

APÊNDICE M. Espectro obtido por MALDI-TOF da extração de Cu-fen/RECO₂ por DMSO.

APÊNDICE N. Tabela de atribuições a partir dos dados obtidos por MALDI-TOF.

Amostra	Experimental / m/z	Teórico / m/z	Composto	Fórmula
I Fenantrolina / DMSO	181,0782	181,07602	Fen-H ⁺	[C ₁₂ H ₈ N ₂ +H] ⁺
	203,0605	203,05852	Fen-Na ⁺	[C ₁₂ H ₈ N ₂ +Na] ⁺
	219,0322	219,03245	Fen-K ⁺	[C ₁₂ H ₈ N ₂ +K] ⁺
	383,1262	383,12727	(Fen) ₂ -Na ⁺	[C ₂₄ H ₁₆ N ₄ +Na] ⁺
II Fenantrolina + CuCl₂.2H₂O / DMSO	181,0737	181,07602	Fen-H ⁺	[C ₁₂ H ₈ N ₂ +H] ⁺
	242,9988	242,99835	[Cu(fen)] ⁺	[C ₁₂ H ₈ CuN ₂] ⁺
	277,9613	277,96720	[Cu(fen)Cl] ⁺	[C ₁₂ H ₈ ClCuN ₂] ⁺
	423,0664	423,06709	[Cu(fen) ₂] ⁺	[C ₂₄ H ₁₆ CuN ₄] ⁺
	520,9566	520,96554	[Cu ₂ (fen) ₂ Cl] ⁺	[C ₂₄ H ₁₆ ClCu ₂ N ₄] ⁺
III Cu-fen /RECO₂ / DMSO	181,0790	181,07602	Fen-H ⁺	[C ₁₂ H ₈ N ₂ +H] ⁺
	242,9994	242,99835	[Cu(fen)] ⁺	[C ₁₂ H ₈ CuN ₂] ⁺
	265,9818	265,98812	[Cu(fen)]-Na ⁺	[C ₁₂ H ₈ CuN ₂ +Na] ⁺
	359,1269	359,12912	(Fen) ₂ -H ⁺	[C ₂₄ H ₁₄ N ₄ +H] ⁺
	423,0685	423,06709	[Cu(fen) ₂] ⁺	[C ₂₄ H ₁₆ CuN ₄] ⁺
	539,2011	539,19787	(Fen) ₃ -H ⁺	[C ₃₆ H ₂₂ N ₆ +H] ⁺

APÊNDICE O. Comparação sem tratamento da linha de base entre os espectros obtidos para Cu-fen/RECO₂ (acima) e fenantrolina (baixo), a partir da técnica de FTIR-ATR.

APÊNDICE P. Comparação sem tratamento da linha de base entre os espectros obtidos para Cu/PCA (preto), Cu-fen/PCA (azul) e Cu-fen/RECO₂ (vermelho), a partir da técnica de FTIR-ATR.

APÊNDICE Q. Comparação sem tratamento da linha de base entre os espectros obtidos para Cu-fen/RECO₂ (acima) e fenantrolina (baixo), a partir da técnica de RAMAN.

APÊNDICE R. Comparação sem tratamento da linha de base entre os espectros obtidos para Cu/PCA (preto), Cu-fen/PCA (azul) e Cu-fen/RECO₂ (vermelho), a partir da técnica de RAMAN.

APÊNDICE S. Micrografia obtida a partir da técnica de RAMAN para folha de Cu submetida à eletropolimento com lente de aumento de 10x (esquerda) e 100x (direita).

APÊNDICE T. Micrografias obtidas a partir da técnica de RAMAN em lente de aumento 100x. Cu/PCA (a), Cu-fen/PCA (b) e Cu-fen/RECO₂ (c).