



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

MATHEUS HENRIQUE SANTOS SILVA

**Síntese, caracterização e aplicação de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ na redução eletroquímica
de CO_2 em HCOOH e degradação de poluentes**

UBERLÂNDIA

2025

MATHEUS HENRIQUE SANTOS SILVA

**Síntese, caracterização e aplicação de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ na redução eletroquímica
de CO_2 em HCOOH**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Osmando Ferreira
Lopes.

Uberlândia, 9 de maio de 2025.

Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus pais, Keila e Ronaldo, que foram minha base em todo período de faculdade e me ensinaram grandes lições de vida, além de investir dinheiro e tempo na minha graduação. A minha namorada, Renata, que passou grande parte desse trabalho ao meu lado, motivando, acreditando e me fazendo melhor cada dia que se passava. Ao meu irmão e minha cunhada que sempre me aconselharam e fizeram-se presente em maus momentos.

Ao meu orientador, prof. Dr. Osmando e seus alunos de doutorando, Cleiton e Gonçalves, por terem me auxiliado desde o primeiro dia de iniciação científica até o último dia de trabalho, sem todo esse conhecimento e experiência, certamente não conseguiria fazer todo o trabalho.

Aos amigos que fiz na jornada, Lara, Vinicius (Tofa), Felipe Marcassa, Lucas Carvalho, Victor Giffoni e minha melhor amiga e companheira Renata Caroline que sempre foram me apoiaram nos melhores e piores momentos dessa caminhada e aos amigos que fiz antes de todo processo e continuaram comigo, Juan Pedro, Guilherme, Lucas Cruz, Pedro Santos.

Ao grupo LAFOT-CM por me proporcionarem experiências laboratoriais incríveis, por auxiliarem em todos os experimentos que executei e me acolheram desde o início como uma família

Aos professores e técnicos do Instituto de Química que me ensinaram muito do que sei hoje sobre química e sobre a vida.

À Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia por fornecer os equipamentos e suporte técnico para a realização dos experimentos.

À Fapemig pelo financiamento do projeto e pela bolsa BDCTI (Processos: APQ-00366-24, APQ-06609-24)

Às agências de fomento CAPES e CNPq, pelo financiamento e incentivo à ciência.

RESUMO

A crescente emissão de CO_2 na atmosfera derivada da queima de combustíveis fósseis, é um dos principais desafios ambientais que a humanidade vem enfrentando e se torna necessário a criação de novas tecnologias para a atenuação do problema. Esse trabalho investigou o efeito da esfoliação do oxicarbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) como eletrocatalisador da redução de CO_2 em ácido fórmico (HCOOH) e comparou com o $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ comercial e sintetizado em diferentes temperaturas. Analisou-se a morfologia e o desempenho catalítico de uma amostra comercial de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, uma amostra esfoliada por TBAOH e duas amostras sintetizadas por rotas diferente. As amostras foram caracterizadas por diferentes métodos de caracterização (FTIR, MEV, DRX, Raman e TGA). O estudo avaliou inicialmente a atividade fotocatalítica do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ na degradação de corantes (Rodamina-B e Azul de Metileno), com destaque para a amostra esfoliada, que degradou aproximadamente 40% da Rodamina-B, e apresentou um desempenho superior a amostra comercial. As amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ foram aplicadas na redução eletroquímica de CO_2 em uma célula eletroquímica em fluxo, foi alcançado uma densidade de corrente de -160 mA/cm^2 e uma eficiência faradaica maior que 96% na produção de ácido fórmico. A amostra com melhor desempenho foi a esfoliada seguida da comercial e as sintetizadas pela Rota I e Rota II. Dessa forma observou-se o grande potencial catalítico das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ tanto na redução de CO_2 , quanto na degradação de poluentes orgânicos, sendo uma estratégia promissora para conversão sustentável de CO_2 em produtos com maior valor agregado, alinhando assim às metas globais de redução de poluentes e valorização de resíduos industriais.

Palavras-chave: Redução de CO_2 ; $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; Célula eletroquímica em fluxo; Eficiência faradaica; Nanoestruturas; Sustentabilidade.

ABSTRACT

The increasing emission of CO₂ into the atmosphere from the burning of fossil fuels is one of the main environmental challenges that humanity has been facing and it is necessary to create new technologies to mitigate the problem. This work investigated the effect of bismuth oxycarbonate (Bi₂O₂CO₃) exfoliation as an electrocatalyst for the reduction of CO₂ into formic acid (HCOOH) and compared it with commercial Bi₂O₂CO₃ synthesized at different temperatures. The morphology and catalytic performance of a commercial sample of Bi₂O₂CO₃, a sample exfoliated by TBAOH and two samples synthesized by different routes were analyzed. The samples were characterized by different characterization methods (FTIR, SEM, XRD, Raman and TGA). The study initially evaluated the photocatalytic activity of Bi₂O₂CO₃ in the degradation of dyes (Rhodamine-B and Methylene Blue), highlighting the exfoliated sample, which degraded approximately 40% of Rhodamine-B, and presented a superior performance to the commercial sample. The Bi₂O₂CO₃ samples were applied in the electrochemical reduction of CO₂ in an electrochemical flow cell, achieving a current density of -160 mA/cm² and a Faradaic efficiency greater than 96% in the production of formic acid. The sample with the best performance was the exfoliated one, followed by the commercial one and those synthesized by Route I and Route II. Thus, the great catalytic potential of the Bi₂O₂CO₃ samples was observed both in the reduction of CO₂ and in the degradation of organic pollutants, being a promising strategy for the sustainable conversion of CO₂ into products with higher added value, thus aligning with the global goals of pollutant reduction and valorization of industrial waste.

Keywords: CO₂ reduction; Bi₂O₂CO₃; Electrochemical flow cell; Faradaic efficiency; Nanostructures; Sustainability.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. MOTIVAÇÃO	11
1.2. CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO ₂	13
1.3. REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO ₂	14
1.4. ELETROCATALISADORES DA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO ₂	17
1.5. ELETROCATALISADORES BASEADO EM BISMUTO E NANOESTRUTURAS	19
2. OBJETIVOS	23
2.1. GERAIS	23
2.2. ESPECÍFICOS	23
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.1. SÍNTESE DO Bi ₂ O ₂ CO ₃	24
3.2. ESFOLIAÇÃO DO Bi ₂ O ₂ CO ₃ COMERCIAL COM TBAOH	25
3.3. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS	26
3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE Bi ₂ O ₂ CO ₃	27
3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	27
3.4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	27
3.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	27
3.4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	27
3.4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	28
3.4.6 ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS	28
3.4.7 REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO ₂	28
3.5 QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE REDUÇÃO DE CO₂	29
3.5.1 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)	29
3.5.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE Bi ₂ O ₂ CO ₃	31
4.1.1 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	31
4.1.2 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	33
4.1.3 ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA RAMAN	36
4.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	39
4.1.5 IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	40
4.1.6 DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DAS AMOSTRAS DE Bi ₂ O ₂ CO ₃	43
4.1.7 DESEMPENHO DAS AMOSTRAS DE Bi ₂ O ₂ CO ₃ NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO ₂	45
5. CONCLUSÕES	54
5.1. CONCLUSÕES GERAIS	54
5.2. ETAPAS FUTURAS	55
6. REFERÊNCIAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico da concentração em ppm de CO ₂ , CH ₄ e N ₂ O na atmosfera do período pré-industrial até 2005.	12
Figura 2. Processo de captura de CO ₂ desenvolvido pela Carbon Engineering	14
Figura 3. Representação de um processo eletroquímico de redução de CO ₂ e dos possíveis produtos gerados em uma célula eletrolítica.	16
Figura 4. Representação das células eletroquímicas do tipo H e em fluxo	18
Figura 5. Relação entre Eletrodos metálicos com seus principais produtos na redução de CO ₂	19
Figura 6. Bismuto metálico	20
Figura 7. Processo de Esfoliação do Bi ₂ O ₂ CO ₃	25
Figura 8. Fluxograma da preparação do eletrodo de Bi ₂ O ₂ CO ₃	26
Figura 9. MEV da amostra Comercial	32
Figura 10. MEV da amostra Esfoliada	32
Figura 11. MEV da amostra sintetizada pela rota 1	33
Figura 12. MEV da amostra sintetizada pela rota 2	33
Figura 13. DRX das amostras comercial e esfoliada de Bi ₂ O ₂ CO ₃	34
Figura 14. DRX das Amostras sintetizadas	35
Figura 15. FTIR das amostras de Bi ₂ O ₂ CO ₃ comercial e esfoliada	38
Figura 16. FTIR das amostras de Bi ₂ O ₂ CO ₃ sintetizadas	38
Figura 17. Raman das Amostras Comercial e esfoliada	40
Figura 18. Raman das Amostras sintetizadas	40
Figura 19. TGA das Amostras esfoliadas e sintetizadas	43
Figura 20. Cinética da reação de fotodegradação da Rodamina-B sob radiação ultravioleta	45
Figura 21. Cinética da reação de fotodegradação da azul de metileno sob radiação ultravioleta	46
Figura 22. Curva de polarização para amostras de Bi ₂ O ₂ CO ₃ usando KOH 0.5 M e fluxo de CO ₂ de 30mL/min.	47
Figura 23. Eficiência faradaica para a amostra Bi ₂ O ₂ CO ₃ comercial de catalisador com 0,5M de eletrólito	48
Figura 24. Eficiência faradaica para a amostra Bi ₂ O ₂ CO ₃ esfoliado de catalisador com 0,5M de eletrólito	49
Figura 25. Eficiência faradaica para a amostra Bi ₂ O ₂ CO ₃ sintetizada Rota I de catalisador com 0,5M de eletrólito	50
Figura 26. Eficiência faradaica para a amostra Bi ₂ O ₂ CO ₃ sintetizada Rota II de catalisador com 0,5M de eletrólito	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Semi-reações eletroquímicas envolvidas na redução aquosa de CO ₂ e redução de prótons com seus correspondentes potenciais de redução E° (V vs EPH em pH 7.0).	17
Tabela 2. Resultados de redução de CO ₂ em catalisadores a base de bismuto	21
Tabela 3. Bandas características de FTIR das amostras de Bi ₂ O ₂ CO ₃	39
Tabela 4. Picos característicos de espectroscopia Raman das amostras de Bi ₂ O ₂ CO ₃	41

LISTA DE ABREVIATÖES

CO₂RR – Reduçaõ de CO₂

DRX – Difrakçaõ de raios X

FE – Eficiêcia faradaica

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PPM – Parte por milhão

PPB – Parte por bilhão

RODB – Rodamina B

SINT – Sintetizada

UV – Ultravioleta

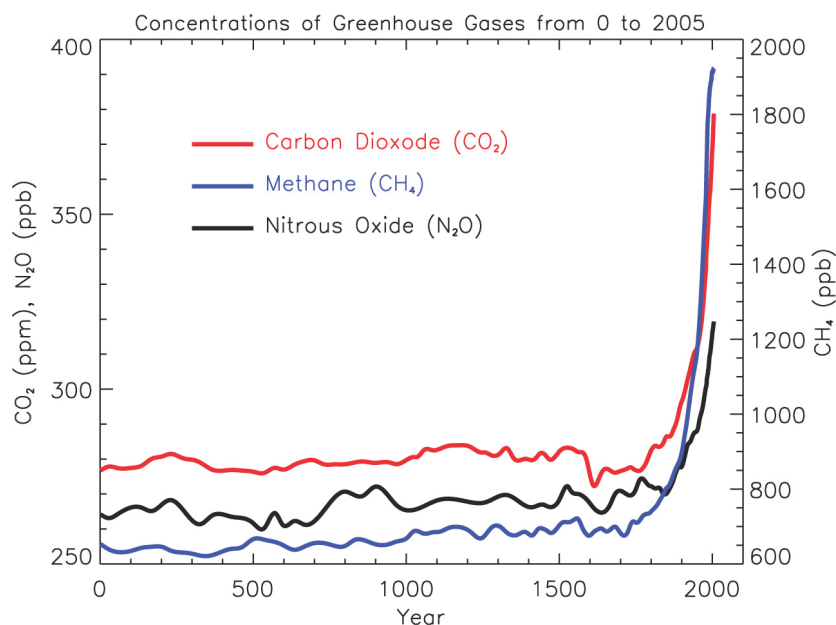
UV-Vis – Ultravioleta e visível

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

A emissão de dióxido de carbono (CO_2) tem sido um dos principais fatores impulsionadores das mudanças climáticas globais. Desde a Revolução Industrial, que começou no final do século XVIII, a queima de combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural aumentou exponencialmente a quantidade de CO_2 , metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O), na atmosfera terrestre. Esses crescimentos significativos de emissões estão diretamente ligados ao desenvolvimento industrial e ao aumento da população mundial, levando a uma maior demanda por energia e recursos naturais (WALTER, 2010). A **Figura 1** mostra que as concentrações de CO_2 subiram de níveis pré-industriais de 280 partes por milhão (ppm) para 420 ppm em 2005. Da mesma forma, o metano (CH_4) aumentou de 715 partes por bilhão (ppb) para 1920 ppb, e o óxido nitroso (N_2O) passou de 270 ppb para 336 ppb no mesmo período (IPCC, 2022)(Our World in data, 2022)(TIAN, H, 2020). As implicações ambientais do aumento nas emissões de gases de efeito estufa são inúmeras, incluindo o aquecimento global, o derretimento das calotas polares e a ocorrência mais frequente e intensa de eventos climáticos extremos.

Figura 1. Gráfico da concentração em ppm de CO₂, CH₄ e N₂O na atmosfera do período pré-industrial até 2005.



Fonte: FORSTER, P. M. et al. 2023

O efeito estufa é um processo natural que ocorre na atmosfera terrestre, onde parte da radiação solar reemitida pela superfície do planeta é absorvida pelos gases presentes na atmosfera que são conhecidos como gases causadores do efeito estufa. Esses gases retêm parte da energia na forma de calor, o que contribui para manter a temperatura da Terra em níveis adequados para a vida. No entanto, o aumento das concentrações desses gases pode intensificar o efeito estufa, perturbando o equilíbrio energético do planeta e resultando no fenômeno conhecido como Aquecimento Global (MIKHAYLOV,2020).

Para amenizar essas implicações ambientais, alguns tratados foram assinados como exemplo o protocolo de Kyoto que começou a vigorar em 2005 e tem como foco principal reduzir e controlar a emissão de gases de efeito estufa (GEE). Em 2015 o tratado de Paris determinou que os países desenvolvidos deveriam investir 100 bilhões de dólares por ano em medidas de combate à mudança do clima e adaptação, em países em desenvolvimento (OLIVEIRA, A. S., 2019). O tratado determina desafios necessários para o combate à alta emissão de GEE, incluindo o fim da era dos combustíveis fósseis e o desenvolvimento de

tecnologias de baixa emissão de carbono, como o crescimento da energia solar e eólica. Esse tratado estipula que o limite máximo para o aquecimento global seja de 1,5°C acima dos níveis pré-industriais (MIKHAYLOV,2020).

A Contribuição Nacionalmente Determinada do Brasil (NDC) comprometeu-se a reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% em relação aos níveis de 2005 até 2025. Além disso, há uma meta indicativa subsequente de diminuir as emissões desses gases em 43% abaixo dos níveis de 2005 até 2030. Para isso, o país comprometeu-se a aumentar a participação de bioenergia sustentável em sua matriz energética para cerca de 18% até 2030. Além disso, planeja reflorestar 12 milhões de hectares de florestas e alcançar uma participação estimada de 45% de energias renováveis na composição da matriz energética até 2030 (SILVA, M. F., 2020).

Desta forma, é urgente a necessidade de desenvolvimento de estratégias para diminuir as emissões de CO₂ na atmosfera. Existem diferentes formas de mitigar as emissões de CO₂ na atmosfera, tais como captura/armazenamento e redução eletroquímica/fotoquímica do CO₂. Nas próximas seções serão discutidas estas estratégias e as suas principais vantagens e desafios.

1.2. CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO₂

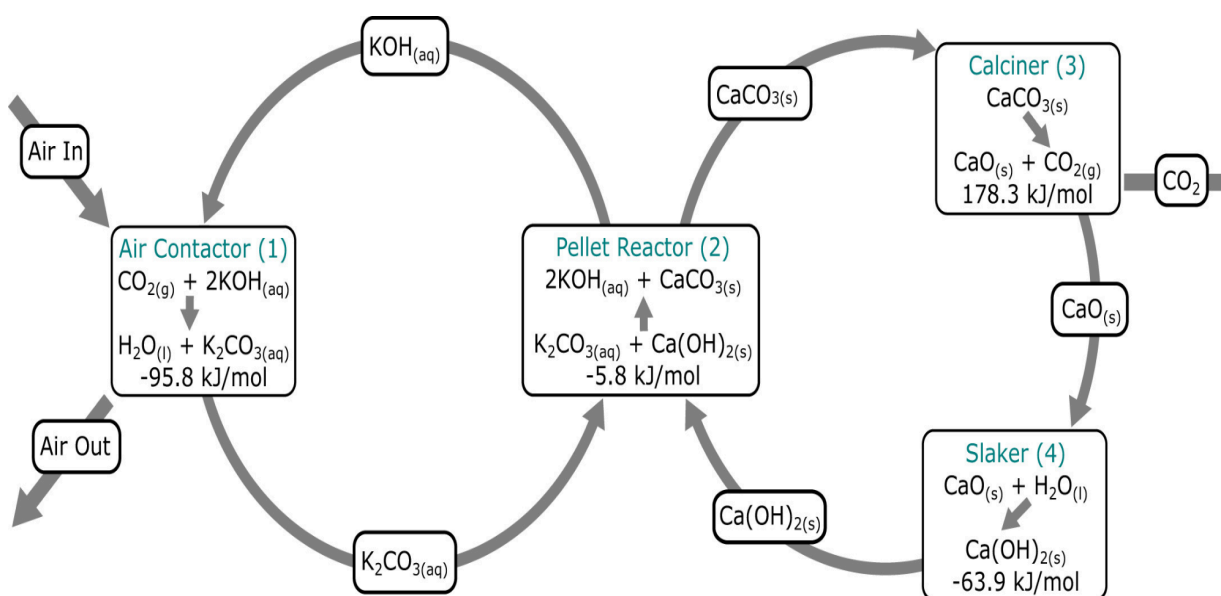
Os processos de captura e armazenamento de CO₂ são essenciais para mitigar as mudanças climáticas causadas pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa. Entre as principais abordagens estão a captura direta do ar (DAC), que extrai CO₂ diretamente da atmosfera e o armazenamento de CO₂ de fontes emissoras (CSS), como indústrias (Hepburn,2019).

O funcionamento da captura e armazenamento de CO₂ baseia-se em uma série de processos químicos e físicos que absorvem o CO₂ do ar ambiente (DAC) ou de uma fonte emissora (CSS) e o convertem em uma forma concentrada, que pode ser posteriormente armazenada ou utilizada em outros processos. Essas tecnologias têm o potencial de remover grandes quantidades de CO₂ da atmosfera, ajudando a reduzir a concentração de gases de efeito estufa (WANG, 2011).

Nos processos de DAC são utilizados sorventes sólidos ou soluções alcalinas aquosas para fazer a captura direta do CO_2 (WANG, 2011). Esse processo possui uma localização flexível, ou seja, não é necessário um *point* industrial para instalação, diferente das fontes de capturas fixas (WANG, 2011).

A empresa Carbon Engineering (CE) possui projetos de desenvolvimento de DAC, em 2012 desenvolveram um projeto ar-líquido que deu origem a planta piloto t- CO_2 /dia operada desde 2015, o processo é descrito na Figura 2 (Keith, 2018).

Figura 2. Processo de captura de CO_2 desenvolvido pela Carbon Engineering



Fonte: KEITH, D. W. et al., 2018

Nesse projeto existem dois *loops* químicos (figura 2), o primeiro *loop* o ar atmosférico entra no circuito e o CO_2 é capturado por uma solução aquosa de KOH . No segundo *loop* o CO_3^{2-} reage com o Ca^{2+} precipitando na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3), em seguida o carbonato de cálcio é calcificado para liberação do CO_2 e produção o óxido de cálcio (CaO) que será hidratado para realimentar o *loop* com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) (Keith, 2018).

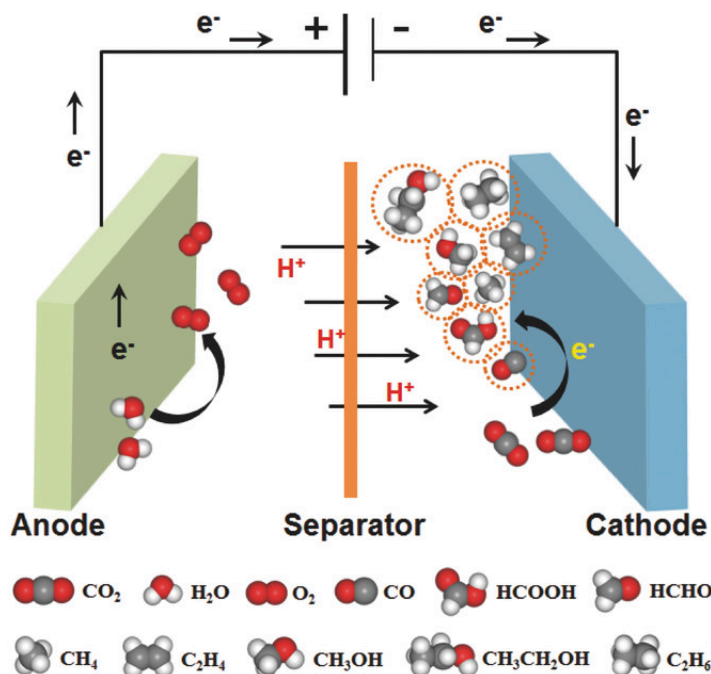
1.3. REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂

Métodos eficazes para promover a conversão de CO₂ em combustíveis e *commodities* químicas são altamente requeridos. Entre as abordagens principais estão a eletroredução de CO₂, que utiliza eletricidade para reduzir CO₂ em outros produtos químicos com valores agregados (Zhang,2017).

A eletroredução de CO₂ surge como uma alternativa promissora para a alta concentração na atmosfera. Esse processo utiliza uma célula eletrolítica, para converter CO₂ em produtos químicos economicamente viáveis (TAN et al., 2020), como o ácido fórmico/formato (HCOOH / HCOO⁻), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e etileno (C₂H₄). A eletroredução não só contribui para a amenizar os problemas gerados pela alta emissão de gases de CO₂, mas também promove a economia circular do carbono, transformando um resíduo indesejado em recursos úteis (VERMA,2016).

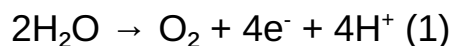
A célula eletrolítica onde acontece a redução de CO₂ é dividida em quatro partes: contendo um i) cátodo onde ocorre a redução CO₂ (CO₂RR), um ii) ânodo onde ocorre a oxidação da água, iii) eletrólito que tem papel de permitir a troca de carga e massa entre os reagentes e produtos e uma iv) membrana aniônica ou catiônica que permite a troca de íons entre os compartimentos anódico e catódico, mas impede o transporte de produtos da redução de CO₂ entre eles (LIANG et al., 2020).

Figura 3. Representação de um processo eletroquímico de redução de CO_2 e dos possíveis produtos gerados em uma célula eletrolítica.



Fonte: DAI, J. et al., 2024.

A reação anódica de oxidação da água resulta na evolução de oxigênio é representada na seguinte **Equação 1** (SILVA et al., 2021).



Simultaneamente, ocorre a reação catódica de redução do CO_2 resultando em diversos produtos, a seletividade para formação desses produtos provém da quantidade de prótons e elétrons que participam dessa semirreação, representado na **Tabela 1** (SILVA et al., 2021)

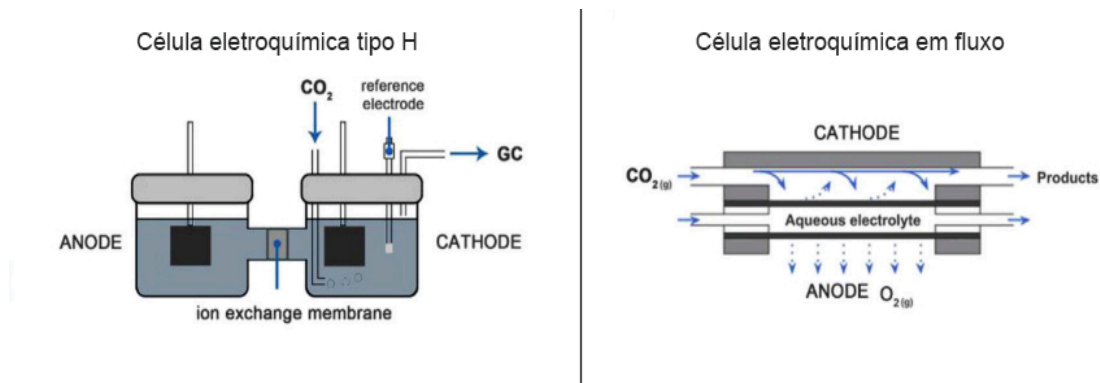
Tabela 1. Semi-reações eletroquímicas envolvidas na redução aquosa de CO₂ e redução de prótons com seus correspondentes potenciais de redução E° (V vs EPH em pH 7.0).

Produtos	Equação	E° (V)
Ânion radical carbonato	$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	-1,85
Ácido fórmico	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
Monóxido de carbono	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53
Formaldeído	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48
Metanol	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
Metano	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24
Etileno	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,34
Etanol	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,33
Etano	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,27
Propanol	$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,32

Fonte: SILVA et al., 2021

A célula H é o tipo de célula eletroquímica mais comum empregada em estudos eletrocatalíticos, esta possui dois compartimentos separados por uma membrana, onde os eletrodos (ânodo e cátodo) são imersos em eletrólito. Sua principal vantagem é o baixo custo operacional e a possibilidade de realização de estudos fundamentais, ideal para estudos preliminares. No entanto, a ausência de fluxo limita a transferência de massa pela baixa solubilidade do gás CO₂ em meio aquoso diminuindo a eficiência do processo. Já a célula eletroquímica em fluxo de três compartimentos e com eletrodo de difusão gasosa opera com eletrólito e/ou gases circulando continuamente, a transferência de massa é melhorada visto que o CO₂ é alimentado diretamente por trás do eletrodo de difusão gasosa, permitindo maior densidade de corrente e escalabilidade, especialmente útil para redução de CO₂. Porém, seu design complexo, custo elevado e necessidade de controle preciso de parâmetros, como vazão, representam desafios práticos (YU, F. et al., 2019)

Figura 4. Representação das células eletroquímicas do tipo H e em fluxo

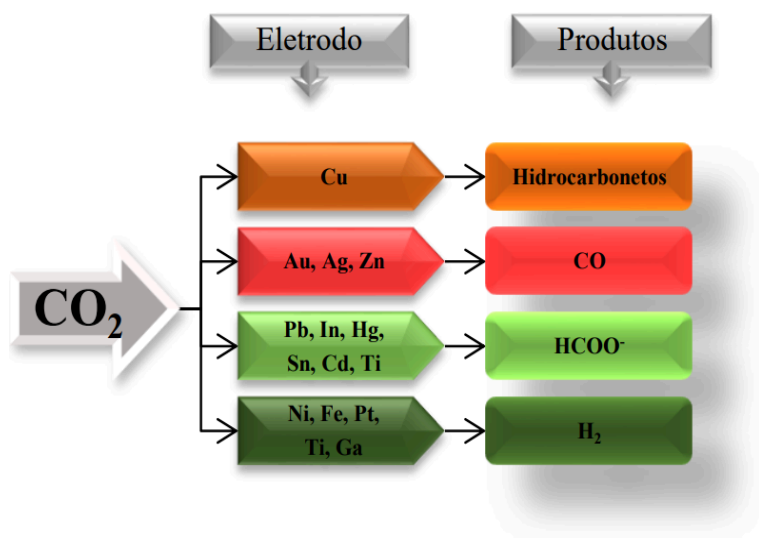


Fonte: YU, F. et al.,2019

1.4. ELETROCATALISADORES DA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO_2

Os eletrocatalisadores desempenham um papel crucial neste processo, pois favorecem a redução de CO_2 ao diminuir a energia de ativação necessária e melhorar a eficiência da reação. Hori et al. classificou os eletrodos metálicos em quatro grupos de acordo com sua seletividade para o produto formado (HORI, 2008), metais como Bi, Hg, Tl, In, Sn, Cd e Pb produzem o formato (HCOO^-) como produto principal; Au, Ag, Zn, Pd e Ga possuem maior seletividade para o monóxido de carbono (CO) como produto principal; Ni, Fe, Pt e Ti possuem baixa eficiência na redução de CO_2 mas possui alta eficiência na redução de água para formação de H_2 ; e o Cu é o único metal que possui seletividade para formação de diferentes hidrocarbonetos, álcoois e aldeídos (HORI, 2008).

Figura 5. Relação entre Eletrodos metálicos com seus principais produtos na redução de CO_2



Fonte: AL-SAYDEH; ZAIDI; EL-NAAS, 2018

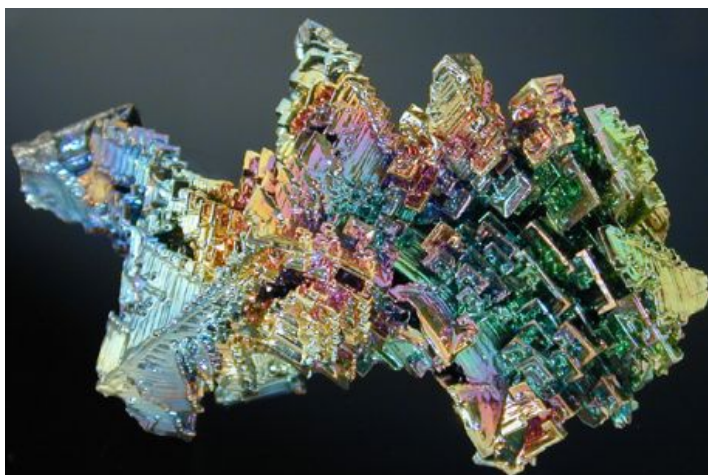
O HCOOH é um dos produtos mais promissores da reação de redução eletroquímica de CO_2 devido ao seu alto valor agregado e às diversas aplicações industriais, tais como: transportador líquido de hidrogênio, uso em sínteses orgânicas, na preservação de alimentos, agente de limpeza e em célula a combustível (JOUNY, M.; LUC, W.; JIAO, F., 2018). Comparado a outros produtos da redução de CO_2 , o ácido fórmico se destaca por apresentar alta eficiência faradaica (já que sua reação envolve poucas etapas reacionais) em diversos catalisadores, ser relativamente fácil de separar da solução e ter grande potencial de integração em processos industriais sustentáveis (EWIS, D. et al., 2023).

Dentre os produtos formados na redução eletroquímica de CO_2 em HCOOH , o bismuto se destaca por ser mais abundante na forma de minerais e apresentar o menor custo quando comparado com Sn e Hg. Diferentemente do Sn, que também pode converter CO_2 em HCOOH , catalisadores de Bi apresentam uma maior seletividade, eficiência faradaica (FE) e estabilidade à degradação (WEN, G. et al. 2018), tornando a reação mais eficiente energeticamente. Além disso, ao contrário do mercúrio, que apresenta toxicidade e restrições ambientais severas, o Bi é um material seguro e ecologicamente viável para aplicações sustentáveis.

1.5. ELETROCATALISADORES NANOESTRUTURADOS BASEADO EM BISMUTO

O Bismuto, de símbolo Bi, de número atômico 83, encontrado no grupo 15 da tabela periódica e massa molecular 208,98040 g/mol (CELEPAR). É um metal sólido e quebradiço de cor branco cristalino, tendo inúmeras aplicações graças à sua baixa toxicidade, usado em eletrônicos, cosméticos, tintas e fármacos, geralmente como subsalicilato ou subcitrato de bismuto (PUBCHEM,2024). Possui densidade de 9,78 g/cm³, ponto de fusão de 271°C (520°F) e ponto de ebulição de 1560°C (2480°F) (PUBCHEM,2024). Ele possui baixo custo e propriedades eletrônicas que favorecem sua aplicação na redução de CO₂, tendo alta estabilidade e boa seletividade provenientes da sua capacidade de adsorver o CO₂ e estabilizar intermediários da reação favorecendo a formação e seletividade de formato (HCOO⁻) e ácido fórmico (HCOOH) como produto principal (LI, B. et al. 2025).

Figura 6. Bismuto metálico



Fonte: Química Viva UNICAMP, 2010

Diferentes estratégias têm sido empregadas para melhorar o seu desempenho, por exemplo, a engenharia de defeitos, dopagem, e a obtenção de nanopartículas de Bi (ZHANG, G. et al.2022). Nanoestruturas de bismuto são materiais promissores para a aplicação em redução de CO₂ devido ao grande aumento da sua área superficial específica comparada com materiais em escala

micrométrica. Materiais que apresentam morfologia como nanofolhas ou nanofitas possuem uma alta relação superfície-volume e isso interfere diretamente na quantidades de sítios ativos disponíveis para promover a redução de CO₂ além de possuírem propriedades eletrônicas que favorecem a interação e a troca de elétrons entre o material e a molécula de CO₂ (YUE, S. et al., 2024).

Os resultados obtidos na **Tabela 2** por LIANG X.-D et al (2022), mostraram que nanofolhas de Bismuto promoveram uma alta eficiência e seletividade quando comparada com materiais de Bi em escala micrométrica, essa melhoria provém da otimização da área superficial e também de uma melhor distribuição de carga em toda nanoestrutura o que resulta no aumento da densidade de corrente catalítica na célula eletrolítica.

Tabela 2. Resultados de redução de CO₂ em catalisadores a base de bismuto

Materials	Electrolyte	Potential (V)	Reference electrode	Current density (mA cm ⁻²)	FE
Bismuthene	1.0 M KHCO ₃	-1.0	RHE	-105.4	97%
Bi nanosheet	0.1 M KHCO ₃	-0.7	RHE	-2.0	90%
Bi-OAm-300	0.5 M KHCO ₃	-0.9	RHE	-31.1	97%
Bi/CeO _x	0.2 M Na ₂ SO ₄	-1.3	RHE	-149.0	92%
Bi(1200)	0.1 M KHCO ₃	-0.9	RHE	-5.2	97%
GC-D/B	0.5 M KHCO ₃	-0.9	RHE	-22.8	92%
Naf/Bi NSs	0.5 M KHCO ₃	-1.1	RHE	-72.1	95%
BiNRs	0.5 M KHCO ₃	-1.1	RHE	-35.0	95%
Bi ₂ O ₃ NF@GDE	0.5 M KHCO ₃	-1.0	RHE	-26.1	92%
Sn-Bi interface	0.5 M KHCO ₃	-1.1	RHE	-135.0	90%
P-Cu-BiNF	0.5 M KHCO ₃	-1.2	RHE	-62.7	90%
Bi(Te) ₂ /NCNSs	0.5 M KHCO ₃	-1.2	RHE	-130.0	90%

Fonte: LIANG X.-D et al., 2022

Além do bismuto metálico, os compostos à base de óxidos de bismuto têm se destacado como materiais promissores para a redução eletroquímica de CO₂, principalmente devido às suas propriedades estruturais e eletrônicas únicas (LIANG et al., 2023). Em especial, o Bi₂O₂CO₃ tem atraído crescente atenção por apresentar alta seletividade na conversão de CO₂ em formiato (HCOO⁻), mesmo sob potenciais

relativamente baixos. Esse desempenho superior está associado à sua estrutura em camadas do tipo Aurivillius, que favorece a adsorção e ativação do CO_2 por meio de sítios eletronicamente modulados e à presença de oxigênios de rede (SABOUHANIAN, N.; LIPKOWSKI, J.; CHEN, 2025).

Nesse contexto, destaca-se a importância de aprofundar o estudo de novos métodos de síntese e de estratégias de esfoliação do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, visando a obtenção de materiais com alta área superficial, maior exposição de sítios ativos e maior estabilidade eletroquímica. A esfoliação controlada pode resultar na formação de nanoestruturas bidimensionais ou folhas ultrafinas, que apresentam propriedades distintas em comparação com o material volumoso, abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes e seletivos. Portanto, investigações futuras sobre o controle morfológico e estrutural do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ são essenciais para avançar na compreensão dos mecanismos catalíticos envolvidos e para otimizar seu desempenho em dispositivos eletroquímicos voltados à conversão de CO_2 .

A redução de CO_2 continua sendo um processo de constante evolução, mas ainda existem alguns desafios a serem superados para a viabilidade desse método em escala industrial. A baixa solubilidade de CO_2 em meio aquoso é um dos principais desafios, mesmo sendo possível contorná-lo com a troca de uma célula eletrolítica do tipo H por uma célula em fluxo. A eficiência faradaica elevada, seletividade e a estabilidade também são parâmetros que devem ser aprimorados através de sínteses de novos catalisadores para redução de CO_2 . Esse desenvolvimento é crucial para viabilizar a implantação desse processo para uma aplicação industrial bem-sucedida.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAIS

O presente trabalho visa explorar o impacto dos parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas do oxicarbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) e avaliar seu desempenho eletrocatalítico na redução de CO_2 , visando a produção de compostos de maior valor agregado, como o ácido fórmico (HCOOH), utilizando uma célula eletroquímica em fluxo.

2.2. ESPECÍFICOS

- Sintetizar o oxicarbonato de bismuto por meio do método hidrotérmico a partir do nitrato de bismuto;
- Esfoliar o $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ comercial utilizando hidróxido de tetrabutilamônio TBAOH;
- Realizar a caracterização estrutural e morfológica das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.
- Investigar o desempenho fotocatalítico das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ na fotodegradação de corantes (Rodamina-B e Azul de Metileno)
- Investigar a atividade, seletividade e estabilidade dos eletrodos de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ na redução de CO_2 em ácido fórmico (HCOOH).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESE DO $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Rota I - Para a preparação das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 1 mmol de nitrato de bismuto foi adicionado a uma mistura de 45,0 mL de água, 45,0 mL de etanol e 10,0 mL de ácido nítrico, sob agitação constante. Após a completa dissolução do sal, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L foi adicionada até que o pH da solução alcançasse o valor de 7, sendo então agitada por mais 10 minutos. A solução coloidal resultante foi transferida para um recipiente de politetrafluoretileno, que foi posteriormente colocado em um reator hidrotérmico selado. A temperatura do reator foi elevada a 120 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, e o tempo de síntese foi de 10 horas. O produto foi então centrifugado, lavado com água e etanol, e seco em estufa a 60 °C (SOUZA, R. 2016).

Rota II - Para preparação pela segunda rota da síntese do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, mantém-se a mesma proporção de nitrato de bismuto, água, etanol e ácido nítrico usados na primeira rota, mas também é adicionado 1 mmol de carbonato de cálcio (fonte de carbonato para a síntese) na solução, sob constante agitação. Após a dissolução total do sal, o pH da solução foi neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L, sendo então agitada por mais 10 min. A solução coloidal resultante foi transferida para um recipiente de politetrafluoretileno, que foi posteriormente colocado em um reator hidrotérmico selado. A temperatura do reator foi elevada a 120 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, e o tempo de síntese foi de 10 horas. Os produtos obtidos foram então centrifugados, lavados com água e etanol, e secos em estufa a 60 °C.

3.2. ESFOLIAÇÃO DO $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ COMERCIAL COM TBAOH

O $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ comercial (0,50 g) foi esfoliado em uma solução (100mL) de TBAOH 8×10^{-3} mol/L (NASCIMENTO NUNES, 2018). A suspensão resultante foi submetida a ultrassom por 10 minutos e, em seguida, mantida sob agitação magnética por 7 dias à temperatura ambiente. Após esse período, a agitação foi interrompida e a suspensão foi deixada em repouso por 6 horas para permitir a decantação do sólido não esfoliado. O sobrenadante foi cuidadosamente separado do sólido usando uma micropipeta ou uma pipeta de Pasteur, e gotas de ácido nítrico (HNO_3) foram adicionadas até que a precipitação de um sólido branco fosse observada. O sólido foi então filtrado a vácuo e lavado com água pelo menos três vezes com água e etanol. O oxicarbonato de bismuto esfoliado foi seco em estufa a 60°C (NASCIMENTO NUNES, 2018).

Figura 7. Processo de Esfoliação do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

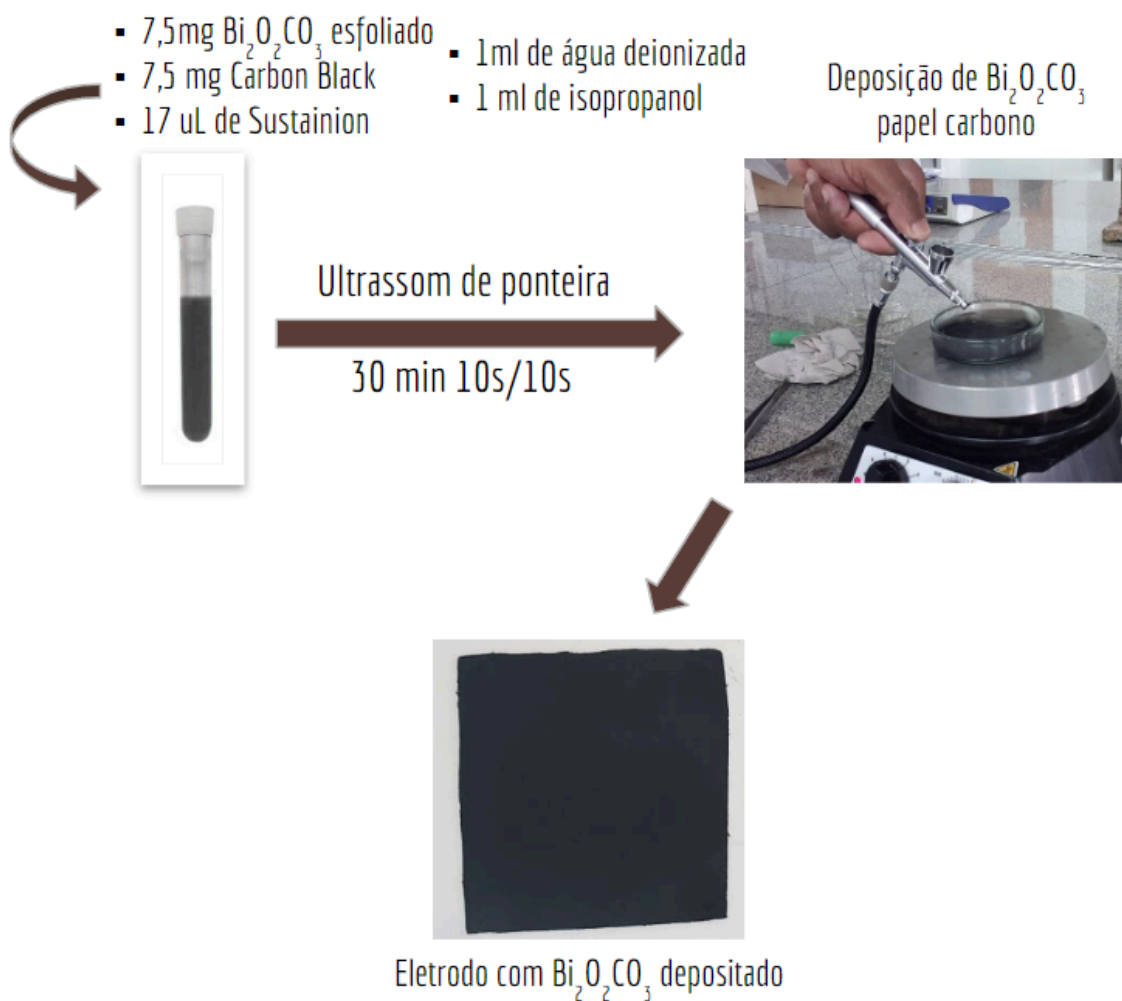


Fonte: Autor

3.3. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Uma dispersão foi preparada adicionando 1 mL de água deionizada com 1 mL de isopropanol, 17 μL de Ionômero *Sustainion* (XA-9, 5% em etanol), 7,5 mg de *carbon black* e 7,5mg da amostra de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ para formar uma tinta.. As suspensões foram submetidas a ultrassom de ponta durante 15 minutos com intervalos de 10/10 segundos. Após a confecção das tintas, a suspensão foi depositada sobre papel carbono (Sigracet 39 BB) por pulverização (*spray-coating*), utilizando o aerógrafo Vonder com mini compressor.

Figura 8. Fluxograma da preparação do eletrodo de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$



Fonte: Autor

3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

3.4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram capturadas no Laboratório de Multiusuários da UFU, utilizando um microscópio TESCAN Vega 3, equipado com um detector de elétrons secundários e operando a uma tensão de aceleração de 5,0 kV. As amostras foram preparadas ao dispersar o pó sobre uma fita adesiva dupla face condutora, que serviu como suporte no porta-amostra.

3.4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Foram obtidos espectros na região do infravermelho utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo FTIR Frontier Single Range — MIR, na faixa de 4000 a 220 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras. As medições foram realizadas com o auxílio do equipamento de Reflectância Total Atenuada (ATR), equipado com um cristal de diamante.

3.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) por um difratômetro Shimadzu XRD-6000 utilizando a radiação Cu-K α com comprimento de onda de 1,5418 Å, operando com uma tensão de 40kV e uma corrente de 30mA, variando os ângulos (2θ) de medição de 10° a 70°, em uma varredura 2° min^{-1} .

3.4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros foram obtidos pelo espectrômetro LabRAM HR Evolution - HORIBA, com objetivo de identificar picos característicos das ligações da amostra. A análise foi feita variando o deslocamento Raman de 0 a 2000 cm^{-1} com 4 linha de lasers que geram 50mW.

3.4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento de marca Shimadzu, modelo DTG-60H, com a finalidade de avaliar o perfil de perda de massa das amostras em função da temperatura. Para isso, as amostras foram aquecidas até 600 °C em ambiente oxidante.

3.4.6 ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

Realizou-se o processo de fotodegradação de poluentes orgânicos em um sistema de luz ultra violeta (UV), foram utilizados os corantes Rodamina B (RodB) e o Azul de Metileno (AM). Para o processo adicionou-se 25mg de cada amostra de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ em um béquer com 50 ml das soluções de RodB (5 mg/L) e de AM(10 mg/L). As suspensões foram agitadas e expostas a radiação UV dentro do reator de fotodegradação a 18°C, esse sistema possui seis lâmpadas Philips TUV (15W, emissão máxima centrada em 254 nm, e intensidade média de irradiância de 40 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$). A fotodegradação dos corantes foi monitorada em intervalos regulares (0, 30, 60, 90 e 120 minutos) por espectrofotometria UV-Vis (Evolution 201/220, ThermoFisher Scientific), utilizando absorbância máxima em 532 e 665 nm para RodB e AM, respectivamente (MARRENJO, G. J.; LOPES, O. F, 2022).

3.4.7 REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO_2

Os experimentos de redução eletroquímica de CO_2 foram realizados utilizando uma célula eletroquímica em fluxo (Electrocell, modelo Micro Flow Cell) com o auxílio de um potenciostato PGSTAT204 (Metrohm Autolab), uma bomba peristáltica (Gilson, Minipulse 3) e um controlador de fluxo de gás (Allborg). No processo utilizou-se um fluxo de CO_2 a uma taxa de 30 mL/min, enquanto o eletrólito, uma solução de KOH 0,5 M um fluxo de 6 mL/min. O desempenho dos eletrocatalisadores foi avaliado por meio de experimentos de curvas de polarização e eletrólise (cronoamperometria).

A curva de polarização foi obtida aplicando um potencial na faixa de -0,4 a -1,2 V vs RHE. Nos experimentos de eletrólise, diferentes potenciais (-0,8, -1,0 e -1,2

V) foram aplicados durante 2 horas de reação. Os produtos gasosos resultantes da redução de CO_2 foram coletados em uma bolsa de amostragem de gás por 20 minutos e em seguida, uma alíquota de 500 μL foi analisada por cromatografia gasosa (CLARUS 580) para quantificação dos gases formados. Além disso, uma amostra do eletrólito foi coletada ao final do experimento para análise de HCOOH por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Para cada novo potencial aplicado, um novo eletrodo e um novo eletrólito foram utilizados. As eficiências faradaicas do HCOOH foram calculadas utilizando a Eq. 2

$$FE = (2nF \times 100\%) / Q \quad \text{Eq.2}$$

3.5 QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE REDUÇÃO DE CO_2

Para a quantificação dos produtos da redução de CO_2 utilizou-se duas técnicas cromatográficas a Cromatografia Gasosa (CG) e a Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

3.5.1 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

As análises por cromatografia gasosa foram realizadas utilizando um cromatógrafo PerkinElmer, modelo Clarus 580, equipado com duas colunas empacotadas (Porapak N de 2 mm e peneira molecular) e um detector de condutividade térmica (TCD) para monitorar a produção de H_2 . As condições operacionais incluíram uma temperatura de 120 °C no injetor, 150 °C no detector, uma rampa térmica de 35 a 120 °C para o forno, e o uso de argônio como gás de arraste a um fluxo de 30 mL/min. O tempo total de análise foi de 15 minutos, com tempos de retenção de 0,87 min para o H_2 . Para quantificação dos mols de H_2 produzidos, foi realizada uma curva de calibração utilizando o mesmo reator dos ensaios fotocatalíticos, contendo 10 mL de uma solução de água deionizada e metanol a 20% v/v sob atmosfera de argônio.

3.5.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) foi empregada para quantificar os produtos líquidos resultantes da conversão de CO_2 em HCOOH . A amostra foi preparada por diluição, neutralizada com uma solução de H_3PO_4 a 2M, filtrada e posteriormente injetada em um sistema cromatográfico Shimadzu LC-20A, equipado com uma coluna Supelcogel C610H (30 cm x 7,8 mm) e um detector UV ajustado para 210 nm. O eluente utilizado foi uma solução aquosa de H_3PO_4 a 0,1%, com um fluxo de 0,5 mL/min, temperatura do forno ajustada para 32 °C e um volume de injeção de 20 μL . A quantificação foi realizada com base em uma curva de calibração obtida a partir dos cromatogramas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

4.1.1 IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para o estudo morfológico das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o que permitiu analisar quais processos ou rotas de síntese foram mais eficazes na modificação da morfologia, visando obter um material que se aproximasse o máximo possível da morfologia 2D.

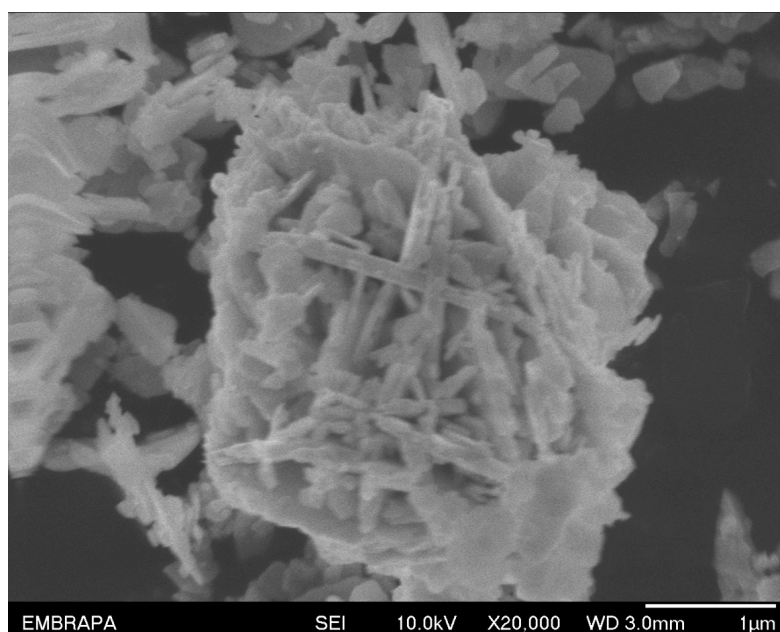
A **Figura 9** apresenta a amostra comercial, é possível observar um aglomerado de placas, com um maior tamanho de partícula. Analisando a **Figura 10**, que se refere à amostra de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ esfoliada, observou que as nanoplacas bidimensionais do material apresentam um tamanho de partícula significativamente menor quando comparadas às amostras sintetizadas e comerciais, com nanoplacas menos aglomeradas e mais dispersas. Essa redução no tamanho das partículas e maior dispersão é um indicativo do sucesso do processo de esfoliação aplicado ao material comercial.

Como consequência dessa menor dimensão das nanopartículas, é esperado que a amostra esfoliada possua uma maior densidade de sítios ativos na superfície, favorecendo sua capacidade catalítica como correlacionado em trabalhos anteriores (LIU et al., 2021).

Na **Figura 11** é possível observar a morfologia do material sintetizado pela Rota 1. Nesta síntese, observou-se um aglomerado desordenado de nanofolhas na amostra, resultando em um maior tamanho de partícula.

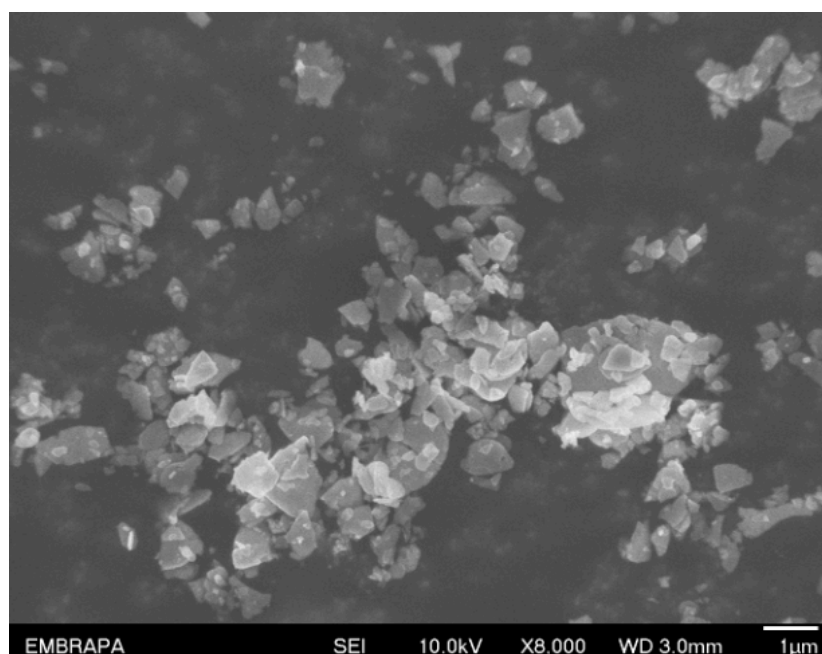
Ao analisar a **Figura 12**, referente à síntese pela Rota 2, também é possível observar grandes aglomerados do material 2D, resultando em um maior tamanho de partícula, semelhante a Rota I, no entanto, a síntese pela Rota II apresentou uma ordenação superior a outra rota, podendo explicar os resultados picos mais estreitos do Raman e DRX.

Figura 9. MEV da amostra Comercial



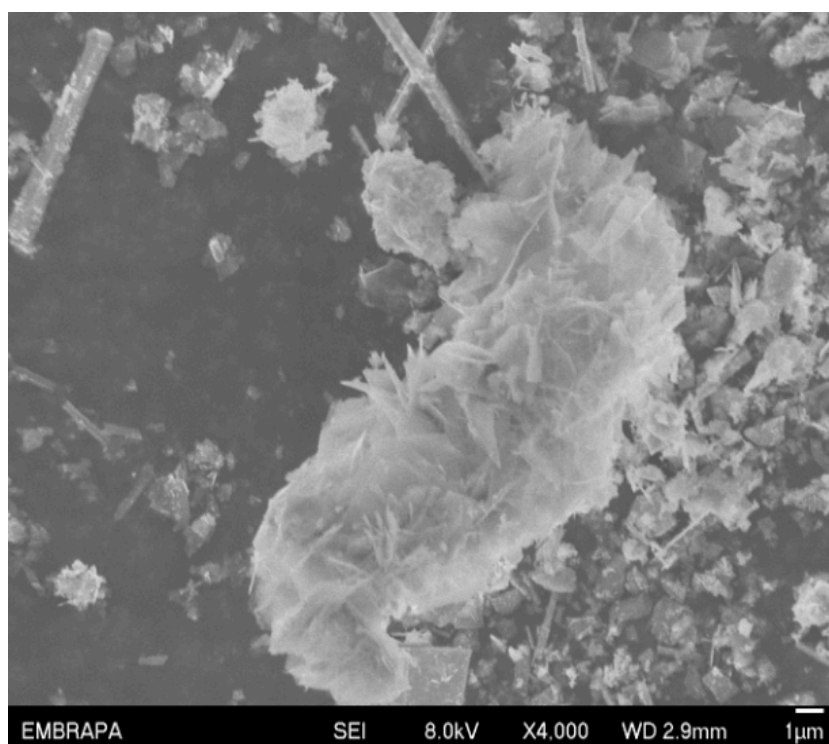
Fonte: Autor

Figura 10. MEV da amostra Esfoliada



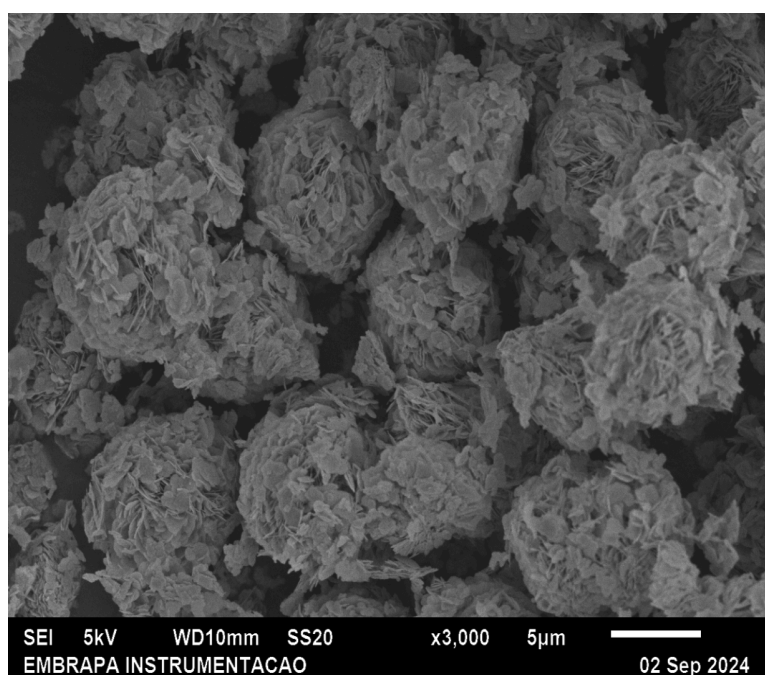
Fonte: Autor

Figura 11. MEV da amostra sintetizada pela rota 1



Fonte: Autor

Figura 12. MEV da amostra sintetizada pela rota 2

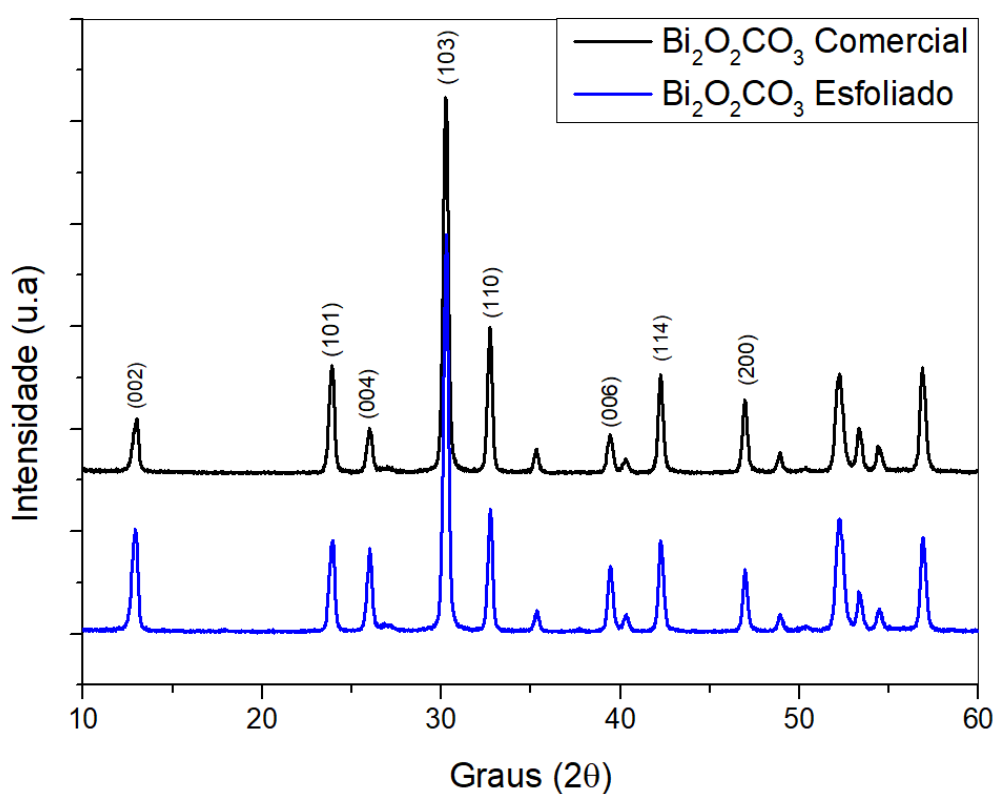


Fonte: Autor

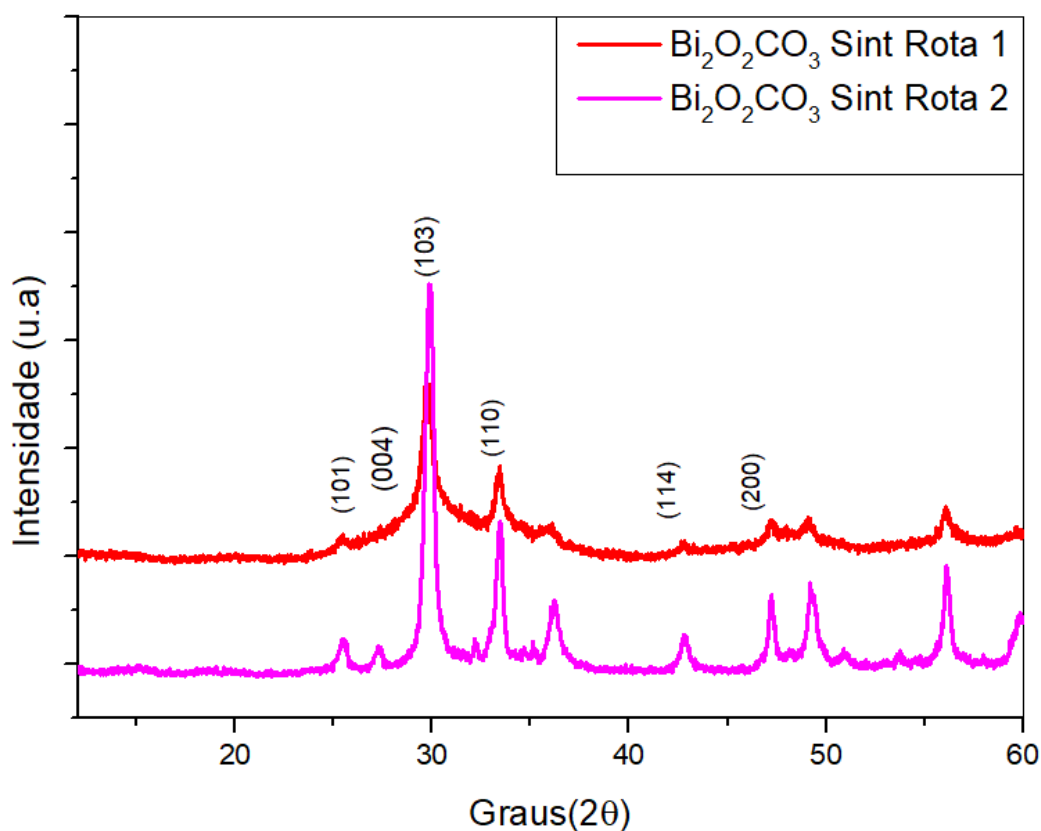
4.1.2 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi realizada para caracterizar a estrutura dos materiais sintetizados. Os padrões de DRX das amostras estão representados nas **Figuras 13 e 14**. Na **Figura 13**, os difratogramas correspondem à amostra comercial e à amostra esfoliada, enquanto na **Figura 14** são apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas por meio das diferentes rotas de síntese empregadas.

Figura 13. DRX das amostras comercial e esfoliada de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$



Fonte: Autor

Figura 14. DRX das Amostras sintetizadas

Fonte: Autor

A análise dos difratogramas de DRX revela a presença de picos bem definidos nos ângulos 13° , 30° , 33° , 40° , 46° , 47° , 53° e 56° (JCPDS n° 41-1488, 1997), correspondentes aos planos de reflexão do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (SUN et al., 2019).

Analizando a **Figura 13** é possível observar que as amostras comercial e esfoliada possuem o mesmo padrão no difratograma, mas com algumas diferenças de intensidade em picos como em 13° , 26° e 40° . O pico com maior intensidade em 13° é relacionado ao plano cristalino (002), e é característico de uma morfologia lamelar, indicado que o processo de esfoliação conseguiu obter uma melhora na morfologia de folhas da amostra comercial (NASCIMENTO N. B., 2018). Já os picos em aproximadamente 26° e 40° são atribuídos ao planos cristalográfico (004) e (006) que são da mesma família do plano (002), confirmando a efetividade do processo de exfoliação.

Na **Figura 14**, o padrão geral dos difratogramas permanece consistente, com os picos característicos de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ indicando que a estrutura cristalina das amostras é mantida (SUN et al., 2019). Dessa forma, confirma-se que o método de síntese empregado foi eficaz na obtenção de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ em sua forma cristalina. Os picos relacionados aos planos cristalinos (002), (004) e (006) não estão presentes ou apresentam-se fracos nos difratogramas das amostras sintetizadas, o que indica que elas não possuem uma morfologia lamelar. Pode também ser verificado que a amostra sintetizada pela Rota 2 apresentou picos mais definidos que a amostra sintetizada pela rota 1, desta forma, foi confirmado que a utilização do precursor de carbonato afetou a estrutura do material obtido. Na amostra sintetizada pela Rota 2 apresentou um pico em 32° que é característico do beta-óxido de bismuto, o que indica a presença de uma impureza nesse processo de síntese pela formação do óxido.

4.1.3 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

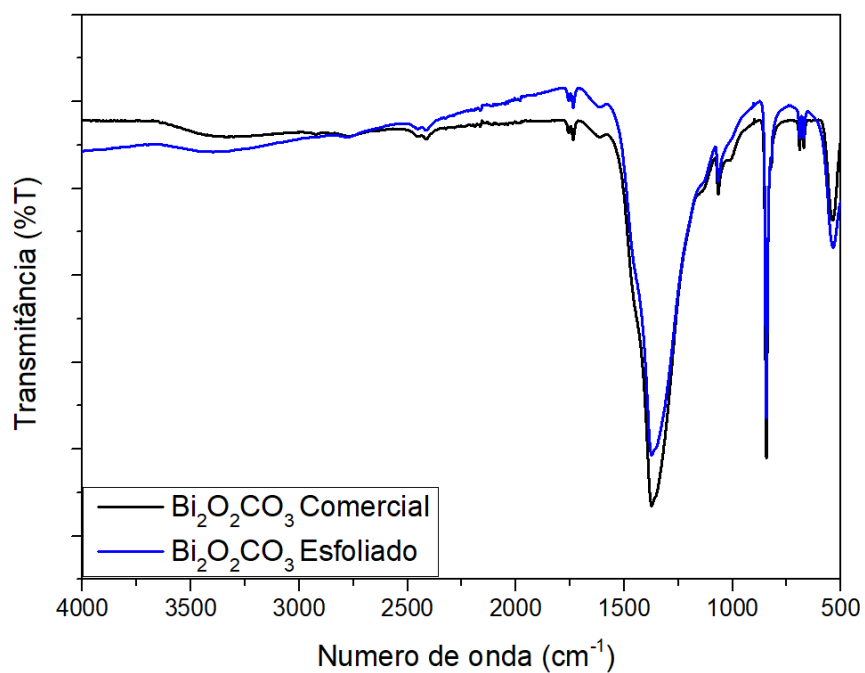
Para avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ utilizou-se os espectros obtidos por FTIR. A **Tabela 3** apresenta as bandas características observadas, juntamente com os grupos funcionais correspondentes (ÁLVAREZ, L. et al. 2019)

A **Figura 15** apresenta o espectro da amostra comercial e esfoliada de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, onde as bandas características podem ser observadas com maior clareza, o gráfico da amostra esfoliada não apresentou diferenças significantes nas bandas, o que indica que o processo de esfoliação não alterou nenhuma ligação e nem o grupo carbonato presente na amostra. As duas amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ apresentam bandas características associadas às vibrações dos grupos carbonato (CO_3^{2-}) e às ligações Bi–O da estrutura cristalina. Observa-se uma banda intensa em 1477 cm^{-1} , atribuída à vibração de alongamento assimétrico do íon carbonato. Outra banda distinta é observada em 846 cm^{-1} , correspondente ao modo de dobramento fora do plano do grupo CO_3^{2-} . As vibrações relacionadas às ligações Bi–O aparecem em 546 cm^{-1} , evidenciando a interação entre o bismuto e o oxigênio na estrutura do material.

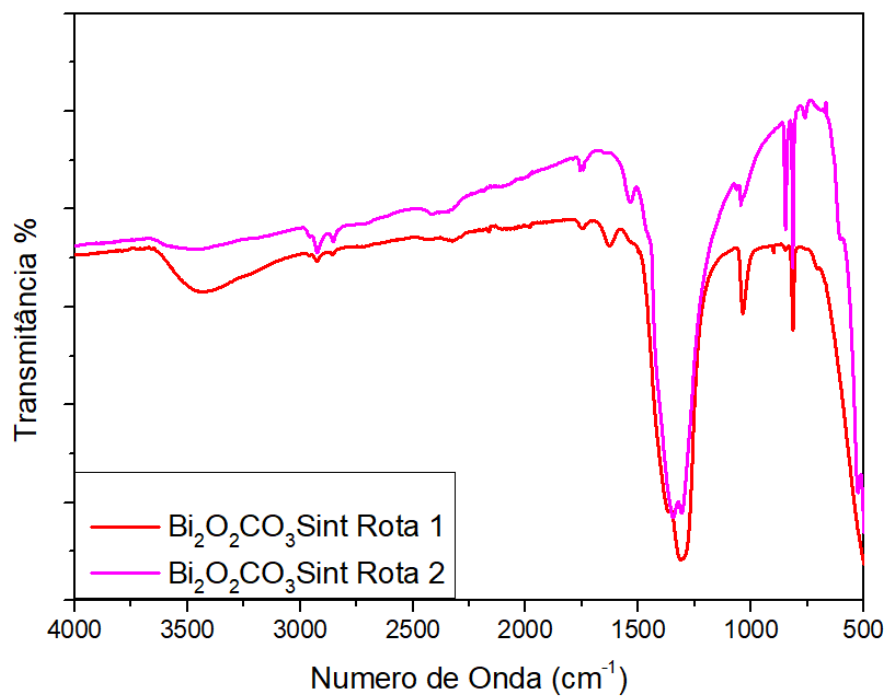
Além disso, sinais mais fracos podem ser detectados abaixo de 450 cm^{-1} , associados a modos de vibração da rede cristalina.

Na **Figura 16**, que apresenta os espectros das amostras sintetizadas, observa-se a presença das bandas características do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, embora com leve deslocamento em relação às amostras comercial e esfoliada e variações na transmitância. Além disso, nas amostras sintetizadas, é possível identificar uma banda próxima a 3500 cm^{-1} , atribuída aos modos vibracionais da ligação O–H, que indicam a presença de água residual na amostra. Essa água residual pode ser consequência de um tempo insuficiente de secagem na estufa, ou devido a forte adsorção das moléculas de água na superfície do material, característico de amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico (LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C., 2014).

Na síntese da Rota II, é possível observar uma banda com um duplo pico em 1477 cm^{-1} corresponde à vibração da ligação carbonato. Essa observação sugere a presença de duas fontes de carbonato, o residual como uma impureza e o carbonato relacionado à ligação da amostra. A adição direta de uma fonte de carbonato durante o processo de síntese pode levar a uma reação incompleta, resultando na permanência de parte desse carbonato no produto final como uma contaminação. Essa impureza também é observável na análise Raman.

Figura 15. FTIR das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ comercial e esfoliada

Fonte: Autor

Figura 16. FTIR das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sintetizadas

Fonte: Autor

Tabela 3. Bandas características de FTIR das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

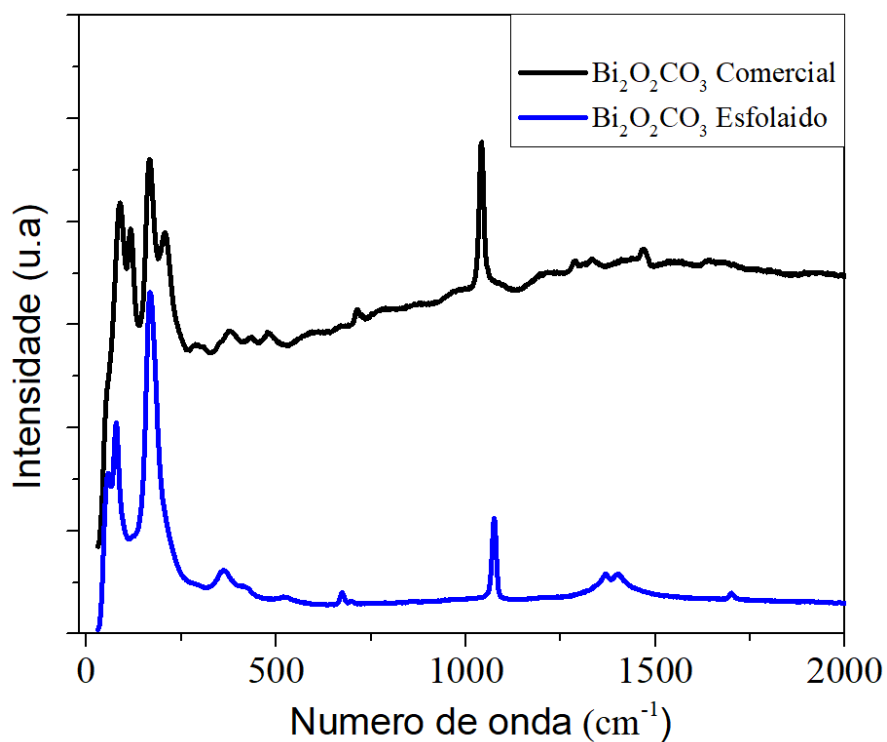
Número de Onda (cm^{-1})	Grupos Funcionais
1477, 1385 cm^{-1}	Vibração anti-simétrica de CO_3^{2-}
1066 cm^{-1}	Vibração de alongamento Simétrico de CO_3^{2-}
846 cm^{-1}	Dobramento fora do plano ν_2 de CO_3^{2-}
690 cm^{-1}	Deformação no plano ν_4 de CO_3^{2-}
546 cm^{-1}	Vibração de alongamento de Bi=O

Fonte: Autor

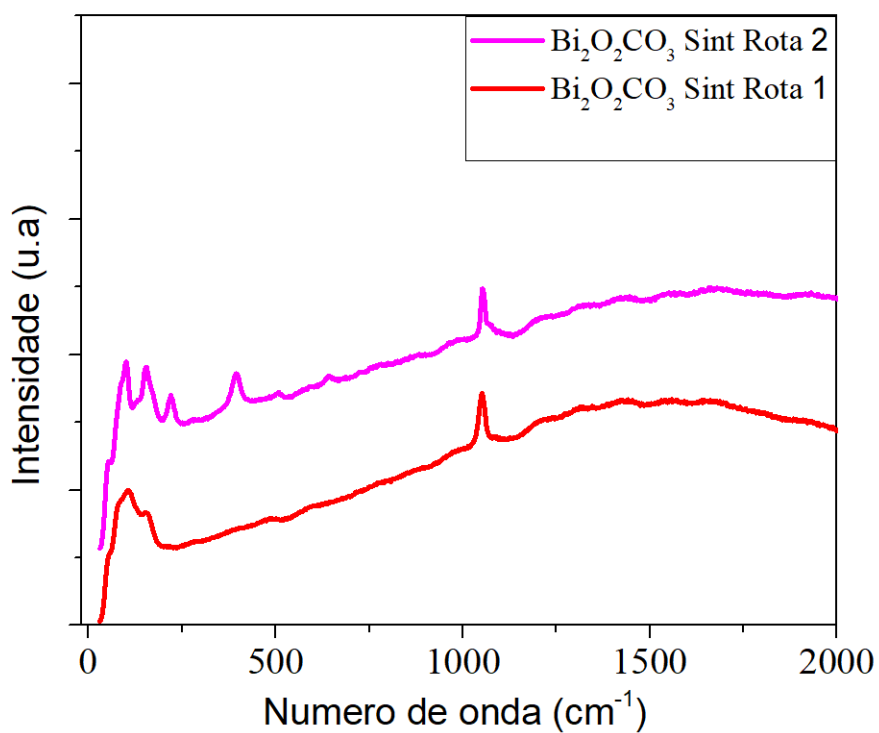
4.1.4 ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA RAMAN

Para avaliar a estrutura a curto alcance das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ utilizou-se a espectroscopia Raman. A **Tabela 4** apresenta os picos característicos observados, juntamente com a descrição da ligação que cada pico representa.

A análise das **Figuras 17 e 18** revela que os espectros de Raman das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ apresentam diferenças estruturais significativas entre o material comercial, os sintetizados (Rotas 1 e 2) e o esfoliado.

Figura 17. Raman das Amostras Comercial e esfoliada

Fonte: Autor

Figura 18. Raman das Amostras sintetizadas

Fonte: Autor

Tabela 4. Picos característicos de espectroscopia Raman das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Número de Onda (cm^{-1})	Descrição do pico
148 cm^{-1}	Vibrações translacionais envolvendo os íons Bi^{3+} e O^{2-} . Pico característico da estrutura lamelar do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.
208 cm^{-1}	Pico característico dos modos de flexão das ligações Bi-O.
394 cm^{-1}	Pico associado aos modos de estiramento das ligações Bi-O do Beta-óxido de bismuto.
1065 cm^{-1}	Pico está associado aos modos de estiramento simétrico do grupo carbonato (CO_3^{2-}).

Fonte: Autor

As amostra comercial e esfoliada exibem picos estreitos e intensos nos comprimentos de onda característicos das ligações Bi-O e CO_3^{2-} (200-300 cm^{-1} , 400-500 cm^{-1} , 1000-1100 cm^{-1}), sugerindo uma estrutura cristalina melhor definida e de maior pureza em comparação com os materiais sintetizados (LI et al., 2021). Na amostra esfoliada os picos característico da estrutura lamelar do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (100-150 cm^{-1}) e da ligação Bi-O (200-500 cm^{-1}) aparece com maior intensidade comparado com a comercial e sintetizadas, evidenciando que o processo de esfoliação melhorou a estrutura lamelar e cristalina da amostra comercial (LOPES, O. F. et al., 2018).

Nos espectros das amostras sintetizadas, foi identificado picos característicos de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ com menor intensidade comparada com as amostras comercial e esfoliada, o que sugere uma estrutura cristalina com menor ordenação, tendendo a um estado mais amorfo e podendo apresentar pequena quantidade de impurezas. A amostra sintetizada pela Rota I apresentou picos características de carbonato,

apontando que mesmo sem a adição de carbonato por uma fonte externa nesse processo de síntese é formado CO_3^{2-} de forma similar ao presente na Rota II.

Ao observar a análise da amostra sintetizada pela Rota II é possível observar a presença dos picos característicos de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, em comparação com as amostras comercial e esfoliada as bandas foram menos intensas, principalmente nos picos de 148, 208 e 1065 cm^{-1} , no entanto, ao compararmos os resultados com a amostra sintetizada pela Rota I, os mesmos picos na Rota II se mostram mais definidos e menos largos, o que sugere uma maior pureza e cristalinidade da amostra sintetizada pela Rota II em relação a outra rota. No espectro correspondente à Rota II, observa-se um pico característico em 394 cm^{-1} , indicativo da presença de óxido de bismuto, em paralelo com os resultados obtidos por DRX.

4.1.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

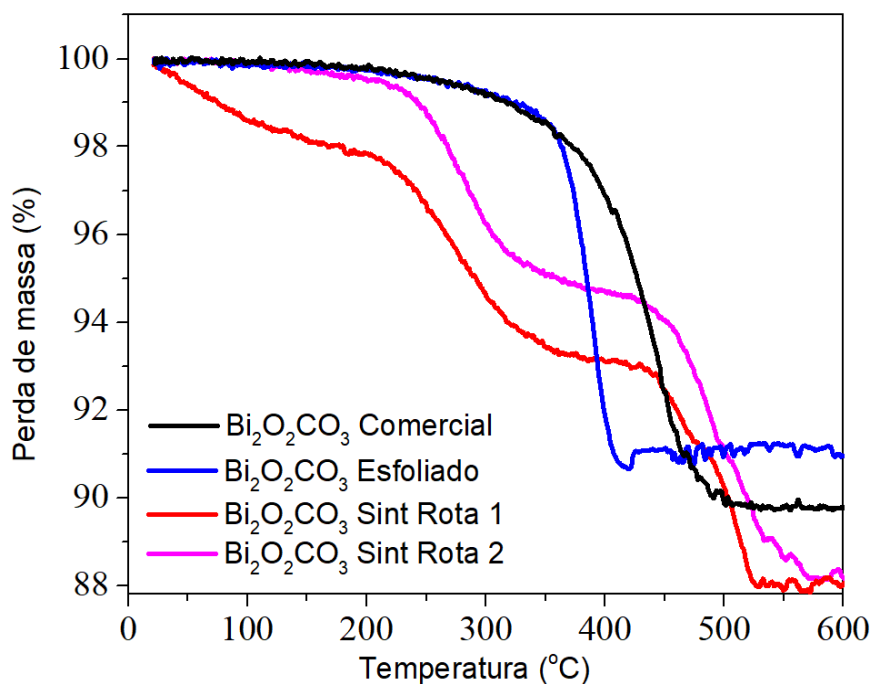
Na TGA das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (**Figura 19**), observa-se para todas as amostras que a perda de massa mais significativa ocorre na faixa de 200 a 400°C , sendo atribuída à decomposição do carbonato (CO_3^{2-}), com liberação de CO_2 (LOPES, O. F. et al., 2018).

Observa-se que as amostras comercial e esfoliada apresentam um comportamento semelhante, com degradação ocorrendo em temperaturas mais altas (350°C) em relação às amostras sintetizadas (200°C), isso confere uma estrutura cristalina mais ordenada e de maior estabilidade térmica quando comparado com as amostras sintetizadas. Além disso, a amostra esfoliada exibe uma menor perda de massa (9%), sugerindo que o processo de esfoliação aumentou a estabilidade térmica da amostra comercial, esse comportamento é típico de materiais nanoestruturados, onde existe uma maior área superficial a (GUO et al., 2018).

Por outro lado, as amostras sintetizadas sofrem, duas perdas de massa mais expressivas, uma em torno de 200°C sendo proveniente da água residual adsorvida na superfície da molécula como foi observado por FTIR e outra próximo aos 400°C que indica a decomposição do carbonato em CO_2 , a perda total de massa das

amostras sintetizadas foi próxima a 12% da massa total. Essa decomposição em menores temperaturas indica estrutura cristalina menos ordenada e por consequência menor estabilidade térmica.

Figura 19. TGA das Amostras esfoliadas e sintetizadas



Fonte: Autor

4.1.6 DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DAS AMOSTRAS DE Bi₂O₂CO₃

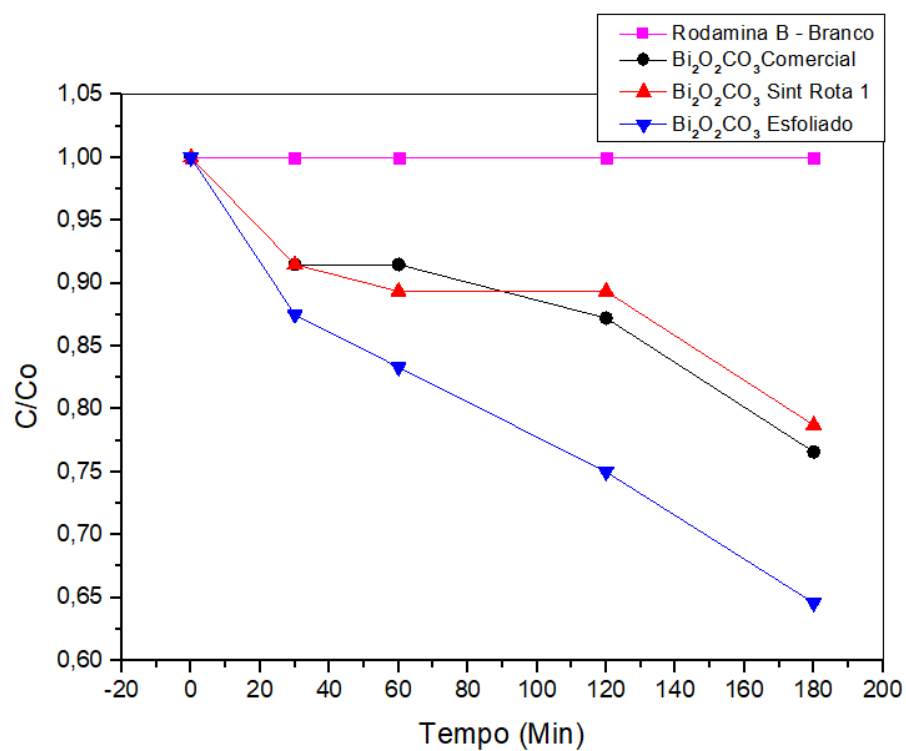
Com o objetivo de realizar uma avaliação inicial das propriedades catalíticas das amostras de Bi₂O₂CO₃, investigou-se o desempenho fotocatalítico das amostras de Bi₂O₂CO₃ utilizando dois poluentes orgânicos, Rodamina B e o Azul de metileno.

A **Figura 20** é referente a cinética de fotodegradação da Rodamina B e a **Figura 21** é referente a do azul de metileno. Observa-se que a exposição dos corantes à radiação ultravioleta, isoladamente, não apresentou uma degradação significativa. No entanto, ao analisar as reações catalisadas pelas amostras, verifica-se que todas elas são ativas na degradação dessas moléculas orgânicas.

Na degradação da Rodamina-B, a amostra comercial apresentou uma atividade semelhante à amostra sintetizada pela Rota 1. Por outro lado, a amostra esfoliada teve a cinética de degradação mais eficiente, reduzindo aproximadamente 40% da concentração inicial do corante, isso é consequência de uma maior área superficial da amostra que passou pelo processo de esfoliamento, proporcionando maior densidade de sítios ativos para a fotocatalise dos poluentes (WANG et al., 2020)..

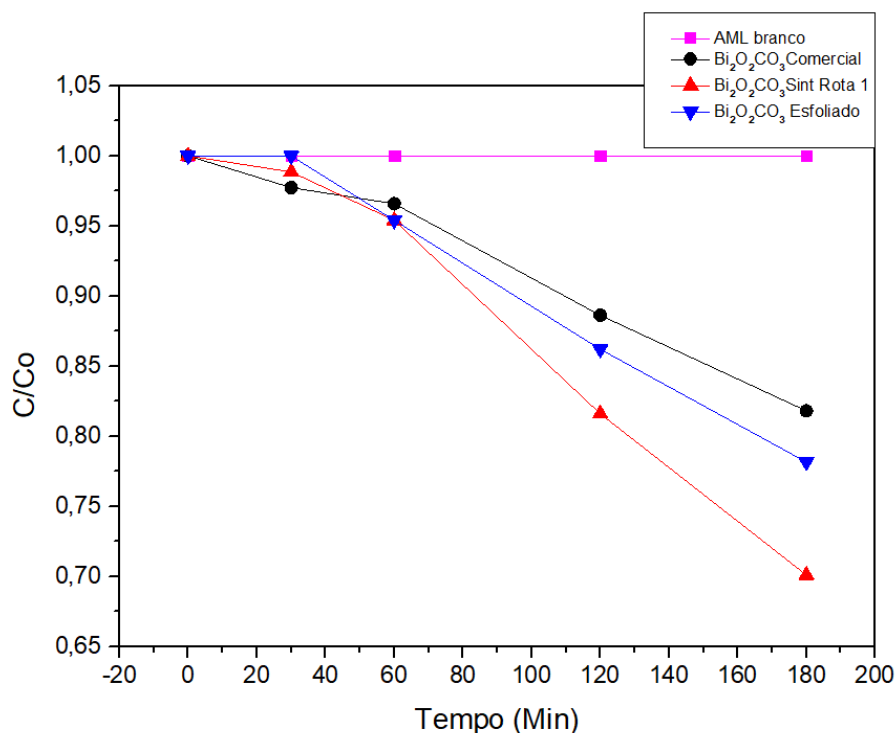
Já na degradação do Azul de Metileno, a amostra sintetizada pela Rota 1 obteve o melhor desempenho, degradando cerca de 30% da concentração inicial. Em paralelo, a amostra comercial apresentou uma cinética de reação inferior à amostra esfoliada. Essa variação no desempenho fotocatalítico pode ser atribuída a diferenças na densidade de sítios ativos e a maior afinidade de cada amostras por diferentes moléculas orgânicas (WANG et al., 2020) ou pela formação de estruturas com defeitos que otimizam a atividade fotocatalítica da amostra, como exemplo, vacâncias de oxigênio que favorece a separação de cargas fotodegradadas e pode causar uma melhor absorção de luz (Zhang et al. 2019). Este resultado preliminar é um indicativo do potencial dessas amostras para aplicações catalíticas.

Figura 20. Cinética da reação de fotodegradação da Rodamina-B sob radiação ultravioleta



Fonte: Autor

Figura 21. Cinética da reação de fotodegradação da azul de metileno sob radiação ultravioleta



Fonte: Autor

4.1.7 DESEMPENHO DAS AMOSTRAS DE Bi₂O₂CO₃ NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂

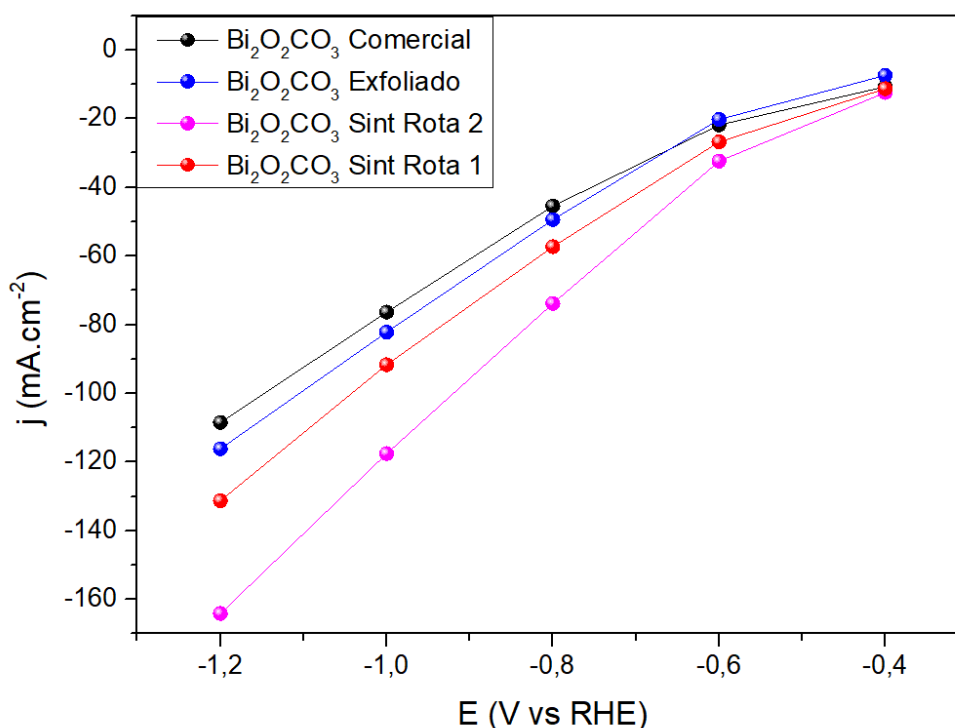
A implementação de eletrodos de difusão gasosa em sistemas eletroquímicos de fluxo contínuo tem se mostrado uma estratégia promissora para a redução de CO₂, destacando-se pela capacidade de injeção do gás CO₂ diretamente na interface entre o catalisador e o eletrólito. Esse método supera as limitações dos métodos convencionais, nos quais a baixa solubilidade do CO₂ no meio aquoso restringe significativamente a eficiência do processo (Jiang et al., 2023; Zhang et al., 2024).

Neste trabalho, eletrodos de difusão gasosa contendo Bi₂O₂CO₃ como catalisador foram empregados para estudar a conversão eletroquímica de CO₂. A eficiência desses materiais na geração de ácido fórmico (HCOOH) foi analisada por meio de curvas de polarização, que correlacionam a densidade de corrente com os

dados potenciais aplicados. Os dados obtidos possibilitaram a avaliação do desempenho catalítico da amostra.

Na **Figura 22**, observa-se que todas as amostras foram capazes de atingir uma densidade de corrente superior a -100 mA/cm^2 . Dentre elas, a amostra sintetizada pela rota 2 apresentou o maior valor, alcançando aproximadamente -163 mA/cm^2 , seguido pela amostra sintetizada pela Rota 1 que apresentou -131 mA/cm^2 , e pela amostras esfoliada e comercial que apresentaram valores similares em aproximadamente -115 mA/cm^2 .

Figura 22. Curva de polarização para amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ usando KOH 0.5 M e fluxo de CO_2 de 30mL/min.



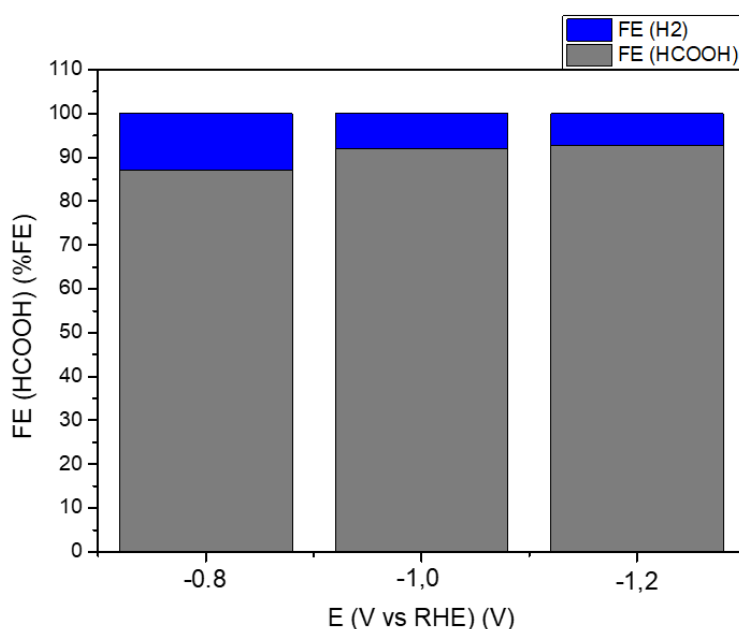
Fonte: Autor

Um experimento de cronoamperometria foi conduzido, aplicando potenciais de $-0,8 \text{ V}$, $-1,0 \text{ V}$ e $-1,2 \text{ V}$ por um período de 2 horas, com o objetivo de avaliar a eficiência faradaica das amostras. Os dados obtidos indicam que o ácido fórmico (HCOOH) foi o único produto detectado na fase líquida (CHEN et al., 2020),

enquanto o hidrogênio (H_2), em quantidades reduzidas, foi detectado na fase gasosa.

A **Figura 23** apresenta um gráfico que correlaciona FE da amostra de $Bi_2O_2CO_3$ comercial com os potenciais aplicados na célula eletrolítica. Ao analisar os potenciais, observa-se que apenas o potencial menos negativo, de -0,8 V, apresentou FE abaixo de 90%. Por outro lado, nos potenciais de -1,0 V e -1,2 V, a FE superou 90% atingindo 92% no menor potencial, indicando uma boa capacidade catalítica do material.

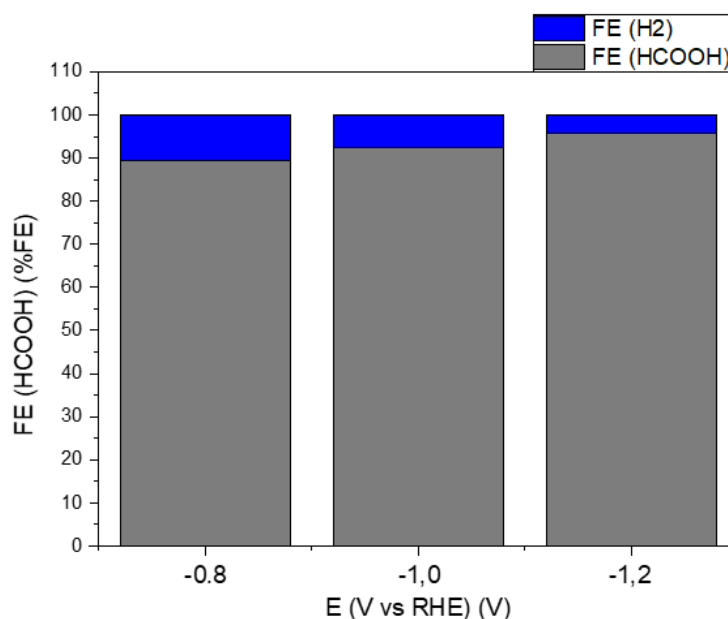
Figura 23. Eficiência faradaica para a amostra $Bi_2O_2CO_3$ comercial de catalisador com 0,5M de eletrólito



Fonte: Autor

Ao analisar a **Figura 24** referente ao $Bi_2O_2CO_3$ esfoliado é possível observar que no potencial de -0,8 V ele alcançou aproximadamente 90% de FE enquanto no potencial mais negativo a amostra alcançou aproximadamente 96% de redução de CO_2 , mostrando que o processo de esfoliação melhorou a capacidade catalítica da amostra ao aumentar sua área superficial específica.

Figura 24. Eficiência faradaica para a amostra $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ esfoliado de catalisador com 0,5M de eletrólito



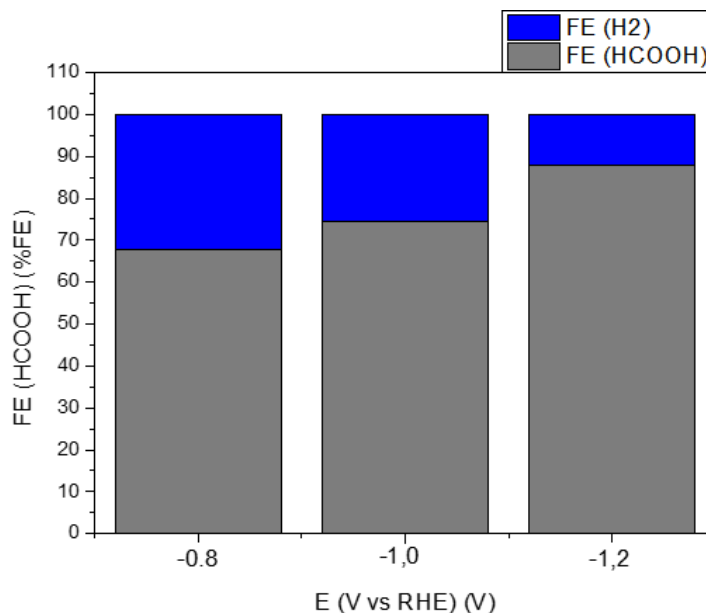
Fonte: Autor

Ao analisar as amostras sintetizadas, observa-se que o processo de redução de CO_2 não apresentou a mesma eficiência quando comparado à amostra comercial e à esfoliada. Na **Figura 25**, referente à síntese por Rota I, a FE máxima atingida foi de 87% no potencial de -1,2 V, enquanto no potencial menos negativo a eficiência foi de 67%.

Em paralelo, a **Figura 26**, referente à síntese por Rota II, demonstrou um leve aumento no desempenho em comparação à Rota I. A FE máxima atingida foi de 90% no potencial de -1,2 V, enquanto no potencial de -0,8 V a eficiência foi de 73%. Esses resultados indicam que a adição de uma fonte de carbonato durante a síntese contribuiu para a melhoria do desempenho catalítico do material obtido, assunto já explorado em detalhes por Zhang et al. (2019), no estudo os autores compararam catalisadores sintetizados com e sem a adição de carbonato. Eles observaram que a presença de carbonato durante a síntese levou à formação de estruturas mais ordenadas e vacâncias de oxigênio essas modificações na estrutura resultaram em uma maior densidade de sítios ativos e melhoraram a adsorção e ativação do CO_2 ,

aumentando significativamente a eficiência faradaica para a produção de formiato (HCOO^-).

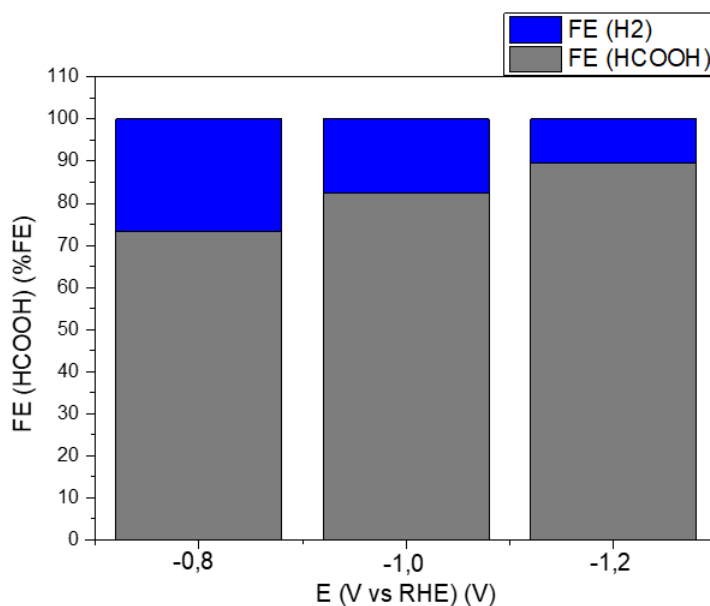
Figura 25. Eficiência faradaica para a amostra $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sintetizada Rota I de catalisador com 0,5M de eletrólito



Fonte: Autor

Analisando a densidade de corrente parcial (produto da densidade de corrente e FE) é possível observar que mesmo não tendo a maior FE a amostra Sintetizada pela Rota II apresentou uma densidade de corrente parcial ($-114\text{mA}/\text{cm}^2$) levemente superior as demais amostras que apresentaram um valor próximo de $-111\text{mA}/\text{cm}^2$. Isso indica que a adição de carbonato no processo de síntese melhorou a densidade de sítios ativos como já visto por Zhang et al, (2019), por consequência, aumentando a densidade de corrente e FE em relação a síntese sem adição de carbonato.

Figura 26. Eficiência faradaica para a amostra $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sintetizada Rota II de catalisador com 0,5M de eletrólito



Fonte: Autor

Comparado aos resultados obtidos em experimentos com a célula H publicado pelo nosso grupo (PUPPIN et al., 2020), a FE das amostras neste estudo foi significativamente superior. Enquanto a célula H atingiu uma FE máxima de 68%, neste trabalho, a maior eficiência registrada foi de 96% para a amostra esfoliada em -1,2 V, enquanto a menor eficiência, de 67%, foi observada para a amostra sintetizada pela Rota 1 em -0,8 V. A menor eficiência da célula H está associada à baixa solubilidade do CO_2 em meio aquoso, fator essencial para a interação adequada com a face do eletrodo na redução eletroquímica. Já na célula eletroquímica em fluxo, o gás é injetado diretamente na superfície do eletrodo, eliminando a influência da baixa solubilidade do CO_2 e melhorando a eficiência do processo.

Ao comparar também as densidades de corrente dos dois trabalhos observa-se que na célula eletroquímica em fluxo atingiu-se cerca de -160 mA/cm^2 em um potencial de -1,2 V na amostra sintetizada pela Rota 2, em paralelo, a maior densidade de corrente na célula H foi de -15 mA/cm^2 em um potencial de -1,5V da amostra de 45 mg (PUPPIN et al., 2020). A maior densidade de corrente em células

eletroquímicas em fluxo ocorre devido ao transporte de massa facilitado pelo movimento contínuo do eletrólito, que reduz a espessura da camada limite difusiva e mantém alta concentração de reagentes nos eletrodos (BURDYNY, T.; SMITH, W. A., 2019)

5. CONCLUSÕES

5.1. CONCLUSÕES GERAIS

O trabalho investigou a síntese, caracterização e aplicação do oxicarbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) como eletrocatalisador na redução eletroquímica de CO_2 para produção de ácido fórmico (HCOOH), além de avaliar seu desempenho fotocatalítico na degradação de poluentes orgânicos. Os resultados indicam que a morfologia e as propriedades físico-químicas do material são diretamente influenciadas pelo método de síntese e pelo processo de esfoliação, impactando significativamente sua eficiência catalítica. Em relação às sínteses, a adição de carbonato de cálcio na Rota II apresentou melhor desempenho, sugerindo que ajustes na composição durante a síntese podem otimizar o material.

Analizando os resultados é possível concluir que a síntese hidrotérmica (Rotas I e II) permitiu obter $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ com estrutura cristalina confirmada por DRX, FTIR, TGA e Raman, enquanto a esfoliação com TBAOH resultou em nanofolhas 2D com menor tamanho de partículas, conforme observado nas análises de MEV. A amostra esfoliada destacou-se na redução de CO_2 , atingindo FE de até 96% em potencial de -1,2 V, superando as amostras sintetizadas (87–90%) e a amostra comercial (92%). Isso evidencia que a sua nanoestrutura amplia os sítios ativos e otimiza a transferência de carga favorecendo sua eficiência catalítica. Além disso, o material mostrou atividade promissora na fotodegradação de corantes, com destaque para a degradação de 40% da Rodamina-B, reforçando sua versatilidade catalítica.

Apesar dos avanços, é necessário estudos na melhoria do material para a maior estabilidade dos eletrodos de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ em maior intervalo de tempo, melhorias no processo de síntese e testar a eficiência catalítica de outros óxidos de bismuto como BiOCl , BiOBr .

5.2. ETAPAS FUTURAS

- Testar a fotodegradação da amostra sintetizada pela Rota II
- Testar novos óxidos de bismuto na fotodegradação de poluentes e redução de CO₂
- Testar a estabilidade dos eletrodos

6. REFERÊNCIAS

- AL-SAYDEH, S. A.; ZAIDI, S. J.; EL-NAAS, M. H.** Electrochemical reduction of CO₂: A review of current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, p. 1690-1702, 2018.
- ÁLVAREZ, L. et al.** Synthesis and characterization of a new aluminum-doped bismuth subcarbonate. *Crystals*, v. 9, n. 9, p. 466, 2019.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.** *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. Nova York: Wiley, 2001.
- BURDYN, T.; SMITH, W. A.** CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions. *Energy & environmental science*, v. 12, n. 5, p. 1442–1453, 2019.
- CELEPAR.** Tabela Periódica dos Elementos. Disponível em: [URL]. Acesso em: 2024.
- CHEN, Z. et al.** Faradaic efficiency optimization in flow electrochemical cells for CO₂ reduction. *Energy & Environmental Science*, v. 13, p. 4589-4602, 2020.
- EWIS, D. et al.** Electrochemical reduction of CO₂ into formate/formic acid: A review of cell design and operation. *Separation and purification technology*, v. 316, n. 123811, p. 123811, 2023.
- FORSTER, P. M. et al.** Indicators of Global Climate Change 2022: Annual update of large-scale indicators of the state of the climate system and the human influence. 2023.
- GOV (Governo do Brasil).** Contribuição Nacionalmente Determinada (NDC). Brasília, 2020.
- GUO, L. et al.** Thermal stability of exfoliated 2D materials: A TGA study. *Nanoscale*, v. 10, p. 6548-6559, 2018.
- HEPBURN, C. et al.** The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal. *Nature*, v. 575, p. 87-97, 2019.
- HORI, Y.** Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. In: VAYENAS, C. G. (Ed.). *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York: Springer, 2008. p. 89-189.

IPCC. *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press, 2022.JCPDS

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ – Card No. 41-1488. International Centre for Diffraction Data, 1997.

JIANG, K. et al. Continuous-flow electrochemical reactors for CO_2 reduction: Advances and challenges. *ACS Energy Letters*, v. 8, p. 1234-1245, 2023.

JOUNY, M.; LUC, W.; JIAO, F. General techno-economic analysis of CO_2 electrolysis systems. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 57, n. 6, p. 2165–2177, 2018.

KEITH, D. W. et al. A process for capturing CO_2 from the atmosphere. *Joule*, v. 2, n. 8, p. 1573-1594, 2018.

Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX). Disponível em: <<https://fisica.jatai.ufg.br/p/19216-laboratorio-de-difracao-de-raios-x-ldrx>>. Acesso em: 2024.

LI, B. et al. High-performance Bi-based catalysts for CO_2 reduction: In situ formation of $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and enhanced formate production. *Advanced science* (Weinheim, Baden-Wurttemberg, Germany), v. 12, n. 10, p. e2415616, 2025

LI, X. et al. Raman spectroscopic analysis of layered bismuth-based catalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, p. 4589-4602, 2021.

LI, X. et al. Nanoengineered Bismuth Catalysts for CO_2 Electroreduction. *Advanced Materials*, v. 34, n. 15, p. 2107890, 2022.

LIANG, Z. et al. Recent advances in electrochemical CO_2 reduction using flow cells. *Energy & Environmental Science*, v. 13, p. 4589-4602, 2020.

LIU, H. et al. Morphology-dependent electrocatalytic activity of bismuth nanostructures for CO_2 reduction. *Advanced Energy Materials*, v. 11, p. 2107890, 2021.

LOPES, O. F. et al. Insights into the photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ heterostructures prepared by one-step hydrothermal method. *RSC advances*, v. 8, n. 20, p. 10889–10897, 2018.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. *Applied catalysis. B, Environmental*, v. 144, p. 800–808, 2014.

MIKHAYLOV, A. Global climate agreements: Successes and failures. *Environmental Policy and Governance*, v. 30, n. 3, p. 153-168, 2020.

MARRENJO, G. J.; LOPES, O. F. Estudo da síntese de nanoestruturas de ZnO e da modificação com monoetanolamina para aplicação na fotodegradação de poluentes orgânicos. In: JORNADA CIENTÍFICA EMBRAPA, 14., 2022, São Carlos, 2022.

NASCIMENTO, N. B. Preparação e avaliação fotocatalítica de hexaniobatos lamelares e seus filmes finos obtidos por Layer-by-Layer. [s.l.] EDUFU - Editora da Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

NASCIMENTO N. J. H. Síntese e caracterização de nanoestruturas de bismuto para aplicação em redução eletroquímica de CO₂. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

OLIVEIRA, A. S. A Liderança dos Países Desenvolvidos no Acordo de Paris: reflexões sobre a estratégia do Naming and Shaming dentro do Balanço-Global. *Sequência de estudos jurídicos e políticos*, v. 40, n. 81, p. 155–180, 2019.

Our World in Data. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. 2022. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions>. Acesso em: 2024.

PUBCHEM. Bismuth. National Library of Medicine, 2024. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bismuth>. Acesso em: 15 maio 2024.

PUPPIN, L. G. ET AL. Electrochemical reduction of CO₂ to formic acid on Bi₂O₂CO₃/carbon fiber electrodes. *Journal of materials research*, v. 35, n. 3, p. 272–280, 2020.

QUEIROZ, A. A. A.; KUROSAWA, C.; BARRETO, W. J. Fundamentos de difração de raios-X. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 154-160, 2013.

REVISTA GALILEU. Concentração de CO₂ na atmosfera atinge novo recorde. 2021. Disponível em: [URL]. Acesso em: 15 maio 2024.

SILVA, C. Desenvolvimento de eletrodos de difusão gasosa baseado em nanofolhas de SnO₂ com desempenho melhorado na redução de CO₂ em HCOOH. [s.l.] PPUFU - Portal de Periódicos da Universidade Federal de Uberlândia, 2024.

SILVA, G. et al. Redução de CO₂ em hidrocarbonetos e oxigenados: fundamentos, estratégias e desafios. *Química Nova*, v. 44, n. 8, p. 963-981, 2021.

SILVA, M. F. Acordo de Paris. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris.html>>. Acesso em: 10 abr. 2025.

SILVA, R. O. et al. Electrochemical CO₂ reduction: Recent advances in catalyst design. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 9, p. 12345-12367, 2021.

SOUZA, R. Síntese de Bi₂O₂CO₃ via micro-ondas: impacto na morfologia. 2020. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

SUN, Y. et al. Hydrothermal synthesis of Bi₂O₂CO₃ nanostructures for photocatalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, p. 12345-12367, 2019.

TIAN, H. et al. Global methane and nitrous oxide emissions from terrestrial ecosystems. *Nature*, v. 586, p. 248-252, 2020.

VERMA, S. et al. A review of the electrochemical reduction of CO₂ to value-added chemicals. *Catalysis Today*, v. 270, p. 48-60, 2016.

WALTER, K. M. *Global Carbon Emissions: Trends and Projections*. Cambridge: MIT Press, 2010.

WANG, J. et al. Photodegradation of organic dyes using Bi₂O₂CO₃ nanoflakes. *Environmental Science: Nano*, v. 7, p. 6548-6559, 2020.

WANG, L. et al. Direct air capture of CO₂: A review of sorbents and systems. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 15, p. 6548-6559, 2011.

WANG, Y. et al. Bismuth-based nanomaterials for CO₂ electroreduction. *Nano Energy*, v. 87, p. 106123, 2023.

WEN, G. et al. Orbital interactions in Bi-Sn bimetallic electrocatalysts for highly selective electrochemical CO₂ reduction toward formate production. *Advanced energy materials*, v. 8, n. 31, p. 1802427, 2018.

YU, F. et al. Material design at nano and atomic scale for electrocatalytic CO₂ reduction. *Nano Materials Science*, v. 1, n. 1, p. 60–69, 2019

YUE, S. et al. Ultrathin two-dimensional photocatalysts for carbon dioxide reduction into fuels and chemicals. *Materials today energy*, v. 40, n. 101482, p. 101482, 2024.

ZHANG, G. et al. Doping of vanadium into bismuth oxide nanoparticles for electrocatalytic CO₂ reduction. *ACS applied nano materials*, v. 5, n. 10, p. 15465–15472, 2022.

ZHANG, L. et al. Scalable CO₂ electroreduction in flow cells: From catalyst design to reactor optimization. *Advanced Energy Materials*, v. 14, n. 5, p. 2302450, 2024.

ZHANG, Q. et al. Impact of synthesis additives on the catalytic performance of Bi-based materials. *Catalysis Today*, v. 330, p. 123-135, 2019.

ZHANG, Sheng; KANG, Peng; MEYER, Thomas J. Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 5, p. 1734-1737, 2014.

ZHANG, X. et al. Progress and perspective of electrocatalytic CO₂ reduction for renewable carbonaceous fuels and chemicals. *ACS Catalysis*, v. 7, p. 7855-7865, 2017.