

Influência da adição de etanolamina durante a síntese de catalisadores a base de cobre na redução de CO₂

Jéssica C. de Almeida ^{1*}, Letícia V. Savazi ², Gelson T. S. T. da Silva ³, Vagner. R. de Mendonça ^{2,4}, Cauê Ribeiro de Oliveira ¹

¹ Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, 13561-206, São Carlos, SP, Brasil. ² Centro de Ciências e Tecnologias para Sustentabilidade (CCTS), Universidade Federal de São Carlos, 18052-780, Sorocaba, SP, Brasil. ³ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos-SP, Brasil. ⁴ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP), Campus Itapetininga, 18202-000, Itapetininga, SP, Brasil. *j.cristinal@outlook.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A redução de CO₂ em produtos de maior valor agregado tem sido amplamente investigada como uma solução promissora para mitigar as emissões de carbono e atender à crescente demanda energética global. Neste contexto, o cobre se destaca como o único catalisador capaz de converter CO₂ em álcoois e hidrocarbonetos. Assim, neste trabalho é investigada a influência da adição de etanolamina (ETA), atualmente utilizada em processos de captura de CO₂, durante a síntese de catalisadores a base de cobre e o desempenho destes materiais na redução de CO₂. Foi observado que a presença de ETA no ambiente de síntese solvotérmica afetou a composição dos catalisadores. Amostras com adição de ETA resultaram na formação de compósitos Cu₂O/Cu, enquanto a ausência de ETA produziu unicamente CuO. O aumento da proporção de ETA com relação ao precursor de cobre tendeu a induzir estruturas com maior proporção de Cu metálico. Nos testes de redução de CO₂, as amostras modificadas com ETA apresentaram altas taxas de produção na fase líquida, com destaque para a produção de metanol.

Palavras-chave: Redução de CO₂, Etanolamina, Cobre, catalisadores.

ABSTRACT - The reduction of CO₂ into higher-value products has been extensively investigated as a promising solution to mitigate carbon emissions and meet the growing global energy demand. In this context, copper stands out as the only catalyst capable of converting CO₂ into alcohols and hydrocarbons. Thus, this work investigates the influence of adding ethanolamine (ETA), currently used in CO₂ capture processes, during the solvothermal synthesis of copper-based catalysts and the performance of these materials in CO₂ reduction. It was observed that the presence of ETA in the synthesis environment affected the composition of the catalysts. Samples with ETA addition resulted in the formation of Cu₂O/Cu composites, while the absence of ETA uniquely produced CuO. Increasing the ETA ratio relative to the copper precursor tended to induce structures with a higher proportion of metallic Cu. In CO₂ reduction tests, the ETA -modified samples showed high rates in the liquid phase, with a highlight on methanol production.

Keywords: CO₂ reduction, Ethanolamine, Copper, Catalyst

Introdução

O crescimento populacional e industrial tem levado a um aumento na demanda energética global, predominantemente suprida pela queima de combustíveis fósseis. Este processo libera gases poluentes como o CO₂, que contribuem para o agravamento do efeito estufa e as mudanças climáticas.

A conversão de CO₂ em combustíveis ou matérias-primas químicas através da fotorredução é uma solução promissora para mitigar as emissões de carbono e atender à demanda energética, utilizando luz solar como fonte de energia. No entanto, a viabilidade dessa tecnologia depende do desenvolvimento de catalisadores eficientes, estáveis e de baixo custo, que apresentem alta seletividade e taxa de conversão.

Nesse cenário, o cobre se destaca como o único catalisador capaz de converter CO₂ em álcoois e hidrocarbonetos, tornando-o fundamental para essa tecnologia. Por este motivo, o presente trabalho investiga a influência da adição de ETA, um aminoálcool utilizado em processos de captura de CO₂, durante a síntese de catalisadores à base de cobre. O objetivo principal é avaliar o desempenho desses materiais na fotorredução de CO₂, buscando otimizar a seletividade e a taxa de conversão para produtos de maior valor agregado, e assim, contribuir para o avanço de tecnologias sustentáveis de mitigação de carbono.

Experimental

Metodologia de Síntese

A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método solvotérmico, uma adaptação do trabalho de Nogueira e colaboradores. (1) Inicialmente, 110 mL de uma solução 0,05 M de acetato de cobre foram preparados em álcool etílico (99,5%). A solução foi aquecida a 110°C em um reator solvotérmico por 20 horas, resultando na formação de um precipitado de coloração escura. O precipitado foi então separado e seco em estufa a 60°C. Diferentes concentrações de ETA foram adicionadas à solução alcoólica de acetato de cobre.

Testes de fotorredução de CO₂

Os testes de fotorredução de CO₂ foram realizados em um reator de quartzo de 150 mL contendo 100 mL de água deionizada e 50 mg de catalisador. A mistura foi borbulhada com gás CO₂ de alta pureza por 20 minutos para saturação e remoção de oxigênio. Os reatores foram então posicionados em um fotorreator com 6 lâmpadas UVC (Osram, 15 W, 254 nm), com a temperatura controlada a 25°C por um banho termostático e agitação constante por 5 horas. Um experimento controle sem catalisador também foi realizado. Após o tempo de reação, alíquotas das fases gasosa e líquida foram coletadas e analisadas por cromatografia gasosa e RMN, respectivamente.

Resultados e Discussão

A adição de ETA na síntese solvotérmica influenciou a composição dos catalisadores. Como pode ser observado na figura 1, amostras sintetizadas com ETA formaram misturas de Cu₂O e Cu metálico, enquanto a ausência de ETA resultou unicamente na estrutura de CuO. Este comportamento, onde a ETA promove a redução do CuO para Cu₂O e, subsequentemente, para Cu metálico, é atribuído à formação de compostos redutores que ocorrem durante o processo de degradação da ETA. (2)

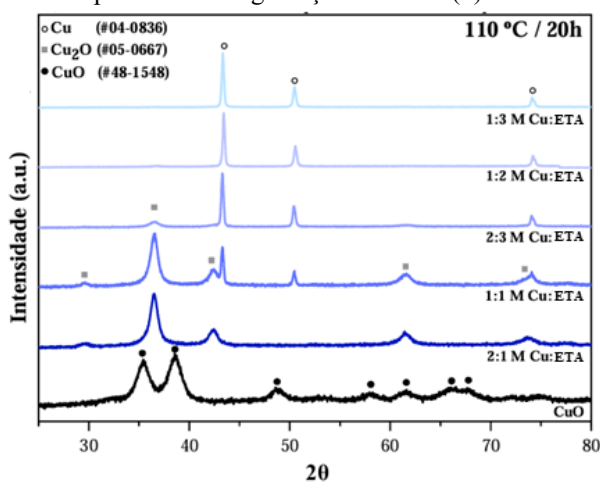


Figura 1. Difratomogramas de Raios X das amostras sintetizadas em reator solvotérmico com diferentes proporções de Cu e ETA.

Os produtos formados durante a fotorredução de CO₂ foram predominantemente na fase líquida (figura 2). Alterando a proporção de Cu:ETA, observa-se um aumento na produção de metanol até a proporção de 1:1 M, atingindo quase 500 μmol g⁻¹h⁻¹.

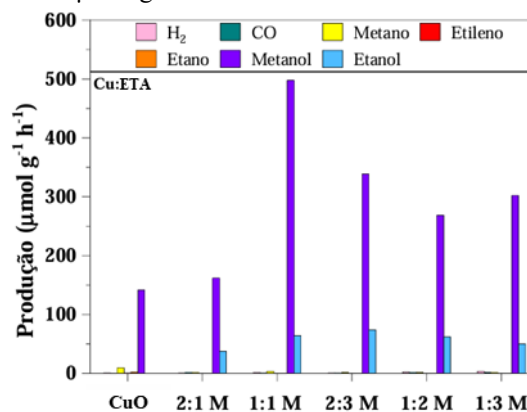


Figura 2. Comparação das concentrações dos produtos em fase líquida obtidas da reação de fotorredução de CO₂ conduzida por 5 horas sob luz UVC com amostras de diferentes proporções de Cu e ETA.

Conclusões

A adição de ETA durante a síntese solvotérmica influenciou a composição dos catalisadores à base de cobre, resultando na formação de compostos de Cu₂O/Cu. Os compostos sintetizados mostraram-se eficazes para a fotorredução de CO₂, em especial o catalisador com proporção de 1:1 M Cu: ETA, que alcançou uma taxa de produção de metanol de 498 μmol g⁻¹h⁻¹ com seletividade superior a 75%. Estes resultados demonstrando o potencial da ETA como modificador para o desenvolvimento de catalisadores eficientes e de baixo custo para a conversão de CO₂.

Agradecimentos

Agradecimentos à agência de fomento FAPESP (processo 2024/16381-8), CAPES (001) e CNPq (407878/2022-0, 385120/2024-9).

Referências

1. A. E. Nogueira; A. S. Giroto; A. B.S. Neto; C. Ribeiro, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2016**, 498, 161–167.
2. M.A. Badillo-Ávila; R. Castaneda-Pérez; M.A. Villarreal-Andrade; G. Torres-Delgado, *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2018**, 85, 168–176.