



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



Curso de ENGENHARIA FÍSICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Reação de redução de CO₂ usando partículas de cobre
em óxido de grafeno reduzido.

João Victor Ferreira Mouzinho

Orientador: Prof. Diego Carvalho Barbosa Alves

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Física do Instituto de Física (INFI), da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Campo Grande – MS

Novembro/2025



Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Serviço Público Federal
Ministério da Educação



“Nossa felicidade depende da harmonia interior,
não do controle que exercemos sobre
as grandes forças do universo.”
(Mihály Csíkszentmihályi)



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus pela minha vida, pela oportunidade de cursar esta graduação e pelas pessoas que Ele colocou ao meu lado durante essa jornada.

Expresso minha sincera gratidão ao meu professor e orientador, Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves, por seus valiosos ensinamentos, conselhos e apoio durante todo o processo de pesquisa. Agradeço também aos colegas do grupo de pesquisa Applied Nanomaterials & Devices pelo auxílio e companheirismo durante minha pesquisa.

Sou imensamente grato à minha família: aos meus pais, Luiz Erivan e Cássia, cujo amor, apoio e suporte tornaram possível cada etapa dessa caminhada. Ao meu irmão e minha cunhada, Luiz Filho e Luiza, agradeço pelo encorajamento diário, pelo bom exemplo e ombro amigo. À minha parceira na vida, Ana Carolina, agradeço por ter sido porto seguro, confidente e companheira durante todos esses anos, sempre acreditando em cada passo meu.

Agradeço aos meus amigos Piter e Lucas pela parceria durante esta jornada e desejo-lhes a melhor das sortes.

Agradeço ainda a todos os colegas, técnicos, professores e demais pessoas que contribuíram para a minha formação, acreditando que cada interação ao longo desse caminho teve um propósito maior.



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



RESUMO

As emissões de dióxido de carbono (CO_2) são um dos principais fatores agravantes das mudanças climáticas. Uma estratégia promissora para mitigar esse problema é a conversão do CO_2 em compostos de valor agregado por meio de eletrocatalise. Neste trabalho, foi explorado a síntese e aplicação do nanocompósito formado por nanopartículas de cobre suportadas em óxido de grafeno reduzido (CuNPs/rGO) como eletrocatalisador na reação de redução de CO_2 . A escolha do cobre deve-se à sua resistência ao envenenamento de sítios e à possibilidade de formação de diferentes produtos químicos, enquanto o suporte de rGO auxilia na troca eletrônica e reduz o potencial de redução necessário. A morfologia do material foi estudada através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Foram utilizadas técnicas de voltametria cíclica (CV), voltametria de varredura linear (LSV), espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS) e cronoamperometria (CA) para caracterizar o desempenho eletrocatalítico das CuNPs/rGO. Os resultados mostraram um potencial de início de reação de redução de CO_2 de -0,6 V (vs NHE), capacidade específica de 30 F/g e após a segunda cronoamperometria a quantidade de carga utilizada foi 19 vezes maior, assim tivemos indicativos de maior ativação dos eletrodos, baixa impedância eletroquímica, estabilidade e atividade eletrocatalítica positiva.

Palavras-Chaves: óxido de grafeno, nanopartículas de cobre, CuNPs/rGO, nanocompósito, redução de CO_2 , eletrocatalise.



ABSTRACT

Carbon dioxide (CO_2) emissions are among the primary drivers of climate change. A promising strategy to mitigate this issue involves the conversion of CO_2 into value-added compounds via electrocatalysis. In this study, we explored the synthesis and application of a nanocomposite composed of copper nanoparticles supported on reduced graphene oxide (CuNPs/rGO) as an electrocatalyst for CO_2 reduction. Copper was chosen due to its resistance to catalytic poisoning and its capacity to form various chemical products, while the rGO support enhances electron transfer and lowers the required reduction potential. The material's morphology was examined through scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and chronoamperometry (CA) were employed to characterize the electrocatalytic performance of the CuNPs/rGO. Results showed a CO_2 reduction onset potential of -0.6 V (vs NHE), a specific capacitance of 30 F/g, and a 19-fold increase in spent charge after the second chronoamperometry test, indicating enhanced electrode activation, low electrochemical impedance, and positive catalytic stability and activity.

Keywords: graphene oxide, copper nanoparticles, CuNPs/rGO, nanocomposite, CO_2 reduction, electrocatalysis.



Lista de Figuras

1	Diferentes estruturas do carbono: Grafite (3D), Grafeno (2D), CNT (1D), Fulreno (0D) e Diamante (3D).	11
2	Síntese de grafite à óxido de grafeno.	12
3	Determinação do potencial e densidade de corrente do início da reação de redução em um voltamograma linear.	15
4	Voltamograma cíclico de a) um supercapacitor ideal, b) combinação de um supercapacitor e um resistor em série ou c) em paralelo, d) um supercapacitor com resistores em série e em paralelo ao mesmo tempo.	17
5	Determinação da capacidade específica dado um voltamograma cíclico.	18
6	Representação esquemática de um plot a) do tipo Nyquist e b) do tipo Bode, tanto para supercapacitores quanto baterias.	19
7	Cronoamperometria: Double potential step.	21
8	Cronoamperograma: Densidade de Corrente j em função do Tempo t	22
9	Óxido de Grafeno produzido pelo grupo AND.	23
10	Fluxograma da síntese de CuNPs/rGO.	24
11	Esquemático da célula eletroquímica de 3 eletrodos.	25
12	Exemplo de célula eletroquímica com 3 eletrodos.	26
13	Método de gotejamento para deposição de material no WE.	26
14	Esquema de borbulhamento de nitrogênio.	27
15	Voltametria cíclica do par redox ferricianeto/ferrocianeto como padrão em solução 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilâmônio em acetonitrila.	28
16	Imagens obtida por MEV das CuNPs/rGO em uma amostra recoberta com ouro, magnificações de a) 20.000x e b) 50.000x.	30
17	Espectros EDS para amostra de CuNPs/rGO.	31
18	Voltametria de Varredura Linear das CuNPs/rGO, comparativo entre eletrólito saturado com N_2 e saturado com CO_2	33
19	Voltametria de Varredura Linear das CuNPs/rGO, comparativo variando a quantidade de água na solução.	34
20	Voltametria de Varredura Linear das CuNPs/rGO, comparativo após CAs: 0, 1 e 2 horas.	35
21	Espectroscopia por Impedância Eletroquímica das CuNPs/rGO.	36
22	Voltametria Cíclica (CV) das CuNPs/rGO.	38
23	Capacidade específica da CuNPs/rGO em eletrólito saturado com CO_2 obtida após 1ª cronoamperometria através da medida de CV.	39
24	Cronoamperograma das CuNPs/rGO em eletrólito saturado com CO_2	40

Lista de Tabelas

1	Mapeamento do espectro somado obtido por EDS.	31
2	Densidade de corrente para as diferentes situações de eletrólito no início de reação de redução de CO_2 no potencial de -0,6 V vs NHE.	35



Serviço Público Federal
Ministério da Educação

Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



3	Potenciais de RR _{CO} ₂ para as diferentes situações de eletrólito.	36
4	ESR para as diferentes situações de eletrólito.	37
5	Capacitância específica obtida através dos voltamogramas cíclicos.	39



Sumário

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	10
2.1 Objetivo Geral	10
2.2 Objetivos Específicos	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 Óxido de Grafeno Reduzido	11
3.2 Corredução do Óxido de Grafeno e Cobre	13
3.3 Técnicas de Caracterização Eletroquímica	13
3.3.1 Voltametria de Varredura Linear	14
3.3.2 Voltametria Cíclica	15
3.3.3 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica	18
3.3.4 Cronoamperometria	20
4 METODOLOGIA	23
4.1 Síntese de nanopartículas de cobre suportadas em óxido de grafeno	23
4.2 Caracterização Morfológica	24
4.3 Medidas Eletroquímicas	24
4.4 Potencial de Referência	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 Óxido de grafeno reduzido com cobre	29
5.2 Voltametria de Varredura Linear (LSV)	32
5.3 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS)	36
5.4 Voltametria Cíclica (CV)	37
5.5 Cronoamperometria (CA)	39
6 CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS	42



1 INTRODUÇÃO

A emissão líquida de dióxido de carbono (CO_2) provenientes de atividades humanas, incluindo atividades industriais e de agricultura, precisam se aproximar de zero para estabilizar a temperatura média global. As emissões de CO_2 são, em grande parte, resultado do uso de fontes fósseis de energia, sendo que sua concentração na atmosfera contribui significativamente para os problemas ambientais globais. Há um esforço crescente para que fontes renováveis se concretizem como grande parte da malha energética do planeta. Essa transição é mais fácil para serviços de energia como transporte leve, aquecimento e iluminação, mas desafiadora para setores como aviação, transporte de longa distância e indústrias estruturais dependentes do carbono, como a produção de aço e cimento [1]. Mesmo que a geração de energia limpa enfrente desafios de eficiência e viabilidade, a necessidade de alternativas que reduzam a concentração de CO_2 atmosférico é cada vez mais urgente. Nesse sentido, a transformação do CO_2 em produtos de valor agregado por meio de reações de redução (eletrocatalise) oferece uma alternativa promissora para mitigar esses impactos enquanto responde à demanda crescente por energia e infraestrutura sustentável no futuro.

Entre os materiais investigados como eletrocatalisadores, as nanopartículas metálicas têm se destacado devido à sua elevada área superficial específica e às propriedades peculiares que emergem em nanoscalas, como alta densidade de sítios ativos e modificações na estrutura cristalina e energética da superfície, que podem alterar a energia de adsorção dos reagentes e intermediários. Essas características potencializam a eficiência e a seletividade das reações eletroquímicas. Dentre os metais, o cobre (Cu) apresenta vantagens particularmente promissoras na redução eletroquímica de CO_2 pois, além de ser relativamente abundante e resistente ao envenenamento de seus sítios ativos, é capaz de formar uma ampla variedade de produtos de valor agregado — como hidrocarbonetos e álcoois — dependendo das condições reacionais adotadas [2].

Além disso, o suporte em óxido de grafeno reduzido (rGO) melhora as propriedades eletrocatalíticas do cobre, facilitando a troca eletrônica entre o metal e o suporte. Essa combinação de Cu e rGO proporciona uma sinergia que reduz o potencial necessário para a reação de redução do CO_2 , o que torna o processo mais eficiente em termos energéticos [2], [3], [4]. A interface CuNPs/rGO promove uma alta atividade eletrocatalítica, o que pode resultar em uma conversão eficaz de CO_2 em produtos de valor agregado como ácido fórmico e monóxido de carbono, que são insumos importantes para a indústria [5].

Entretanto, mesmo catalisadores eficientes como o cobre podem sofrer limitações operacionais associadas ao envenenamento do sítio catalítico. Esse fenômeno ocorre quando espécies adsorvidas na superfície do eletrodo bloqueiam os sítios ativos responsáveis pela catálise. O acúmulo desses contaminantes reduz progressivamente a atividade eletrocatalítica, inibindo a reação desejada — como a redução de CO_2 a hidrocarbonetos — e favorecendo processos competitivos, como a evolução de hidrogênio [6], [7].

Este trabalho irá investigar a redução de CO_2 utilizando partículas de cobre supor-



Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Serviço Público Federal
Ministério da Educação



tadas em óxido de grafeno (CuNPs/rGO) como eletrocatalisador. A partir da comparação dos resultados em termos do potencial e corrente de redução com os eletrocatalizadores obtidos.



2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas de cobre suportadas em óxido de grafeno (CuNPs/rGO) e aplicá-las na reação de redução do dióxido de carbono (CO_2), para avaliar sua atividade eletrocatalítica em função do tempo de uso. O trabalho busca explorar o potencial do material sintetizado para a conversão eficiente de CO_2 .

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o nanocompósito constituído por nanopartículas de cobre suportadas em óxido de grafeno reduzido (CuNPs/rGO).
- Realizar a caracterização morfológica do material utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) para análise detalhada do nanomaterial.
- Realizar medidas elétricas e eletroquímicas, como voltametria de varredura linear (LSV), voltametria cíclica (CV), espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS) e cronoamperometria (CA) para caracterizar a atividade e estabilidade eletrocatalítica do material na reação de redução de CO_2 .



3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óxido de Grafeno Reduzido

Os átomos de carbono podem se rearranjar de várias maneiras, formando diferentes estruturas cristalinas, os chamados alótropos [8]. A Figura 1 apresenta dois alótropos do carbono: o grafite e o diamante. Do grafite, derivam-se ainda 3 tipos de microestrutura que são conhecidas como nanocarbonos: o grafeno, os nanotubos de carbono e o fulereno. A principal diferença entre os alótropos diamante e grafite está no tipo de ligação carbono-carbono, no diamante há ligações hibridizadas do tipo sp^3 enquanto no grafite as ligações hibridizadas são do tipo sp^2 . As diferentes estruturas do carbono ainda podem ser classificadas em relação às suas dimensionalidades:

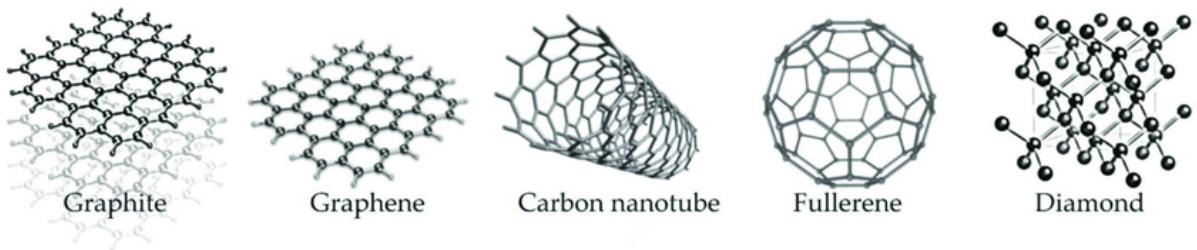


Figura 1: Diferentes estruturas do carbono: Grafite (3D), Grafeno (2D), CNT (1D), Fullereno (0D) e Diamante (3D).

Fonte: [9].

O grafeno se destaca dentre as possíveis microestruturas que originam-se do grafite, apresentando-se como um nanomaterial 2-D no formato de uma folha planar de átomos de carbono com a espessura de um único átomo, ligados por ligações do tipo sp^2 e dispostos em uma estrutura hexagonal [10]. Por outro lado, o óxido de grafeno sofre um processo de oxidação e apresenta em sua estrutura uma série de defeitos cristalinos e grupos funcionais com oxigênio, deixando as ligações carbono-carbono tipicamente do tipo sp^3 . Atualmente, um dos processos mais comuns de produção de óxido de grafeno se inicia com a oxidação do grafite e depois esfoliação havendo assim a quebra das fortes ligações de van der Waals entre as folhas de grafeno, como ilustrado na Figura 2.

A Figura 2 apresenta um fluxograma elementar para a obtenção de óxido de grafeno reduzido (rGO) partindo do grafite. A síntese de óxido de grafite e grafeno parte de uma rota química como o método de Hummers modificado [11]. A esfoliação das folhas de óxido de grafite para a formação de GO se dá principalmente por uso de fortes agentes oxidantes. Por fim, o rGO é obtido como produto da redução de GO por agentes redutores.

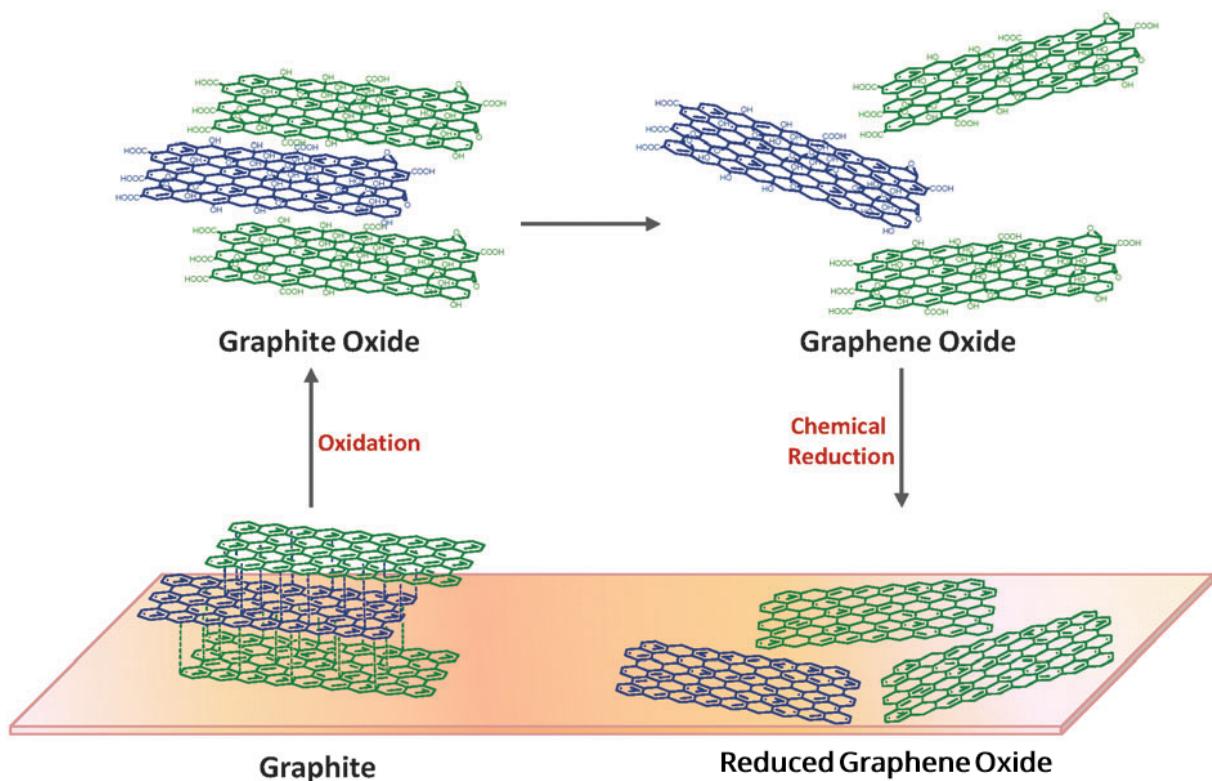


Figura 2: Síntese de grafite à óxido de grafeno.

Adaptado de: [12].

O modelo Lierf-Klinowski descreve a estrutura do óxido de grafeno, que é um material derivado do grafite [13]. Nele, os grupos funcionais de oxigênio (hidroxilas, epóxidos, carbonilas e carboxilas), são distribuídas de forma aleatória na estrutura do material. As hidroxilas e os epóxidos se encontram principalmente no plano basal, que é a superfície plana das camadas de grafite, enquanto as carbonilas e carboxilas ficam mais concentradas nas bordas dessas camadas [12].

Esses grupos com oxigênio criam defeitos estruturais no óxido de grafite, fazendo com que apresente estrutura diferente do grafeno puro. Esses defeitos tornam o material interessante para algumas aplicações, mas também modificam suas propriedades eletrônicas e estruturais.

De forma simples, pode-se dizer que a diferença entre o óxido de grafite o óxido de grafeno está no número de camadas empilhadas. O óxido de grafeno apresenta-se em camadas únicas ou em poucas camadas (<10). Derivado do óxido de grafite por meio de um processo de esfoliação e, mantém os mesmos grupos funcionais com oxigênio.

É possível manipular a condutividade do óxido de grafeno restaurando parcialmente as ligações do tipo sp^2 . Existem diversos processos de redução que podem ser usados, como por exemplo, métodos de redução térmica, eletroquímica ou química. Esses métodos de redução eliminam boa parte dos grupos funcionais com oxigênio, devolvendo



ao material propriedades mais próximas do grafeno puro. Dependendo do método de redução escolhido, o material resultante apresentará uma variação de desempenho quanto as suas propriedades elétricas, estruturais e físicas. O material resultante é o óxido de grafeno reduzido (rGO).

3.2 Corredução do Óxido de Grafeno e Cobre

O óxido de grafeno (GO) apresenta estrutura semelhante ao grafite (distinguindo-se pela quantidade de camadas e dimensionalidade) mas possui em sua estrutura vários grupos funcionais com oxigênio o que por sua vez causa o aumento da distância interplanar entre camadas e também torna cada camada de grafeno hidrofílica [14]. Ao se reduzir o GO para rGO suas características se aproximam do grafeno puro. Apesar dos avanços em técnicas de redução, ainda são encontrados defeitos estruturais no material devido a vacâncias deixadas pela eliminação dos grupos funcionais. Assim como o grafeno, o rGO também é hidrofóbico e apresenta ótima condutividade elétrica apesar de inferior ao grafeno puro. [15].

A reação de redução do GO via rota química pode ser realizada por qualquer agente redutor, tais como borohidretos ou ácidos; o borohidreto de sódio, hidreto de alumínio, ácido iodídrico, agentes redutores contendo enxofre como reagente de Lawesson, agentes redutores contendo oxigênio como ácido ascórbico e por fim, uma gama de agentes redutores contendo nitrogênio, como a hidrazina [12].

Em especial, o borohidreto de sódio pode ser usado para reação de redução tanto do GO quanto do sal de cobre, assim é possível realizar uma redução conjunta ou, corredução desses materiais no intuito de criar um nanocompósito [16], [2]. A corredução com este agente redutor reduz simultaneamente o cobre Cu^{2+} e o GO, formando nanopartículas de cobre metálico Cu^0 distribuídas na superfície do rGO que recupera de forma parcial suas ligações π -conjugadas características do grafeno. Este processo resulta em um material com maior estabilidade e condutividade, útil especialmente para reações de redução de CO_2 , para a geração de combustíveis.

3.3 Técnicas de Caracterização Eletroquímica

Para estudar a eletrorredução de CO_2 , diferentes técnicas eletroquímicas podem ser empregadas. Essas técnicas são amplamente utilizadas para investigar reações que envolvem espécies orgânicas e inorgânicas, especialmente em diferentes meios reacionais (solventes), fornecendo informações tanto sobre a termodinâmica quanto cinética dos processos. Essas técnicas permitem o monitoramento de reações em uma vasta escala temporal, que pode variar de horas até microssegundos. Uma vantagem única dessas metodologias é a capacidade de promover a síntese das espécies de interesse diretamente na superfície do eletrodo, por meio de reações de transferência de carga, permitindo sua detecção e análise imediata através de métodos eletroquímicos [17]. Aqui, vamos mencionar rapidamente algumas delas, como a voltametria de varredura linear, a voltametria cíclica, espectrometria de impedância e cronoamperometria.



3.3.1 Voltametria de Varredura Linear

A voltametria é uma técnica que envolve o uso de uma célula eletroquímica composta por eletrodos imersos em uma solução, na qual o analito situa-se no eletrodo de trabalho. O arranjo mais comum utiliza três eletrodos: o eletrodo de trabalho (WE), o eletrodo de referência (RE) e o contra-eletrodo (CE). O papel do eletrodo de referência é manter o potencial constante durante as medidas, evitando interferências, permitindo que apenas o eletrodo de trabalho seja polarizado. O contra-eletrodo, geralmente um fio de platina ou de carbono vítreo, tem a função de estabilizar o sistema ao conduzir a corrente elétrica gerada durante o experimento [17].

A voltametria de varredura linear (LSV) envolve a aplicação de um potencial no eletrodo de trabalho durante um intervalo de tempo específico, induzindo reações de oxidação ou redução de espécies eletroativas presentes no sistema. Durante esse processo, as espécies eletroativas são adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho e, a resposta eletroquímica é registrada como densidade de corrente (j) em função do potencial aplicado (E), ao longo do tempo de medida. A partir do voltamograma gerado, é possível obter parâmetros cruciais, como os picos de densidade de corrente anódica ou catódica e os potenciais de oxidação ou redução das espécies.

A Figura 3 mostra um exemplo de LSV para uma reação de redução, partindo do potencial zero para um potencial negativo, a densidade de corrente permanece sem alteração, o que significa que não há reação de redução ocorrendo, até que o valor da densidade de corrente (em módulo) aumente, indicando o início da reação de redução.

De modo geral, através do método apresentado na Figura 3 é possível determinar o potencial de início de reação — de redução ou oxidação — projetando as inclinações das retas a partir de regiões em que há atividade catalítica (densidade de corrente) e regiões em que não há atividade (densidade próximo a zero). Assim, no plano densidade de corrente j versus potencial E , a interseção das retas projetadas retorna o potencial de início de reação e a densidade de corrente instantânea [17].

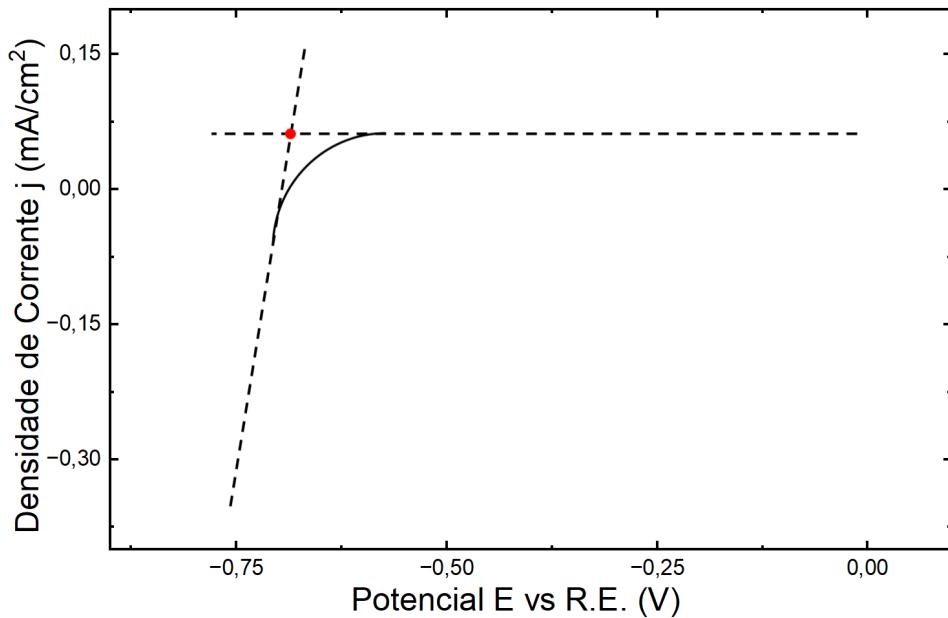


Figura 3: Determinação do potencial e densidade de corrente do início da reação de redução em um voltamograma linear.

Fonte: autor.

3.3.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroquímica amplamente usada para investigar processos de oxidação e redução de espécies moleculares. A técnica ganhou popularidade em pesquisas focadas em transferências de elétrons, sendo amplamente usada em áreas como a química inorgânica e o desenvolvimento de tecnologias para energia renovável.

Na voltametria cíclica, um potenciómetro aplica uma variação de potencial ao eletrodo de trabalho (WE) em relação ao eletrodo de referência (RE), e a corrente (ou densidade de corrente) resultante é registrada em um ciclo que parte de um alto potencial até um menor potencial e depois retorna ao potencial inicial, completando assim o chamado ciclo redox (redução-oxidação). Para que as medidas de corrente das reações entre WE e RE ocorram de forma correta, é necessário um contra-eletrodo (CE) que atua como terminal fechando o circuito de fluxo de elétrons entre WE e RE e para que CE não apresente reações interferentes no objeto de estudo (redox do analito), ele é composto de um material de alta condutividade e inércia química, como fio de platina, garantindo a eficiência da reação no WE, que é sempre oposta a reação no CE (sendo que esta não gera subprodutos que possam contaminar o analito) [18].

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica crucial para caracterizar o comportamento eletroquímico de supercapacitores, pois permite avaliar a capacidade de armazenamento e a eficiência da transferência de carga [19]. Utilizando o modelo RC (resistor-



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



capacitor) proposto por De Levie [20], com um supercapacitor ideal de capacitância constante em todas as tensões, quando a taxa de varredura $\frac{dV}{dt}$ é constante, a corrente **I** (Equação 1) também se mantém constante. Assim, o voltamograma cíclico ideal exibe uma forma retangular perfeita, como mostrado na Figura 4a. No entanto, na prática, existem vários fatores que causam desvios em relação ao gráfico de CV ideal. A Resistência em Série Equivalente (RSE) é adicionada em série com a capacitância ideal e é principalmente determinada pela resistência do eletrólito e do eletrodo, gerando um período de tempo necessário para que a corrente capacitativa estável seja alcançada, definido como a constante de tempo $\tau = RC$. Antes de atingir essa corrente capacitativa estável, a corrente aumenta lentamente no início da varredura positiva e da reversão, conforme ilustrado na Figura 4b. Outro tipo de resistência é chamada resistência de fuga, relacionada a reações redox indesejadas ou auto-descarga dentro do supercapacitor, estando em paralelo com a capacitância. Se a resistência de fuga tende ao infinito, o supercapacitor se comporta de forma ideal. Quanto menor for essa resistência, maior será a corrente de fuga, conforme mostrado na Figura 4c. A resistência de fuga pode ser calculada a partir do recíproco da inclinação da varredura positiva ou negativa. A combinação desses dois fatores é apresentada na Figura 4d, que se aproxima da assinatura eletroquímica de um supercapacitor real. Apesar desse modelo, ainda existem outros fatores que afetam a forma dos gráficos de CV, como a distribuição de tamanho de poros, especialmente para eletrodos feitos de materiais porosos.

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

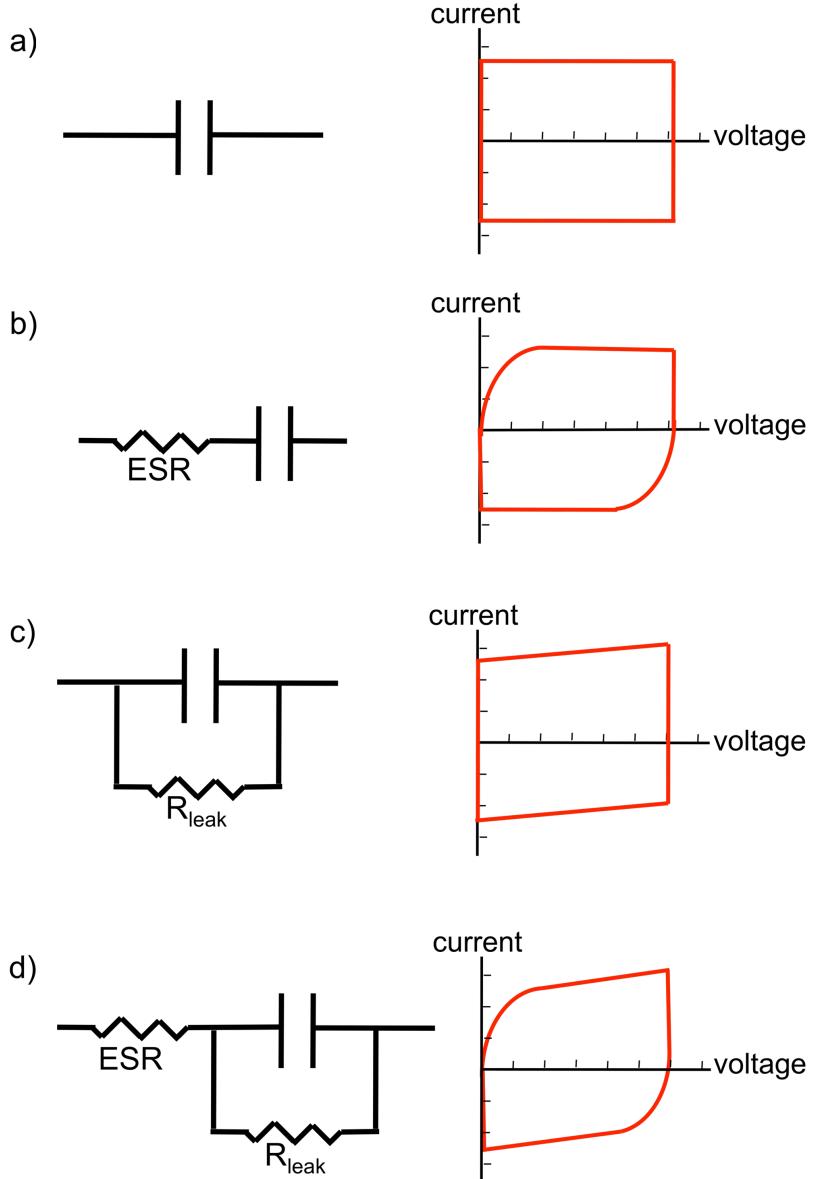


Figura 4: Voltamograma cíclico de a) um supercapacitor ideal, b) combinação de um supercapacitor e um resistor em série ou c) em paralelo, d) um supercapacitor com resistores em série e em paralelo ao mesmo tempo.

Fonte: [19].

A partir da técnica de voltametria cíclica, a capacidade de um capacitor pode ser calculada integrando a corrente (obtendo-se o gráfico de corrente versus tempo usando a taxa de varredura de potencial) e dividindo pelo intervalo de tensão, conforme a Equação 2.



$$C = \frac{I \ dt}{V} = \frac{Q}{V} \quad (2)$$

A Figura 5 mostra um voltamograma cíclico genérico:

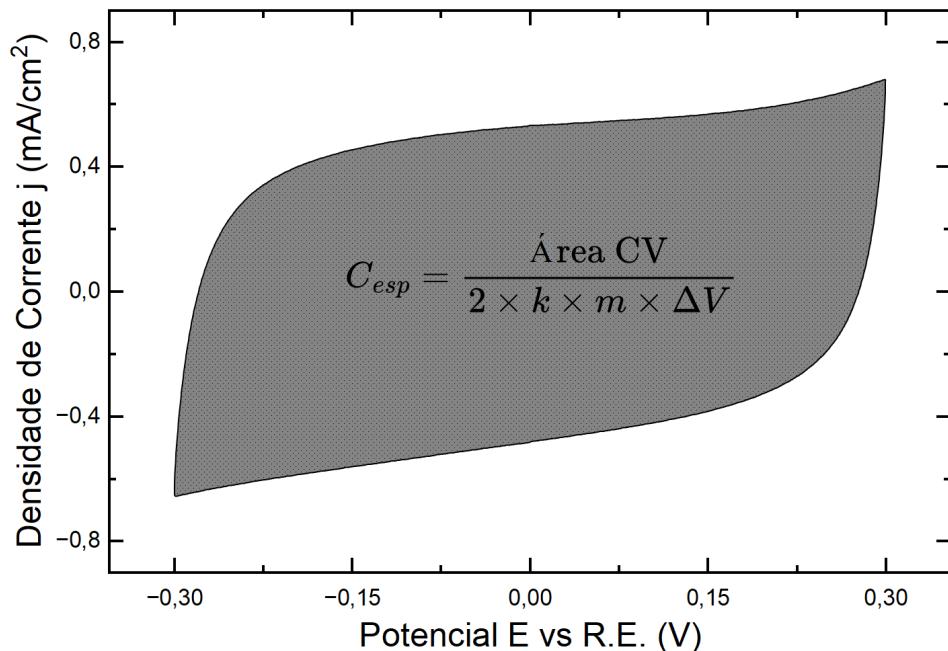


Figura 5: Determinação da capacidade específica dado um voltamograma cíclico.
Fonte: autor.

Para determinarmos a capacidade específica teremos a Equação 3:

$$C_{esp} = \frac{\text{Área CV}}{2 \times k \times m \times \Delta V} \quad (3)$$

Onde, **k**: taxa de varredura de potencial (mV/s), **m**: massa (g), **ΔV**: janela de potencial (V) e **C_{esp}** = capacidade específica (F/g).

Na Equação 3, o fator 2 no denominador é introduzido para normalizar a área repetida da curva de CV, que consiste em uma varredura anódica (do potencial inicial ao potencial final) e novamente uma varredura catódica (do potencial final ao potencial inicial) [21], [22].

3.3.3 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica

A espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que utiliza um sinal de corrente alternada (AC) com pequena amplitude (a fim de se manter a linearidade) para o estudo da resposta de baterias e supercapacitores em função da frequência [22].



Através da técnica de EIS é possível se analisar o ângulo de fase e a impedância complexa da bateria ou supercapacitor em função de um faixa de frequência (normalmente, entre 10 mHz e 50 MHz) [19]. Desta técnica originam-se dois tipos principais de gráficos, conhecidos como o diagrama de Bode e o diagrama de Nyquist (Figura 6). O diagrama de Bode usualmente representa a relação ângulo de fase (Φ) em função da frequência f , podendo também apresentar impedância Z em função da frequência f . Já o diagrama de Nyquist representa a relação impedância imaginária Z'' em função da impedância real Z' .

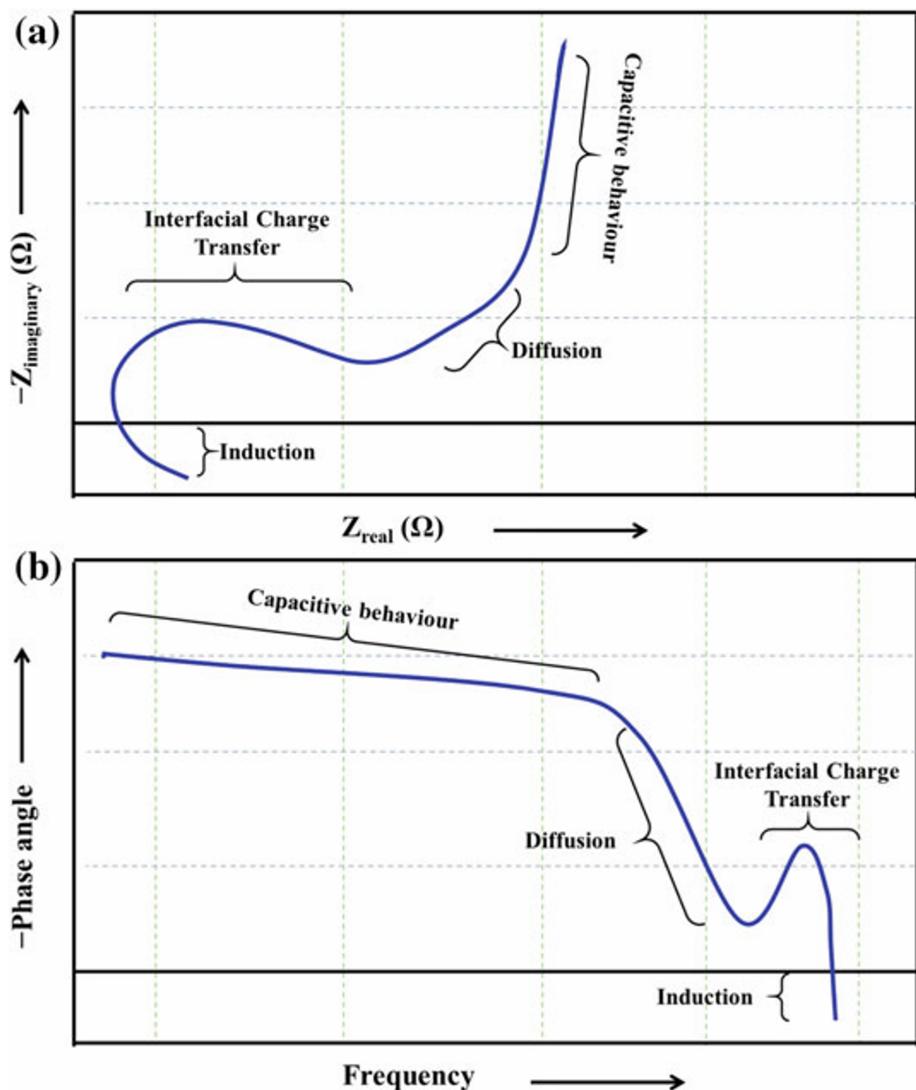


Figura 6: Representação esquemática de um plot a) do tipo Nyquist e b) do tipo Bode, tanto para supercapacitores quanto baterias.

Fonte: [22].

O diagrama de Nyquist pode ser essencial em elucidar uma série de processos que



ocorrem na bateria ou supercapacitor. Em geral, consideram-se três principais regiões do espectro de impedância: uma região semicircular que aparece na zona de alta frequência, uma porção linear com inclinação de 45° em relação ao eixo horizontal (chamada elemento de Warburg) na zona de frequência média (knee frequency — tradução livre — frequência de "joelho"), e outra porção linear com alta inclinação correspondente à capacitância de dupla camada na região de baixa frequência [22]. Pode haver ainda uma porção adicional chamada de "cauda indutiva" (da ordem de alguns microhenry, μH) devido ao efeito indutivo entre os eletrodos, resultante de separação não uniforme ou magnetismo anômalo desenvolvido nos átomos das bordas.

A porção semicircular da resposta em frequência representa a resistência de transferência de carga (frequentemente designada como R_{CT}) gerada na interface entre eletrodo e eletrólito. Essa região semicircular é comum em dispositivos supercapacitores, embora possa ser suprimida no diagrama de Nyquist devido à escala do gráfico. Esse fenômeno também é visível no diagrama de Bode, mas não como um pico acentuado, o que pode se dever a diversos fatores limitantes [22], [23], [24], [25], [26].

A EIS é usada principalmente para calcular o valor de RSE, essencial para derivar a potência específica de um supercapacitor. Esse cálculo pode ser realizado em configurações de dois e três eletrodos. No entanto, como a potência específica não é aplicável a medidas feitas em configuração de três eletrodos, a RSE deve ser avaliada exclusivamente para dispositivos supercapacitores de dois eletrodos [22].

3.3.4 Cronoamperometria

A cronoamperometria (CA) é uma técnica para estudo de eletroquímica que envolve o registro da corrente ou densidade de corrente j em função do tempo devido a aplicação de um potencial constante entre o eletrodo de trabalho (WE) e o eletrodo de referência (RE). Em processos controlados por difusão relaciona-se a corrente obtida diretamente com o gradiente de contração das espécies redutoras ou oxidantes presentes próximas a superfície do WE [27].

A Figura 7 apresenta a técnica CA do tipo degrau de potencial (potential-step) e de degrau duplo (double step) — na medida de double step aplica-se dois valores de potenciais. O primeiro, E_1 , é escolhido de tal forma que não são induzidas reações com espécies eletroativas e tem como objetivo carregar a dupla camada elétrica do WE. O segundo, E_2 , é aquele em que ocorre a redução das espécies eletroativas [17].

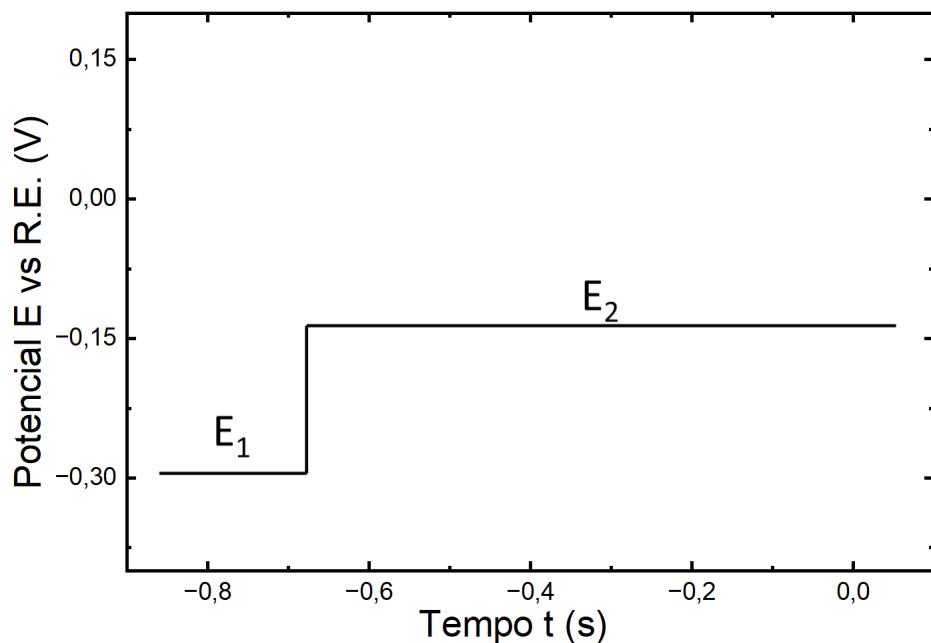


Figura 7: Cronoamperometria: Double potential step.
Fonte: autor.

A Figura 8 mostra um cronoamperograma genérico de um único de degrau de potencial, cujo potencial fixado geralmente corresponde ao potencial de início de reação — seja de oxidação ou redução. Medidas de CA, como ilustrado na Figura 8, são geralmente realizadas antes das análises de voltametria linear, visando aumentar a estabilidade das respostas eletroquímicas. Esse procedimento favorece o rearranjo do material catalítico sobre a superfície do eletrodo, o que melhora o processo de difusão e facilita a reorientação dos dipolos no solvente. Com isso, o processo de redução do CO₂ torna-se mais eficiente e estável.

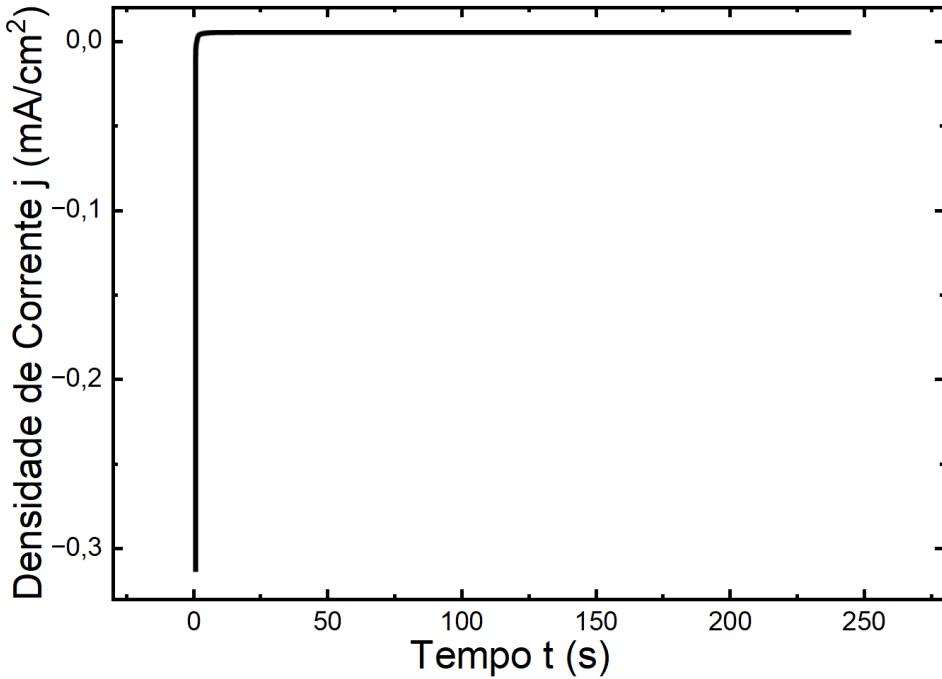


Figura 8: Cronoamperograma: Densidade de Corrente j em função do Tempo t .
Fonte: autor.

Além disso, essa técnica é utilizada na quantificação e qualificação dos produtos gerados na redução de CO₂. Para isso, aplica-se um potencial fixo para iniciar a reação de redução por um período prolongado (durando horas), o que permite a geração de produtos em concentrações mensuráveis [28]. A curva típica resultante, mostrada na Figura 8, revela, através dos valores de corrente, a concentração das espécies químicas geradas ao longo do tempo pelo processo de difusão. Outra informação crucial obtida é a estabilidade do sistema em estudo. Por meio da integração da curva amperométrica, também é possível determinar a carga envolvida, essencial para os cálculos de eficiência faradaica.



4 METODOLOGIA

4.1 Síntese de nanopartículas de cobre suportadas em óxido de grafeno

A síntese das nanopartículas de cobre suportadas em óxido de grafeno reduzido (CuNPs/rGO) foi realizada por meio de uma abordagem iterativa. Inicialmente, seguindo o método modificado de Hummers, obteve-se o GO utilizado neste trabalho (Figura 9).

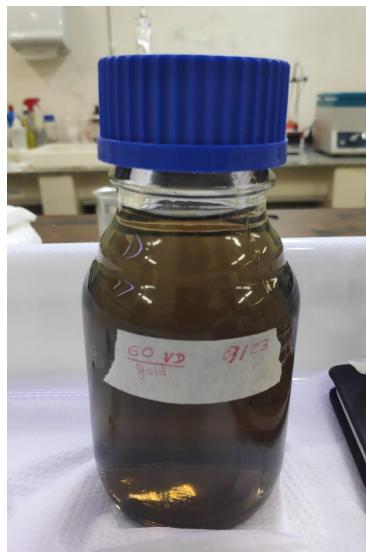


Figura 9: Óxido de Grafeno produzido pelo grupo AND.

Fonte: autor.

A obtenção do CuNPs/rGO se deu por meio de corredução do nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) e do GO em meio reacional com pH básico utilizando-se o borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor.

Inicialmente, uma solução alcalina foi preparada ao se dissolver 0,5 g de NaOH (pureza 98%, Dinâmica) em 5 mL de água deionizada. Paralelamente, 10 mg de GO foram dispersos e homogeneizados em banho ultrassônico, seguidos da adição de 12,43 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (pureza 98%, Sigma-Aldrich) dissolvidos em 5 mL de água deionizada. A mistura contendo GO, NaOH e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ foi mantida a 70 °C com agitação magnética. Foi preparada uma solução com o agente redutor usando 75,67 mg de NaBH_4 (pureza 98%, Sigma-Aldrich) — previamente diluído em 2 mL de água deionizada — que foi então adicionada à solução com GO, completando o processo de síntese após agitação adicional de 10 minutos a 70 °C.

Após a reação, o material foi submetido a um processo de centrifugação utilizando uma solução de lavagem preparada com água deionizada e álcool etílico em proporção 1:1, seguido de ciclos de centrifugação a 4000 rpm. Foram realizados vários ciclos até que o



pH da amostra estivesse entre 5 e 7 sendo posteriormente dispersa em água deionizada e armazenada para caracterizações.

A morfologia e a composição das nanopartículas foram analisadas por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectros de EDS, após o material ser homogeneizado por ultrassom.

Foram utilizados nesta síntese: Banho de ultrassom, agitador magnético, processador ultrassônico de ponta (Sonics VCX 500), balança analítica e centrífuga de 4000 rpm (Daiki 80-2B), Hidróxido de sódio (NaOH), Copper (II) nitrate hemi(penta-hydrate), Sodium borohydride e Óxido de Grafeno.

Espera-se obter após a síntese do nanocompósito obter uma proporção mássica entre rGO e partículas de cobre de 3:2. Isso se deve as massas iniciais utilizadas de GO e de Cu(NO₃)₂ anterior a corredução.

A Figura 10 representa um fluxograma resumido das etapas de síntese descritas acima:

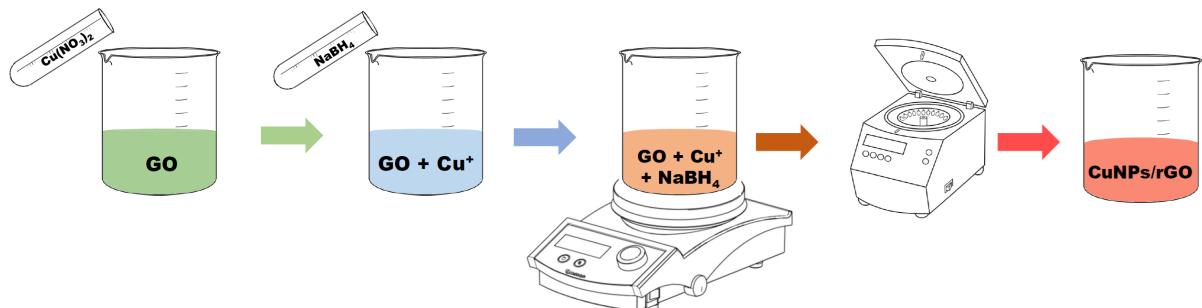


Figura 10: Fluxograma da síntese de CuNPs/rGO.

Fonte: autor.

4.2 Caracterização Morfológica

A caracterização das amostras foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), obtidos no microscópio eletrônico de marca Jeol (JSM 6380LV) disponível no Laboratório Multusuário de Análises de Materiais (MULTLAM) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). As imagens foram obtidas com tensão de aceleração de 10 kV e foram preparadas com recobrimento de ouro por sputtering. Por meio dessas análises, foi possível observar a morfologia nanoscópica do material e verificar a formação das CuNPs/rGO sintetizadas.

4.3 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram conduzidas utilizando o potenciómetro/galvanostato (estaçao de trabalho eletroquímica) de marca CorrTest e modelo CS310 em conjunto com



uma célula eletroquímica com capacidade para 100 mL de eletrólito composta por três eletrodos (WE, CE e RE) e duas entradas para gás, como ilustrado nas Figuras 11 e 12.

Para o eletrodo de referência foi utilizada uma pseudorreferência de prata Ag^0 em forma de fio de prata. O contra eletrodo utilizado foi um fio de platina. O eletrodo de trabalho consiste de carbono vítreo com uma área circular de $0,196 \text{ cm}^2$ sobre o qual foi depositado a CuNPs/rGO em camadas através do método de gotejamento.

O método de gotejamento, Figura 13, consiste em aplicar o material em solução e bem disperso sobre a superfície do WE polida, aplica-se uma gota que recobre todo a área e espera-se secar em uma estufa à 60°C e depois repete-se o processo até obter-se uma camada consistente de material, utilizou-se 0,35 mg de material em cada medida. O eletrólito utilizado consiste em uma solução contendo soluto 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilâmônio (TBAPF_6) (774 mg) e solvente acetonitrila (CH_3CN , 20 mL).

A acetonitrila possui vantagem de se adsorver oito vezes mais CO_2 quando comparado à água e também possui baixa disponibilidade de hidrogênio, evitando assim a formação de H_2 no cátodo [29], [5].

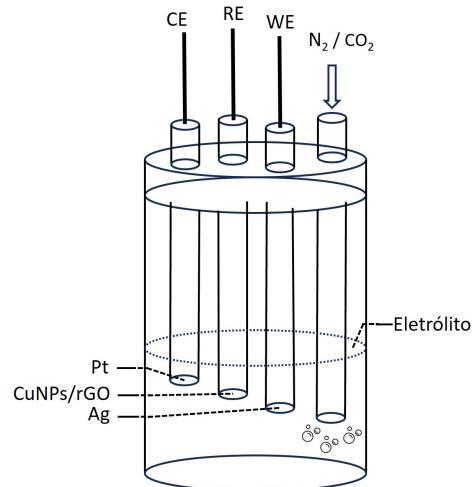


Figura 11: Esquemático da célula eletroquímica de 3 eletrodos.
Fonte: autor.



Figura 12: Exemplo de célula eletroquímica com 3 eletrodos.
Fonte: autor.



Figura 13: Método de gotejamento para deposição de material no WE.
Fonte: autor.

Uma vez montada a célula de três eletrodos e na presença do eletrólito, introduzimos gás nitrogênio através de uma das entradas, utilizando uma montagem que permite o borbulhamento de N₂ advindo de um cilindro contendo nitrogênio líquido, como mostrado na Figura 14. O nitrogênio como gás inerte tem como objetivo expurgar o eletrólito de qualquer CO₂ para que seja feita uma medida de controle. Assim, após saturar o eletrólito com N₂ por 30 minutos, são realizadas as medidas de LSV, EIS e CV.



Figura 14: Esquema de borbulhamento de nitrogênio.

Fonte: autor.

Após as medidas com N₂, saturou-se o eletrólito com CO₂ através de borbulhamento por 30 minutos, utilizou-se um cilindro estoque de CO₂ e um fluxímetro da marca Chengxin e modelo LZM para controle do processo de borbulhamento, controle este necessário para maior adsorção do CO₂ no meio. Após a saturação do meio com CO₂, realizamos as medidas de LSV, EIS, CV e CA, sendo a cronoamperometria a última, para verificar a estabilidade do eletrocatalisador ao longo do tempo e estudar o desempenho catalítico da reação de redução com o uso. Após as medidas com CO₂, fez-se outros estudos adicionando-se água deionizada ao meio, o que permite a formação de produtos advindos da reação de redução do CO₂ o que modifica a atividade catalítica do eletrocatalisador. Ao disponibilizarmos íons H⁺ ao sistema por adição da água estamos realizando o ajuste fino do meio eletrolítico para a cinética de reação ocorrer, melhorando o desempenho com baixo teor de água [30].

As medidas LSV foram conduzidas em uma janela de potencial de 0 V à -1,1 V (E vs NHE) em uma velocidade de varredura de 10 mV/s. As medidas de CV foram conduzidas em uma janela de potencial de +0,2 V à -0,4 V (E vs NHE) e velocidade de varredura de 50 mV/s. As medidas de LSV foram conduzidas em uma faixa de frequência de 10 kHz à 0,1 Hz. Já as medidas de CA foram conduzidas com um potencial aplicado de -0,6 V (E vs NHE) por 1 hora.



4.4 Potencial de Referência

Para este estudo utilizamos como eletrodo de referência um fio de prata, o que corresponde a uma pseudorreferência em Ag^0 , assim, recomenda-se que esta pseudorreferência seja calibrada medindo-se o potencial de redução padrão de um par redox bem conhecido. Neste sentido, utilizamos o ferricianeto ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$) proveniente do ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) difundido no meio descrito na sessão anterior ($\text{TBAPF}_6 + \text{CH}_3\text{CN}$). O par redox resultante vem da redução reversível de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, assim como reportado em literaturas anteriores [31], [32].

A Figura 15 mostra o par redox ferricianeto/ferrocianeto utilizado como padrão na solução 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio em acetonitrila. Na Figura 15 pode-se observar os potenciais de pico catódico e pico anódico, sendo $E_{pc} = -0,95 \text{ V}$ e $E_{pa} = -0,80 \text{ V}$. Desta forma, para referenciar os voltamogramas obtidos em relação ao par redox ferricianeto/ferrocianeto devemos somar 0,95 V deslocando o voltamograma e corrigindo para a referência de ferricianeto/ferrocianeto. Da mesma forma, chegamos a conclusão de que o potencial de redução do par redox do ferricianeto/ferrocianeto é de $-0,15 \text{ V vs NHE}$. Assim, para os voltamogramas referenciados em ferricianeto basta subtrair-se 0,15 V ao voltamograma para obter-se a referência em NHE.

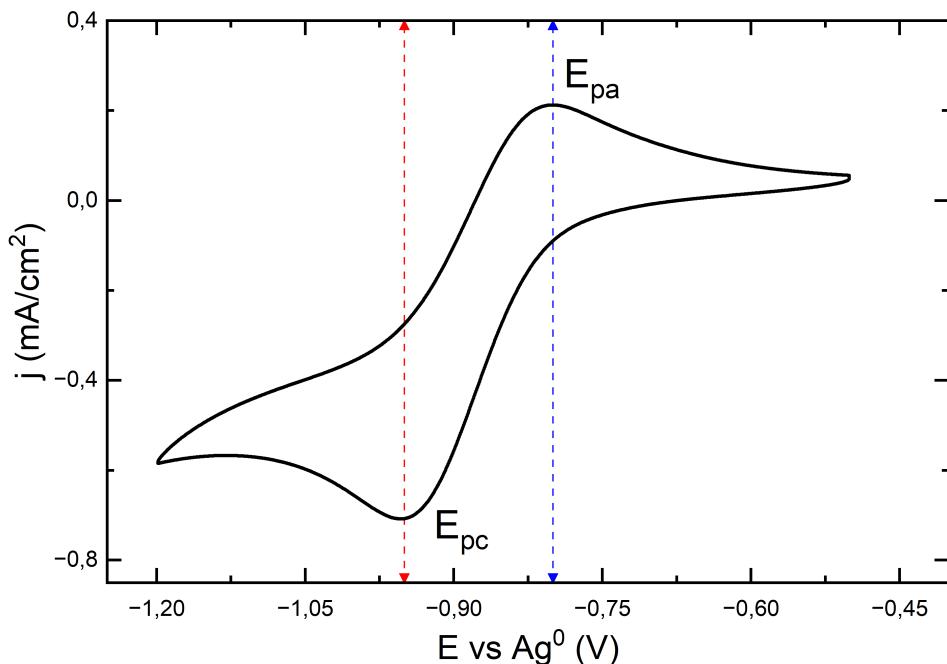


Figura 15: Voltametria cíclica do par redox ferricianeto/ferrocianeto como padrão em solução 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio em acetonitrila.

Fonte: autor.



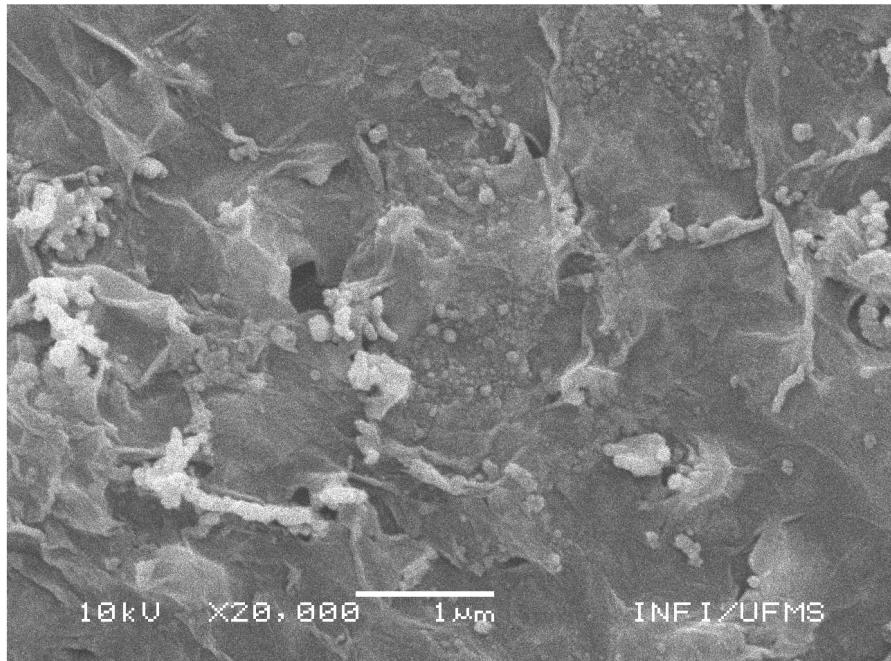
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Óxido de grafeno reduzido com cobre

As imagens de MEV mostraram a presença de aglomerados de nanopartículas de cobre sobre a estrutura do óxido de grafeno, indicando a formação de CuNPs/rGO. A análise de EDS confirmou a composição química das amostras, evidenciando a presença de cobre e de GO conforme a estrutura esperada. Os resultados podem ser apreciados nas Figuras 16, 17 e na Tabela 1.



A)



B)

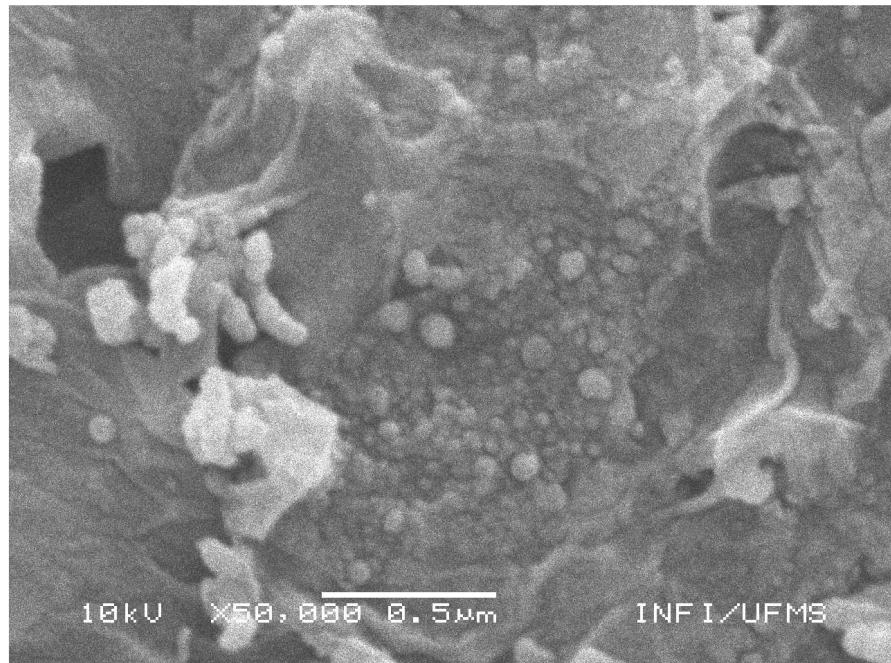


Figura 16: Imagens obtida por MEV das CuNPs/rGO em uma amostra recoberta com ouro, magnificações de a) 20.000x e b) 50.000x.

Fonte: autor.

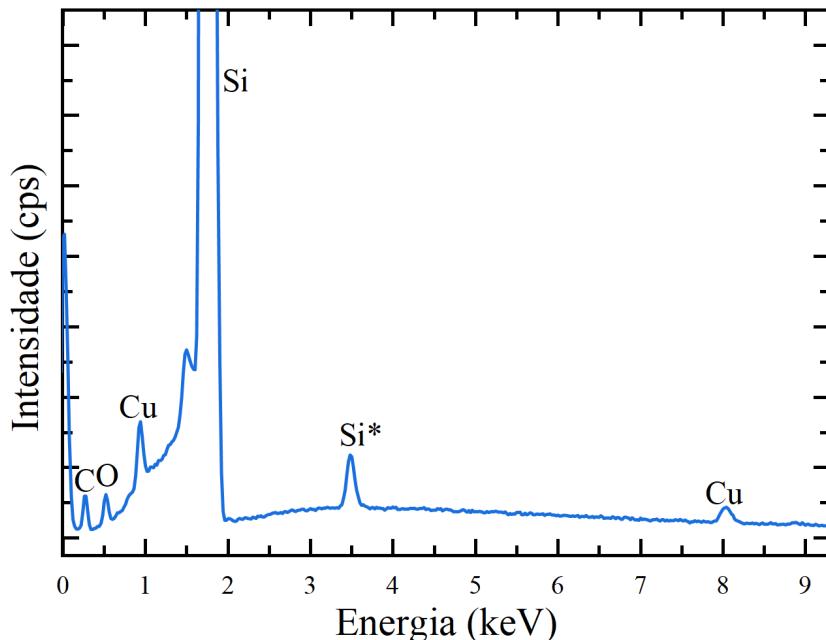


Figura 17: Espectros EDS para amostra de CuNPs/rGO.
Fonte: autor.

Tabela 1: Mapeamento do espectro somado obtido por EDS.

Elemento	Tipo de Linha	% do peso total	Desvio σ da % do peso total	% atômica
C	Série K	54,09	1,32	64,53
O	Série K	37,48	1,32	33,57
Cu	Série K	8,43	0,46	1,90
Total		100,00		100,00

Fonte: autor.

A formação do nanocompósito CuNPs/rGO é evidenciada pela micrografia da Figura 16. É possível observar partículas de cobre sobre uma matriz de rGO. Matriz esta que possui a microestrutura esperada para folhas de óxido de grafeno reduzido, considerando-se fatores como empilhamento e dispersão em solução.

Essas partículas de cobre apresentam morfologia predominantemente esférica e diâmetros estimados na faixa de dezenas de nanômetros. Observa-se também a formação de aglomerados concentrados em certas regiões da superfície do rGO. A presença destes aglomerados deve-se provavelmente à distribuição heterogênea de sítios de nucleação e à ausência de dispersantes durante a síntese do material, havendo assim a coalescência das partículas. A aglomeração de partículas afeta negativamente o desempenho catalítico uma vez que há redução da área superficial ativa.

Em algumas análises foi estudado a possibilidade do recobrimento com ouro por sputtering para evitar efeitos de carregamento na análise de MEV. Mas, este procedimento



foi considerado desnecessário devido à sua interferência durante a medida do tamanho de partícula e do fato das micrografias realizadas sem recobrimento retornarem resultados satisfatórios, uma vez que a amostra em si apresenta características condutoras.

A Figura 17 apresenta o espectro de EDS obtido para a mostra de CuNPs/rGO sem recobrimento de ouro. Desta forma confirma-se a presença dos elementos cobre (Cu), carbono (C) e oxigênio (O). Também foi identificado o silício (Si), que apresenta contagem muito elevada relativamente aos outros elementos. A presença do Si se deve ao substrato utilizado para suporte da amostra composto de sílica (SiO_2). Já a presença do pico de Si em 3,5 keV (sinalizado por *) só pode ser justificada por um artefato de "pico soma" em que os dois pacotes de raio-x são detectados simultaneamente, percebendo-se a energia como o dobro.

De acordo com a Tabela 1 e desconsiderando-se a contagem para Si, observa-se que a amostra é majoritariamente composta por carbono (54,09% em peso; 64,53% atômico) e oxigênio (37,48% em peso; 33,57% atômico) correspondente a matriz de rGO. O cobre está presente em baixas concentrações (8,43% em peso; 1,90% atômico) na forma de partículas e aglomerados sobre a matriz de rGO. Esses resultados se correlacionam às micrografias de MEV de forma qualitativa, fornecendo a morfologia geral das CuNPs/rGO.

A microestrutura observada é essencial para o desempenho do nanocompósito como eletrocatalisador uma vez que a matriz de rGO fornecerá alta área superficial para a disposição das partículas de cobre que uma vez ancoradas em sua estrutura serão funcionalizadas como sítios ativos para a cinética das reações de redução de CO_2 .

5.2 Voltametria de Varredura Linear (LSV)

Cada experimento foi realizado sob saturação de gás nitrogênio N_2 (gás inerte) para uma situação controle, sem reação de redução e depois sob saturação de CO_2 , havendo assim a reação de redução esperada. A corrente foi normalizada pela área do eletrodo de trabalho WE ($0,196\text{cm}^2$), obtendo-se assim, a densidade de corrente j .

A Figura 18 apresenta dois voltamogramas de LSV na situação em que o eletrólito (TBAPF₆ + CH₃CN) está saturado com gás nitrogênio N_2 e outro com CO_2 . No ensaio com N_2 , observa-se apenas uma variação suave da densidade de corrente, característica de processos não-faradaicos, o que indica a ausência de reações de redução significativas no intervalo estudado. Já na condição com CO_2 , observa-se uma queda expressiva da densidade de corrente a partir de determinado potencial, associada ao início da reação de redução do CO_2 . O potencial correspondente ao início desse processo é de -0,51 V.

No eletrólito saturado com CO_2 é possível notar um aumento acentuado de densidade de corrente (em módulo) por volta de -0,60 V, isso se deve provavelmente a formação de novas espécies químicas em meio aprótico [12].

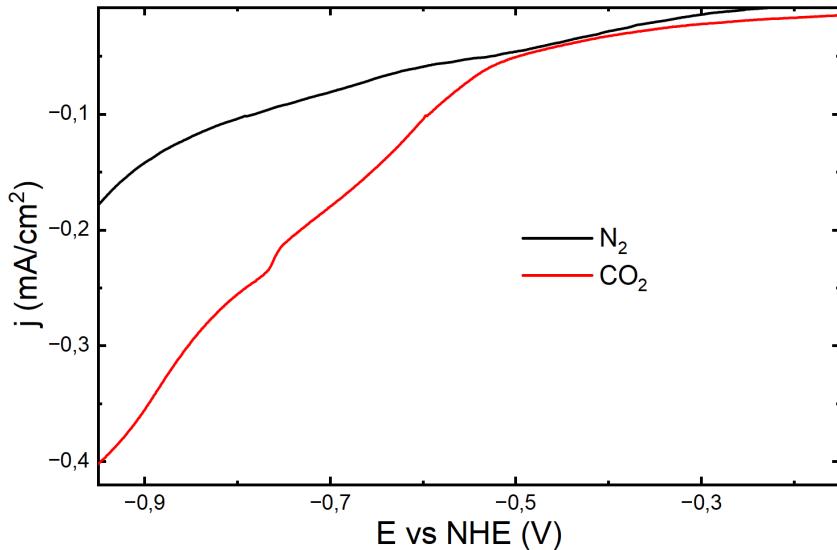


Figura 18: Voltametria de Varredura Linear das CuNPs/rGO, comparativo entre eletrólito saturado com N_2 e saturado com CO_2 .

Fonte: autor.

A Figura 19 apresenta os voltamogramas de LSV, comparando o eletrólito saturado com CO_2 com a adição de água. Percebe-se que, com o aumento de teor de água, o potencial de início de reação de redução é deslocado para valores menos negativos (Tabela 3) e ocorre um aumento da densidade de corrente catódica (Tabela 2).

Esta observação elucida o mecanismo da reação de redução. O eletrólito de acetonitrila é conhecido como aprótico, ou seja, não fornece íons de H^+ para o meio. A reação de redução de CO_2 para produtos como o ácido fórmico é um processo que consome prótons (íons H^+).

Portanto, ao adicionarmos água (H_2O) estamos adicionando uma fonte de prótons ao meio reacional, permitindo que a reação de redução ocorra em menor potencial. Assim, a cinética da reação é melhorada, o potencial de início de reação de redução é diminuído e há um aumento na densidade de corrente catódica.

Os produtos da $RRCO_2$ esperados são: o monóxido de carbono, o metanol, o etanol, o eteno e o ácido fórmico de acordo com [30]. Ainda, para um eletrólito de acetonitrila com baixo teor de água predomina-se a formação de monóxido de carbono, (bi)carbonatos — CO_3^{2-} e HCO_3^- — e, ácido fórmico ($HCOOH$) [33].

Também é possível observar, em alguns casos, uma diminuição momentânea da densidade de corrente (em módulo) devido a fatores como a sensibilidade do experimento em escalas de microampere ou a formação de produtos na interface do eletrodo, sem a devida circulação pelo eletrólito, o que acrescenta uma resistência indesejada ao sistema.

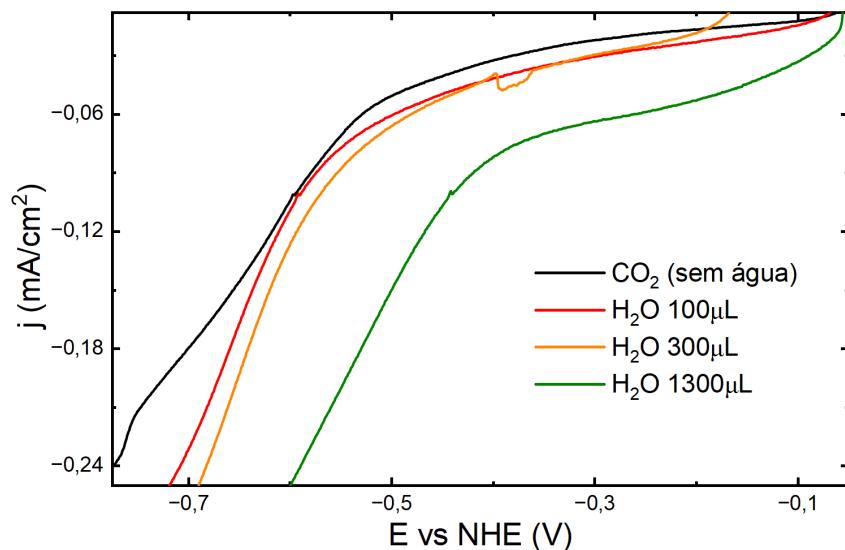


Figura 19: Voltametria de Varredura Linear das CuNPs/rGO, comparativo variando a quantidade de água na solução.

Fonte: autor.

A Figura 20 contém o voltamograma da medida de LSV na situação em que o eletrólito saturado com CO_2 foi submetido a CA subsequentes com 1 hora de duração (CO_2 = medida logo após saturação do eletrólito, $\text{CA}_1\text{-CO}_2$ = medida após 1h total de cronoamperometria, $\text{CA}_2\text{-CO}_2$ = medida após 2h total de cronoamperometria). Podemos verificar que a atividade catalítica tende a melhorar após os ciclos de CA. Esta melhoria sugere ativação eletroquímica nesta janela de tempo em contraste a degradação do eletrocatalisador, o que é esperado ocorrer após longos períodos de tempo.

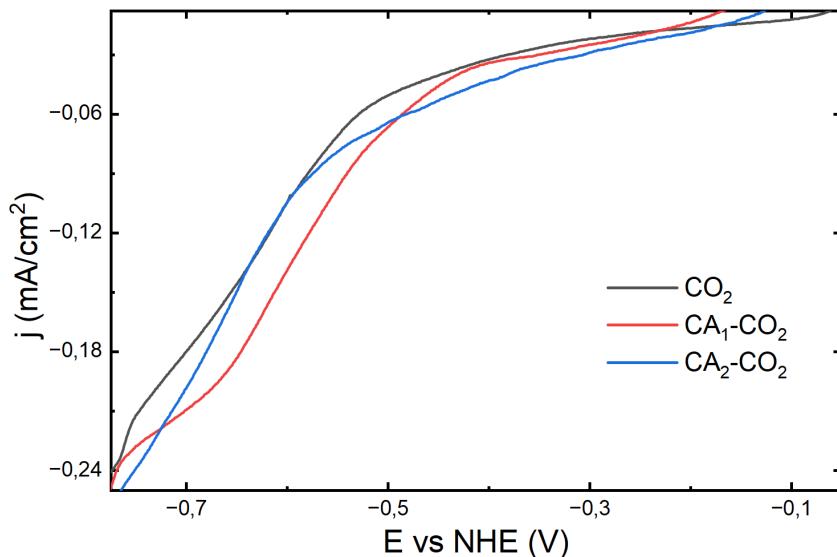


Figura 20: Voltametria de Varredura Linear das CuNPs/rGO, comparativo após CAs: 0, 1 e 2 horas.

Fonte: autor.

Para adquirirmos as densidades de correntes catódicas de redução (RRCO_2) fixamos o potencial em -0,60 V vs NHE. Este potencial foi escolhido pois garante que, para as situações estudadas, houve o início da redução além de estar suficientemente deslocado da região do início da reação para uma medida mais precisa.

A Tabela 2 mostra as densidades de correntes catódicas das diferentes situações citadas no potencial fixo de -0,60 V vs NHE.

Tabela 2: Densidade de corrente para as diferentes situações de eletrólito no início de reação de CO_2 no potencial de -0,6 V vs NHE.

Eletrólito	$j - \text{RRCO}_2$ (mA/cm^2)
N_2	-0,05
CO_2	-0,10
H_2O 100 μL	-0,11
H_2O 300 μL	-0,13
H_2O 1300 μL	-0,25

Fonte: autor.

Como esperado, a densidade de corrente em N_2 é próxima de zero e, em ordem decrescente, os maiores módulos de densidades de correntes são para a situação com 1300 μL , 300 μL , 100 μL de água e eletrólito sem presença de água (apenas CO_2).



Da mesma forma, é possível encontrar os potenciais de início de reação de redução de CO₂ e compará-los, como apresentado na Tabela 3. Pode-se observar uma diferença de potencial entre o meio saturado em N₂ e CO₂ de $\Delta = 0,38\text{ V}$. Da mesma forma, registra-se que não há mudança no potencial entre o meio saturado com CO₂ e com 100 μL de água ($\Delta = 0,00\text{ V}$). Há uma pequena diferença de potencial entre o meio saturado com CO₂ e com 300 μL de água ($\Delta = 0,02\text{ V}$). E, observa-se uma significativa diferença de potencial entre o meio saturado em CO₂ e com 1300 μL de água ($\Delta = 0,14\text{ V}$).

Tabela 3: Potenciais de RR_{CO₂} para as diferentes situações de eletrólito.

Eletrólito	E vs NHE - RR _{CO₂} (V)
N ₂	-0,98
CO ₂	-0,60
H ₂ O 100 μL	-0,60
H ₂ O 300 μL	-0,58
H ₂ O 1300 μL	-0,46

Fonte: autor.

5.3 Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIS)

A Figura 21 mostra um gráfico do tipo diagrama de Nyquist das CuNPs/rGO.

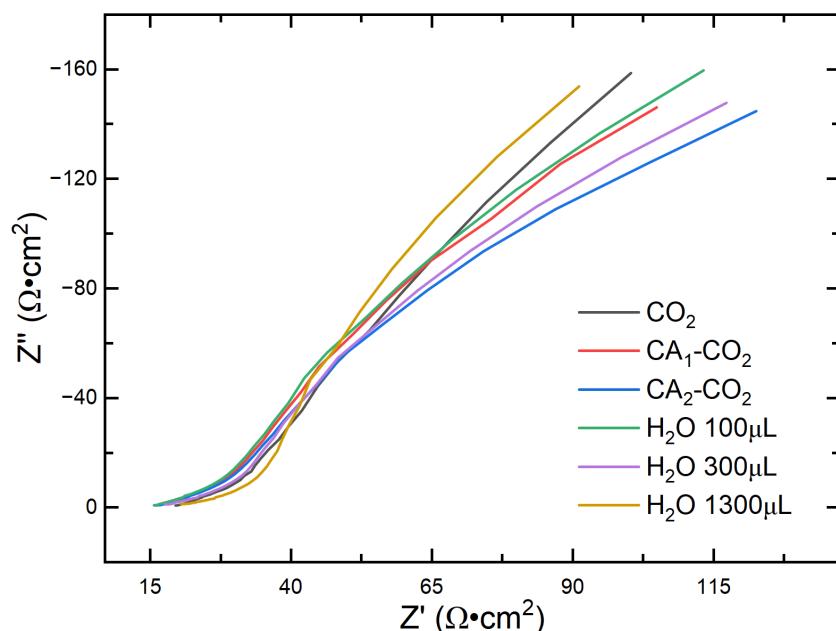


Figura 21: Espectroscopia por Impedância Eletroquímica das CuNPs/rGO.
Fonte: autor.



A partir da análise de EIS, podemos inferir qualitativamente que há uma boa interface de contato entre as interfaces do eletrodo de trabalho WE e o nanomaterial depositado por gotejamento, uma vez que não se percebe a presença de artefatos como oscilação de sinal e ruído no início da medida e, é observado o comportamento esperado para este tipo de material, ou seja, uma relação aproximadamente linear entre Z' (real) e Z'' (complexo).

A partir dos dados de EIS, é possível obter a RSE do sistema analisando os valores de impedância real em 1000 Hz, os valores para cada eletrólito estão expressados na Tabela 4.

Tabela 4: ESR para as diferentes situações de eletrólito.

Eletrólito	ESR (Ω)
CO_2	21
$\text{CA}_1\text{-CO}_2$	17
$\text{CA}_2\text{-CO}_2$	18
$\text{H}_2\text{O } 100\mu\text{L}$	17
$\text{H}_2\text{O } 200\mu\text{L}$	19
$\text{H}_2\text{O } 1300\mu\text{L}$	22

Fonte: autor.

5.4 Voltametria Cíclica (CV)

A Figura 22 mostra o voltamograma cíclico comparativo entre o meio eletrolítico inerte, saturado com CO_2 , estabilizado após CAs e com baixos teores de água.

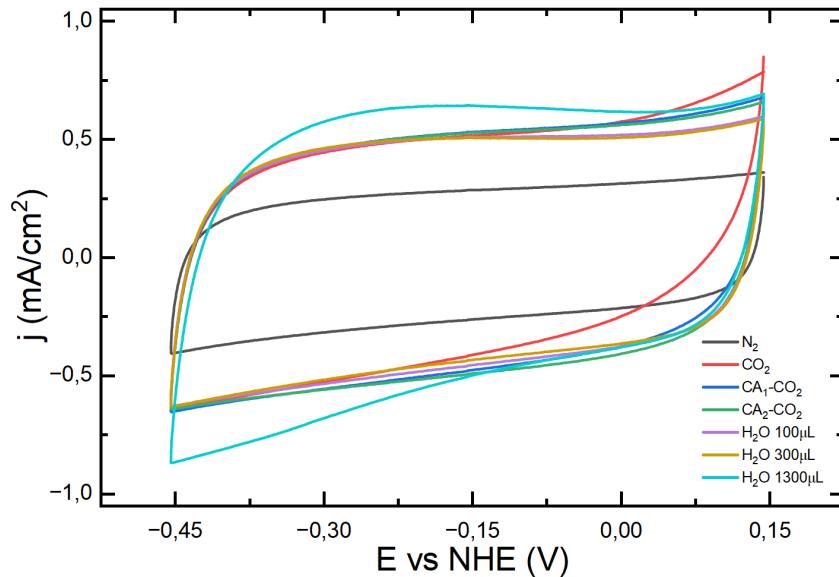


Figura 22: Voltametria Cíclica (CV) das CuNPs/rGO.

Fonte: autor.

Observa-se que o voltamograma característico das CuNPs/rGO neste eletrólito ($TBAPF_6 + CH_3CN$) se aproxima de um supercapacitor em que a Resistência em Série Equivalente (RSE), valores explicitados na Tabela 4, confere ao voltamograma curvas em seus vértices e, também resistência de fuga, fornecida pela inclinação do voltamograma. É possível avaliar que a área para N_2 é menor em relação as outras e que conforme há a adição de água ao meio há o aumento da área, entretanto, há também o aumento da resistência de fuga, conferindo maior inclinação ao voltamograma.

A capacidade específica pode ser obtida através do voltamograma cíclico, Figura 23:

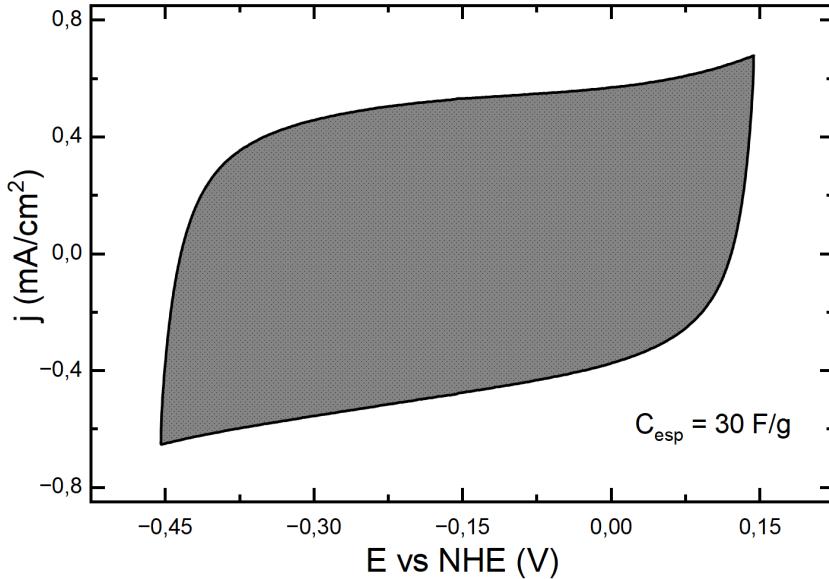


Figura 23: Capacitância específica da CuNPs/rGO em eletrólito saturado com CO₂ obtida após 1^a cronoamperometria através da medida de CV.

Fonte: autor.

A Figura 23 apresenta o valor de capacidade específica ($C_{esp} = 30 \text{ F/g}$) das CuNPs/rGO em eletrólito saturado com CO₂ após a cronoamperometria. Este valor foi calculado através da Equação 3.

Para fins de comparação construímos a Tabela 5 a partir da Figura 22.

Tabela 5: Capacitância específica obtida através dos voltamogramas cíclicos.

Eletrólito	Capacitância Específica (F/g)
N ₂	17
CO ₂	28
CA ₁ -CO ₂	30
CA ₂ -CO ₂	31
H ₂ O 100 μ L	29
H ₂ O 200 μ L	29
H ₂ O 300 μ L	35

Fonte: autor.

5.5 Cronoamperometria (CA)

A Figura 24 representa o cronoamperograma das CuNPs/rGO no eletrólito (TBAPF₆ + CH₃CN) saturado com CO₂.

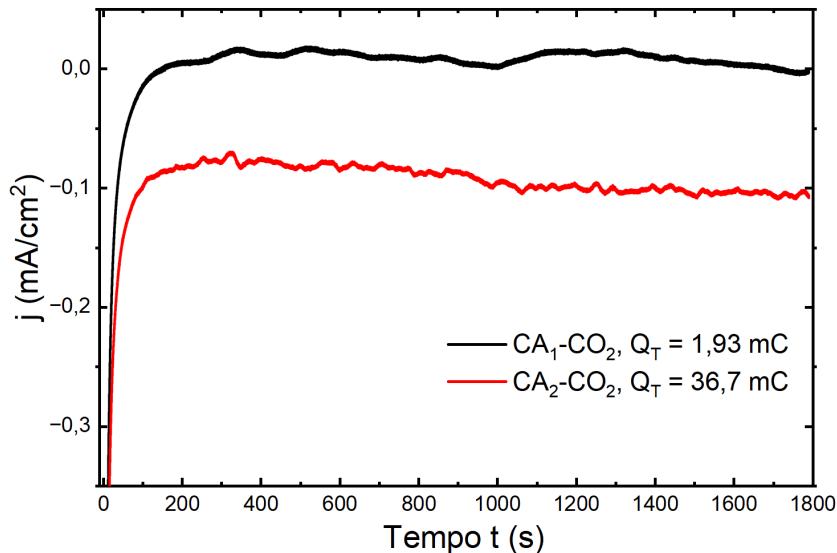


Figura 24: Cronoamperograma das CuNPs/rGO em eletrólito saturado com CO₂.

Fonte: autor.

A partir do cronoamperograma obtido, podemos calcular a quantidade de carga total utilizada durante a reação de redução de CO₂. Para isso utilizamos o método de integração da área de CA, sabendo-se que $dQ = I \cdot dt$, teremos a seguinte equação:

$$Q_T = \text{Área CA} \times 0,196 \text{ cm}^2 \quad (4)$$

Dessa forma, a partir da Equação 4 e da Figura 24, verificamos que, após a segunda cronoamperometria a quantidade de carga total (Q_T) utilizada foi aproximadamente 19 vezes maior que a primeira (de 1,93 mC para 36,7 mC).

Inicialmente, esse resultado poderia ser atribuído à estabilização do eletrocatalisador, entretanto, o aumento da densidade de corrente indica também uma ativação eletroquímica. Um dos mecanismos que pode justificar essa ativação é a redução de partículas de cobre oxidadas (Cu_xO) para a forma metálica (Cu⁰) na interface eletrodo-eletrolito, aumentando a atividade catalítica.



6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi investigada a síntese e aplicação de nanopartículas de cobre suportadas em óxido de grafeno reduzido (CuNPs/rGO). A síntese e caracterização do material mostraram que o nanocompósito apresenta sinergia entre rGO e nanopartículas de Cu favorável à aplicação como eletrocatalisador na reação de redução de CO₂.

O rGO atuou como suporte de alta área superficial e boa condutividade elétrica, facilitando a transferência eletrônica durante eletrocatalise, enquanto as CuNPs atuaram como sítios de atividade catalítica.

Durante o trabalho, verificou-se a ativação catalítica do material, evidenciada pelo aumento da carga total durante medidas de CA. Obteve-se um aumento aproximado da carga total usada de 19 vezes (de 1,93 mC para 36,7 mC). Hipotetiza-se que essa ativação tem como mecanismo a redução de óxidos de cobre (Cu_xO) para cobre metálico (Cu⁰), a forma mais ativa das partículas de cobre.

Além disso, por meio de investigação da reação de redução através de LSV e do estudo em diferentes meios reacionais (eletrólitos), foi possível verificar a função essencial da água na eletrocatalise do CO₂. Em meio aprótico, onde não há íons de H⁺ disponíveis, a reação de redução é dificultada e o potencial de início de reação redução é elevado. Já na presença de água, havendo íons de H⁺ disponíveis para reação de redução, a densidade de corrente catalítica aumenta e o potencial de início de RRCO₂ cai.

Apesar dos resultados promissores, encontramos algumas limitações e áreas a melhorar. A análise de MEV, Figura 16, indicou a formação de aglomerados de partículas de cobre, o que reduz a área superficial ativa, o que afeta diretamente o desempenho do eletrocatalisador. Assim, há espaço para otimização da síntese e dispersão das partículas.

Há também várias caracterizações e estudos que podem ser explorados para tornar este trabalho mais conclusivo. A quantificação de produtos gerados na reação de redução é essencial para determinar a eficiência do eletrocatalisador e sua seletividade catalítica. Técnicas de cromatografia são as mais indicadas nesse caso. Os possíveis produtos a serem formados são o monóxido de carbono, etanol, metanol e ácido fórmico. O estudo de estabilidade em longo prazo também é necessário, uma vez que catalisadores tendem a sofrer com degradação ao longo do tempo, processos de desativação e envenenamento de sítios.



REFERÊNCIAS

- [1] DAVIS, Steven J. et al. Net-zero emissions energy systems. *Science*, [s. l.], v. 360, n. 6396, p. eaas9793, 2018.
- [2] ALVES, Diego C. B. et al. Copper nanoparticles stabilized by reduced graphene oxide for CO₂ reduction reaction. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 2, 2015.
- [3] CAO, Changsheng; WEN, Zhenhai. Cu nanoparticles decorating rGO nanohybrids as electrocatalyst toward CO₂ reduction. *Journal of CO₂ Utilization*, [s. l.], v. 22, p. 231–237, 2017.
- [4] LIMA, Fábio; FORTUNATO, Guilherme V.; MAIA, Gilberto. A remarkably simple characterization of glassy carbon-supported films of graphite, graphene oxide, and chemically converted graphene using Fe(CN)₃₆/Fe(CN)₄₆ and O₂ as redox probes. *RSC Advances*, [s. l.], v. 3, n. 24, p. 9550–9560, 2013.
- [5] VASILEFF, Anthony; ZHENG, Yao; QIAO, Shi Zhang. Carbon Solving Carbon's Problems: Recent Progress of Nanostructured Carbon-Based Catalysts for the Electrochemical Reduction of CO₂. *Advanced Energy Materials*, [s. l.], v. 7, n. 21, p. 1700759, 2017.
- [6] HORI, Y. et al. “Deactivation of copper electrode” in electrochemical reduction of CO₂. *Electrochimica Acta*, [s. l.], v. 50, n. 27, p. 5354–5369, 2005.
- [7] KYRIACOU, George; ANAGNOSTOPOULOS, Augoustinos. Electrochemical reduction of CO₂ at Cu + Au electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, [s. l.], v. 328, n. 1, An International Journal Devoted to All Aspects of Electrode Kinetics, Interfacial Structure, Properties of Electrolytes, Colloid and Biological Electrochemistry, p. 233–243, 1992.
- [8] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. MENEGUZZI. Ciencia e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro, RJ, 2016.
- [9] GIUBILEO, Filippo et al. Field Emission from Carbon Nanostructures. *Applied Sciences*, [s. l.], v. 8, p. 526, 2018.
- [10] ZARBIN, A. J. G. Carbono: essencial e versátil. *Ciência Hoje*, v. 356, 2019. Disponível em: <https://cienciahoje.org.br/artigo/carbono-essencial-e-versatil/>. Acesso em: 28 de nov. de 2025.
- [11] MARCANO, Daniela C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, [s. l.], v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.
- [12] CHUA, Chun Kiang; PUMERA, Martin. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 291–312, 2013.



- [13] HE, Heyong et al. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, [s. l.], v. 100, n. 51, p. 19954–19958, 1996.
- [14] GEIOUSHY, R. A. et al. High efficiency graphene/Cu₂O electrode for the electrochemical reduction of carbon dioxide to ethanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, [s. l.], v. 785, p. 138–143, 2017.
- [15] PEI, Songfeng; CHENG, Hui-Ming. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, [s. l.], v. 50, n. 9, Festschrift dedicated to Peter A. Thrower, Editor-in-Chief, 1972 - 2012, p. 3210–3228, 2012.
- [16] LIU, Qing-ming et al. Preparation of Cu nanoparticles with NaBH₄ by aqueous reduction method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 117–123, 2012.
- [17] BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.; WHITE, Henry S. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 3. ed. [S. l.]: John Wiley Sons Ltd, 2022.
- [18] ELGRISHI, Noémie et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, [s. l.], v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.
- [19] HUANG, Peihua. On-chip micro-supercapacitors based on nano-structured carbon materials. 2013. PHD Thesis - Université Paul Sabatier - Toulouse III, [s. l.], 2013.
- [20] DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta*, [s. l.], v. 8, n. 10, p. 751–780, 1963.
- [21] ZHANG, Sanliang; PAN, Ning. Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials*, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 1401401, 2015.
- [22] RATHA, Satyajit; SAMANTARA, Aneeya Kumar. *Supercapacitor: Instrumentation, Measurement and Performance Evaluation Techniques*. Singapore: Springer, 2018. (SpringerBriefs in Materials).
- [23] YU, Linpo; CHEN, George Z. Redox electrode materials for supercapattories. *Journal of Power Sources*, [s. l.], v. 326, p. 604–612, 2016.
- [24] KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan et al. Titanium carbide sheet based high performance wire type solid state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, [s. l.], v. 5, n. 12, p. 5726–5736, 2017.
- [25] SHUAI, Xiaorui et al. Wettability of vertically-oriented graphenes with different intersheet distances. *RSC Advances*, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 2667–2675, 2017.
- [26] WEI, Li et al. Synthesis of free-standing carbon nanohybrid by directly growing carbon nanotubes on air-sprayed graphene oxide paper and its application in supercapacitor. *Journal of Solid State Chemistry*, [s. l.], v. 224, Chemistry of two-dimensional materials, p. 45–51, 2015.



- [27] RAMOS SENDE, J. A. et al. Electrocatalysis of CO₂ Reduction in Aqueous Media at Electrodes Modified with Electropolymerized Films of Vinylterpyridine Complexes of Transition Metals. *Inorganic Chemistry*, [s. l.], v. 34, n. 12, p. 3339–3348, 1995.
- [28] KIMURA, Kevin W. et al. Controlled Selectivity of CO₂ Reduction on Copper by Pulsing the Electrochemical Potential. *ChemSusChem*, [s. l.], v. 11, n. 11, p. 1781–1786, 2018.
- [29] BRUNA SOARES DOS REIS ARANHA. Síntese de nanopartículas de cobre suportadas em óxido de grafeno para redução de CO₂ em acetonitrila. 2019. 110 f. Doutorado - UFMS, Campo Grande, 2019.
- [30] HASANI. Graphene-based catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction - Hasani - 2020 - Carbon Energy - Wiley Online Library. [S. l.], [s. d.].
- [31] CHEAH, Mun Hon; CHERNEV, Petko. Electrochemical oxidation of ferricyanide. *Scientific Reports*, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 23058, 2021.
- [32] CARREIRA, Lígia Ferreira. Estudo dos mecanismos redox do ferrocianeto de potássio em diferentes materiais de elétrodo. In: ESTUDO DOS MECANISMOS REDOX DO FERROCIANETO DE POTÁSSIO EM DIFERENTES MATERIAIS DE ELÉTRODO, 2017. ESTUDO DOS MECANISMOS REDOX DO FERROCIANETO DE POTÁSSIO EM DIFERENTES MATERIAIS DE ELÉTRODO. [S. l.: s. n.], 2017.
- [33] FIGUEIREDO, Marta C.; LEDEZMA-YANEZ, Isis; KOPER, Marc T. M. In Situ Spectroscopic Study of CO₂ Electroreduction at Copper Electrodes in Acetonitrile. *ACS Catalysis*, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 2382–2392, 2016.