Estudo da evolução da atividade de fotorredução de CO2 com SnO2/Cu sob o armazenamento à baixas temperaturas: ativação e desativação para produtos C2

Gustavo Duran Iga1, Juliana Arriel Torres2, Caue Ribeiro2\*

1Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis, km 235 - São Carlos – SP, CEP:13565-905.

2EMBRAPA – Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452 - São Carlos – SP, CEP: 13560-970

\*caue.ribeiro@embrapa.com.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A busca por catalisadores seletivos para a conversão de CO2 é um assunto de suma importância para mitigar esse gás estufa da atmosfera. Nesse cenário, este trabalho discorre sobre a atividade de catalisadores de SnO2 à base de Cu e sua estabilidade sob o armazenamento em baixas temperaturas. Os resultados demonstraram que quanto maior o teor de Cu no material, maior a produção em fase gasosa. Em adjunto, possivelmente houve uma estabilização das espécies ativas em duas semanas de armazenamento, aumentando a produção de moléculas C2 de interesse. Porém, após 1 mês de armazenamento houve o decréscimo significativo da atividade que pode ter sido ocasionada pela aglomeração das nanopartículas de Cu, que presumivelmente impede a intercambialidade dos estados redox desse metal e diminui sua atividade catalítica para fotorredução de CO2.

*Palavras-chave: Redução de CO2, fotocatálise, catalisadores à base de cobre, estabilidade.*

ABSTRACT - The search for selective catalysts for the conversion of CO2 is a subject of paramount importance to mitigate this greenhouse gas from the atmosphere. In this scenario, this work discusses the activity of Cu-based SnO2 catalysts and their stability under storage at low temperatures. The results showed that the higher the Cu content in the material, the higher the gas phase production. In addition, there was a probable stabilization of the active species in two weeks of storage, increasing the production of C2 molecules of interest. However, after 1 month of storage, there was a significant decrease in activity that may have been caused by the agglomeration of Cu nanoparticles, which presumably prevents the interchangeability of the redox states of this metal and decreases its catalytic activity for CO2 photoreduction.

*Keywords: CO2 reduction, photocatalysis, Cu-based catalysts, stability.*

## Introdução

A conversão de CO2 para produtos é uma das principais estratégias que podem ser adotadas visando mitigar o excesso desse gás que contribui ao efeito estufa na atmosfera, implicando diretamente para o aumento da temperatura global (1). Com isso, processos catalíticos seletivos são altamente desejáveis para contornar essa problemática. Nesse contexto, o desenvolvimento de catalisadores à base de cobre demonstra resultados promissores para formação de produtos C2+ de valor agregado por rotas fotocatalíticas (2), e essa atividade é correlacionada aos diferentes sítios ativos presentes na superfície, uma vez que os diferentes estados de oxidação do metal (Cu0/Cu+/Cu+2) interagem cooperativamente com os intermediários da reação e ativem a etapa fundamental de acoplamento C-C (3–5).

Logo, o controle desses estados redox é crucial para o entendimento de mecanismos de reação, manter boa reprodutibilidade de experimentos, bem como garantir a reutilização dos catalisadores. Uma das estratégias convencionais é utilizar de espécies separadoras de carga com elevado band-gap como o SnO2 (Eg = 3,5 eV), que, por sua vez, também possui características promissoras para a fotorredução de CO2 como sua superfície hidroxilada, favorecendo a diminuição do potencial de redução desse gás (6,7). No entanto, resultados recentes do grupo de pesquisa não ainda publicados, demonstraram que a utilização desse óxido não foi suficiente para manter a estabilidade do cobre, alterando o estado de oxidação do Cu com o tempo de armazenamento. Assim, o presente trabalho discorre como baixas temperaturas de conservação pode influenciar a atividade de catalisadores de SnO2/Cu aplicado na fotorredução de CO2 em meio aquoso à produtos com o tempo.

Duas proporções de cobre (1 e 10 m/m%) foram impregnadas sob SnO2 previamente sintetizado. Os resultados das fases gasosa e líquida de reações periódicas são discutidos e constatam que em duas semanas o catalisador provavelmente estabiliza as espécies de Cu e atinge o máximo de atividade com alta produção de produtos C2 de interesse, como o etanol e etileno. Porém, uma queda considerável da atividade foi observada após 1 mês de armazenamento, fenômeno este que está sob investigação para uma melhor compreensão sobre o armazenamento e consequentemente atividade fotocatalítica de catalisadores a base de cobre.

## Experimental

### Síntese de SnO2

As nanopartículas de SnO2 foram sintetizadas pelo método adaptado pelo grupo de pesquisa, (6) solubilizando 0,50 g de SnCl2.2 H2O (Aldrich) em 100 mL de etanol anidro (Êxodo, 99,5%) e, sob agitação vigorosa, 24 mL de H2O destilada é adicionada lentamente a mistura. Após 24 h o sólido esbranquiçado é lavado por centrifugação com H2O MILIQ e etanol 99,5%. Em seguida, o material é seco na estufa a 50 °C overnight e calcinado a 150° C/ 10°C min-1 na mufla.

### Síntese de SnO2/Cu

A impregnação de Cu foi baseada em trabalhos anteriores com TiO2 (8), porém variando esse metal pelo SnO2 sintetizado. Assim, dispersou-se 1,0 g desse semicondutor em etanol (10,0 % v/v) via banho ultrassônico por 10 min. Posteriormente, certas quantias em massa de Cu (1,0 e 10,0 %) foram adicionadas a partir do sal de Cu(NO3)2.3H2O (Synth) sob agitação vigorosa. A seguir, 100,0 mL de uma solução do agente redutor NaBH4 (Neon, reagente perigoso e controlado) foi gotejada na suspensão do sólido a fim de precipitar as espécies de Cu0 sob concentrações definidas em função da quantidade desejada de Cu sob o semicondutor . Por fim, o material foi lavado de maneira análoga ao SnO2, congelado imediatamente em N2 líquido e seco sob vácuo (liofilizado) por aproximadamente 48h, seguido pelo posterior armazenamento em argônio.

### Armazenamento em baixas temperaturas

O material foi separado em porções de 0,1 g em *eppendorfs* fechados no congelador para as reações periódicas. Antes das reações, os sólidos foram separados, liofilizados e armazenados em frascos fechados com argônio. Os catalisadores foram denominados SnO2/Cu-1% ou 10% seguido pelo período que ficaram armazenados (2 semanas ou 1 mês).

### Testes fotocatalíticos

As reações foram conduzidas com 0,1 g de catalisador em H2O em suspensão por agitação logo após a saturação do reator de quartzo com CO2 de alta pureza, o qual foi borbulhado em solução por 15 min. A seguir, em uma caixa espelhada de temperatura controlada por fluxo de banho termostático, os reatores de formato tubular (140,0 mL) são expostos a luz UV-C (6 lâmpadas, 15W, ~254 nm) e suas posições foram alternadas aleatoriamente durante o período de 6 horas a fim de obter estatisticamente a mesma quantia de fótons incidentes em cada reação. Todas as reações foram realizadas em quadruplicata no mesmo dia do período de conservação designado na nomenclatura do fotocatalisador.

Após os experimentos, a fase gasosa do *headspace* (44 mL) foi analisada por cromatografia gasosa (Agilent, coluna HP-PLOT Molesieve, FID/TCD) e a fase líquida por RMN de 1H,assim como foi descrito em outro trabalho do grupo de pesquisa (8).

### Caracterização

Os materiais foram caracterizados por difração de raios – X (DRX, Shimadzu XRD 6000, 2° min-1, 10 - 80° 2θ, Cukα).

## Resultados e Discussão

### Caracterização prévia dos materiais antes da reação

Os resultados de difração de raios-X demonstram boa reprodutibilidade das sínteses já publicadas conforme observado na Figura 1 (7,8). A nomenclatura descreve o período do dia da reação que os materiais foram liofilizados e armazenados em argônio para que as características estruturais fossem preservadas.

O perfil aparentemente amorfo do SnO2 é característico de pequenos tamanhos de partículas (6) e a adição de Cu na proporção de 1 m/m% não alterou o padrão de difração, indicando uma possível boa dispersão das nanopartículas.



Figura . DRX dos materiais antes das reações periódicas de fotorredução de CO2 em água.

Já os materiais de SnO2-Cu-10%, pode-se observar o pico referente ao Cu0 (2θ = 42,3°, ICDD: 4-0836), o qual também não modificou com o tempo, resultado distinto do obtido anteriormente (trabalho ainda não publicado) que foi possível constatar a formação das espécies de óxido de cobre ao não manter os catalisadores em condições secas e de gás inerte.

### Redução fotocatalítica do CO2 em água

A quantificação dos produtos obtidos de fase gasosa após o período de 6 horas apresentou a formação predominante dos seguintes gases: H2, CO, CH4, C2H4; sendo agrupados por tipo do material e tempo de armazenamento (**Figura 2)**. Previamente, o SnO2 sem cobre nas mesmas condições (resultados não mostrados) demonstrou baixa atividade relativa tanto para os produtos da fase gasosa quanto a líquida, porém, interessantemente, os mesmos produtos.

Assim sendo, o produto majoritário para os testes presentes nesse trabalho foi CH4, mas se observa claramente uma maior produção de H2, CO e CH4 no material com maior teor de Cu. O etileno, por sua vez, é sutilmente mais produzido nos materiais com 1% de Cu a partir da segunda semana no congelador.



Figura . Produtos em fase gasosa obtidos nas reações periódicas de fotorredução de CO2 em meio aquoso.

Na primeira reação, principalmente para o material SnO2-Cu-1%-zero, os valores dos diferentes produtos gasosos obtidos variaram consideravelmente entre as análises. Em contraste, após duas semanas no congelador é possível observar uma mesma tendência nos produtos gerados, o que pode ser referente a estabilização das espécies redox de cobre (Cu0/Cu+/Cu+2) que provavelmente estavam em alguma etapa de transição após o procedimento de síntese submetido à redução com NaBH4. Esse efeito também é provável de se correlacionar com o aumento da produção em ambos os materiais, sendo, em destaque, os valores de C2H4 de 10,5 ± 0,8 μmol g-1 para o material de 1%; e 24,1 ± 5,1 μmol g-1 de H2, 39,0 ± 1,2 μmol g-1 de CO e 70,4 ± 8,3 μmol g-1 de CH4 para o material com 10% em massa de Cu adicionado.

A fase líquida das reações, por sua vez, também demonstra tendências similares à fase gasosa (**Figura 3**). Primeiramente, para o material com menor teor de Cu, observou-se o aumento considerável da atividade e a estabilização da variação da produção. Com exceção ao metanol, apenas produtos C2 foram detectados em valores consideráveis, como o etanol, que alcançou o expressivo valor médio de 365,3 ± 10,9 μmol g-1. Portanto, é trivial que um estudo mais aprofundado de caracterizações do material seja aplicado a fim de identificar e, posteriormente, controlar as espécies ativas desse catalisador, uma vez que se observou que após 1 mês há uma queda drástica da atividade do material na fase líquida.



Figura . Produtos em fase líquida obtidos nas reações periódicas de fotorredução de CO2 em meio aquoso.

### Caracterização dos materiais após a reação

No intuito de racionalizar o efeito da desativação do material com o tempo, os catalisadores foram liofilizados e armazenados em atmosfera inerte após a reação. É esperado que ocorra a oxidação das espécies de Cu em solução ao adicionar o catalisador em água, porém, com a excitação da fonte luminosa, o par dinâmico de elétrons e buracos (h+/e-) podem manter um ciclo redox das espécies de Cu existentes no meio, favorecendo a formação consecutiva de produtos tanto no meio gasoso quanto no líquido, aumentando o tempo de vida dos portadores de carga fotogerados (5,8).

Nesse contexto, a irreversibilidade redox do Cu pode ser um dos grandes agravantes da perda de atividade dos catalisadores armazenados por mais tempo no congelador, pois os materiais caracterizados após a reação apresentaram difratogramas distintos dos quais obtidos nos materiais antes da reação (**Figura 1** e **Figura 4**); isto é, a partir do surgimento dos picos referentes a Cu2O (2θ = 36,4°, ICDD: 5-667) no material de 10%, foi possível identificar esse fenômeno de intercambialidade das espécies de cobre. Contudo, no material de 1% de Cu isso não foi observado, visto que apenas um sutil pico de Cu0 foi constatado, indicando uma possível migração das nanopartículas sob a superfície de SnO2 que passaram a difratar.



Figura . Difratogramas dos materiais pós-reação (PR).

Diante disso, pode-se conjecturar que a ausência aparente das espécies de óxido nos materiais de 1% talvez seja referente a maior irreversibilidade redox relativa atingida pelo material ao aglomerar as espécies de Cu0, levando a queda consideravelmente mais brusca de atividade em relação ao material de 10% na fase líquida. Entretanto, estudos mais avançados precisam ser desenvolvidos para confirmar esse pressuposto.

## Conclusões

Em suma, o presente trabalho aborda a evolução da atividade fotocatalítica dos materiais SnO2/Cu 1 e 10% m/m% na fotorredução de CO2 ao serem armazenados em baixas temperaturas. Os resultados demonstraram que quanto maior o teor de Cu, maior foi a produção em fase gasosa. Ademais, após 2 semanas no congelador, entende-se que houve uma estabilização das espécies de Cu na superfície, permitindo uma menor variação dos testes catalíticos e um aumento significativo da atividade dos materiais, sendo, em destaque, o material com 1% de Cu que demonstrou alta atividade para produtos do tipo C2 de interesse. Contudo, após 1 mês de armazenamento, a atividade diminuiu significativamente, o que pode ser atribuído a aglomeração das partículas de Cu0 na superfície de SnO2 quenão estão propiciando uma boa reversibilidade redox das espécies de Cu que são capazes de serem responsáveis pelos promissores resultados catalíticos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem as instituições de fomento CAPES pela bolsa de doutorado (#001), FAPESP (Processos #2022/07347-5 e #2018/01258-5), CNPq (#383428/2022-0) e FINEP (#01.17.0021.00).

## Referências

1. Ye, R.-P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M.D., Zhong, Q., Wang, Y., Russell, C.K., Xu, Z., Russell, A.G., Li, Q., et al. *Nat Commun*. **2019**, 10, 5698.

2. Xie, H., Wang, J., Ithisuphalap, K., Wu, G., and Li, Q. *Journal of Energy Chemistry*. **2017**, 26, 1039–1049.

3. Zhou, Y., Che, F., Liu, M., Zou, C., Liang, Z., De Luna, P., Yuan, H., Li, J., Wang, Z., Xie, H., et al. *Nat Chem*. **2018**, 10, 974–980.

4. Xiao, H., Goddard, W.A., Cheng, T., and Liu, Y. *Proc Natl Acad Sci U S A*. **2017**, 114, 6685–6688.

5. Yuan, L., Hung, S.F., Tang, Z.R., Chen, H.M., Xiong, Y., and Xu, Y.J. *ACS Catal*. **2019**, 9, 4824–4833.

6. Torres, J.A., Da Silva, G.T.S.T., Barbosa de Freitas Silva, F., and Ribeiro, C. *ChemPhysChem*. **2020**, 21, 2392–2396.

7. Torres, J.A., Nogueira, A.E., da Silva, G.T.S.T., and Ribeiro, C. *ChemCatChem*. **2023**, 15.

8. Torres, J.A., da Cruz, J.C., Nogueira, A.E., da Silva, G.T.S.T., de Oliveira, J.A., and Ribeiro, C. *J Environ Chem Eng*. **2022**, 10.