



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS

GONÇALVES JOTAMO MARRENJO

**Correlação Estrutura-Desempenho do ZnO na Fotodegradação de Poluentes e na
Redução Eletroquímica de CO₂ em CO**

Uberlândia – MG

2025

GONÇALVES JOTAMO MARRENJO

Correlação Estrutura-Desempenho do ZnO na Fotodegradação de Poluentes e na Redução
Eletroquímica de CO₂ em CO

Trabalho de tese apresentado à Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Biocombustíveis.

Linha de pesquisa: Produtos e coprodutos

Orientador: Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Uberlândia – MG

2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M358 Marrenjo, Gonçalves Jotamo, 1980-
2026 Correlação Estrutura-Desempenho do ZnO na
Fotodegradação de Poluentes e na Redução Eletroquímica de CO₂ em CO
[recurso eletrônico] / Gonçalves Jotamo Marrenjo. - 2026.

Orientador: Osmando Ferreira Lopes. Coorientador: Daniel Pasquini.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação
em Biocombustíveis.

Modo de acesso: Internet.
DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2026.271> Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2: Gizele Cristine
Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 035, PPBGBIOCOM				
Data:	01 de dezembro de 2025	Hora de início:	08:00	Hora de encerramento:	12:30
Matrícula do Discente:	12123PGB004				
Nome do Discente:	Gonçalves Jotamo Marrenjo				
Título do Trabalho:	Correlação estrutura-desempenho do ZnO na fotodegradação de poluentes e na redução eletroquímica de CO ₂				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Produtos e coprodutos				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de Metalenos (Sn, Sb, Bi) e Dispositivos Eletroquímicos para Aplicação na Redução de CO ₂ em fase gasosa				
ODS	ODS7 E ODS13				

Reuniu-se no auditório da pós-graduação no Bloco 5I, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta pelos Professores Doutores: **Anízio Marcio Faria e Edson Nossol**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Luiza Amim Mercante**, da Universidade Federal da Bahia; **Caue Ribeiro de Oliveira**, da EMBRAPA; e **Osmando Ferreira Lopes**, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). **Osmando Ferreira Lopes**, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Osmando Ferreira Lopes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/12/2025, às 12:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/12/2025, às 12:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/12/2025, às 12:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiza Amim Mercante, Usuário Externo**, em 01/12/2025, às 12:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Caue Ribeiro de Oliveira, Usuário Externo**, em 01/12/2025, às 12:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6859107** e o código CRC **880997B0**.

À minha esposa, Elça Jane Mungueleze Jane Marrenjo, e aos meus filhos, Lárnél Gonçalves Marrenjo e Kyrce da Lúcia Gonçalves Marrenjo, que tanto me orgulham com seu infinito amor, carinho, companheirismo, compreensão e apoio constante.

Aos meus pais, Lúcia Maholela Tafula Guirruta e Jeremias Jotamo Marrenjo (in memoriam), por seus ensinamentos, conselhos e infinita bondade.

Aos meus irmãos, Ana Da Graça Marrenjo (Hortência), Iolanda Jotamo Marrenjo (Yola), Dulcisária Jotamo Marrenjo (Dulinha), Hélder Zacarias Marrenjo (Jota) e Saquina Lucia Maholela (Saquinita), pelos conselhos e apoio inabalável.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, meu Criador e Redentor, pela força, direção e sabedoria concedidas em toda a minha vida.

Ao Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes pela orientação sábia, apoio constante e sensibilidade diante dos desafios, sendo um exemplo inspirador que marcou minha trajetória acadêmica, profissional especialmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini pelo apoio constante e pelas contribuições significativas que enriqueceram esta jornada acadêmica.

À todos os docentes do Instituto de Química e do PPG em Biocombustíveis pela sólida formação e ensinamentos, em especial ao Prof. Antônio Otávio, Sheila Cristina Canobre pela amizade, apoio e constante disponibilidade.

Agradeço ao Prof. Dr. Gelson T. S. T. da Silva, Rodrigo A. A. Muñoz e Lúcia H. Mascaro pelas valiosas contribuições nos experimentos e na redação do artigo publicado, pelo apoio constante e pela sensibilidade diante dos desafios.

Agradeço ao pesquisador Dr. Caue Ribeiro, à Profa. Dra. Luiza Amim Mercante, ao Prof. Dr. Edson Nossol, ao Prof. Dr. Anízio da Faria e Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão por gentilmente aceitarem compor minha banca examinadora de doutorado.

Aos colegas do LAFOT, especialmente Karen K. L Augusto, Marcos E G. Carmo e Lucas L Nascimento, agradeço o apoio nas análises laboratoriais, colaboração e parceria ao longo desta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa concedida (processo: 5.10/2022) e pelos recursos concedidos por meio dos projetos (APQ-00282-21, APQ-00366-24, APQ-06609-24 e APQ-05540-25) que foram fundamentais para a realização desta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelos recursos concedidos por meio dos projetos (402467/2024-8 e 406026/2023-8) que foram fundamentais para a realização desta pesquisa.

Aos Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia (RELAM-UFU) pela disponibilização dos equipamentos e pelo suporte técnico nos experimentos envolvendo microscopia eletrônica (auxílio FAPEMIG APQ-02391-22) e da Universidade Federal de São Carlos, pelo auxílio nas análises laboratoriais.

À Universidade Save de Moçambique (UNISAVE), em especial à Direção de Extensão de Massinga, agradeço pela autorização e pelo apoio institucional que tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho.

À minha esposa, Elça Jane Mungueleze Jane Marrenjo, e aos meus filhos, Lárnel Gonçalves Marrenjo e Kyrce da Lúcia Gonçalves Marrenjo, expresseo meu mais profundo agradecimento pelo amor, apoio, consolo e alegria que me proporcionaram ao longo de toda a jornada formativa.

À família Jeremias Jotamo Marrenjo, sou grato pela base sólida de educação e felicidade que me ofereceram durante minha formação. Às famílias Mungueleze e Lihaha, agradeço pelos conselhos, apoio e presença constante ao longo desta trajetória.

Agradeço grupo de moçambicanos do churrasco-UDI especialmente ao Anastácio Armando Boane (grelhador), Moisés A. Nhanombe (fiador), Jorge A. Uate (Baioio), Zefanias A. Mubaie (Cantante) e do Heckscher M Nhanombe (auxiliar), pela acomodação, amizade, companheirismo e momentos de alegria compartilhados no *sábado sim-sábado sim*.

À todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta formação, deixo meu sincero agradecimento.

*Através do esforço, do
sofrimento e da luta, alcançamos
as mais altas recompensas da
vida*

Theodore Roosevelt

EPÍGRAFE

APRESENTAÇÃO DO DISCENTE

Meu nome é *Goncalves Jotamo Marrenjo*, doutorando no Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis desde 2022, sob orientação do *Prof. Doutor. Osmando Ferreira Lopes* e coorientação do *Prof. Doutor. Daniel Pasquini*. Ao longo da minha formação, conduzi atividades de pesquisa no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT- CM), bem como colaborações científicas com distintos grupos de pesquisa vinculados à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), à Embrapa Instrumentação Agropecuária - São Carlos e ao Departamento de Química e Centro de Nanociência (CeNS) da Universidade de Munique (LMU, Alemanha). Essas experiências resultaram na publicação de (3) três artigos em periódicos de alto impacto e na participação em diversos eventos científicos nacionais e internacionais, promovendo intensa troca de conhecimentos nas áreas de fotocatalise heterogênea e eletrocatalise. Minha pesquisa concentra-se na síntese de ZnO e sua modificação com grupos amina, visando otimizar suas propriedades fotoeletrocatalíticas para a redução eletroquímica de CO₂ em produtos de maior valor agregado. Assim, convido o leitor a consultar as publicações e os resumos apresentados em eventos científicos, que descrevem de forma abrangente os resultados alcançados e evidenciam a importância científica do estudo conduzido.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados, aceitos ou submetidos durante o doutorado

1. **Gonçalves J. Marrenjo**, Gelson T. S. T. da Silva, Rodrigo A. Muñoz, Lucia H. Mascaro, Osmando F. Lopes “*Modification of ZnO GasDiffusion-Electrodes for Enhanced Electrochemical CO₂ Reduction: Optimization of Operational Conditions and Mechanism Investigation*”. *Materials Advances*, 2024, v. 5, p 9231-9242. DOI: 10.1039/D4MA00750F.
2. Cleiton P.M. Silva, Rafael A.C. Souza, **Gonçalves J. Marrenjo**, David Patrun, Leticia Poggere, Sheila C. Canobre, Sanjay Mathur, Antônio Otavio T. Patrocinio, Osmando F. Lopes. “*Boosting electrochemical CO₂ to formate conversion via oxygen vacancy-rich 2D SnO₂ gas diffusion electrodes*” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2025, v. 992. P 119239. DOI: 10.1016/j.jelechem.2025.119239.
3. Laura Spies, Marcos Eduardo G. Carmo, **Gonçalves J. Marrenjo**, Stephan Reuther, Patrick Ganswindt, Antonio Otavio T. Patrocinio, Thomas Bein, Osmando F. Lopes, and Jenny Schneide. “*Functionalized Covalent Organic Framework as Efficient Electrocatalyst for*

CO₂ Reduction in a Catholyte-Free Zero-Gap Electrolyze". **Advanced Functional Materials**, 2502953, 1-10, 2025. DOI :10.1002/adfm.202502953

4. Tomas, Mateus J. ; Sevene, Daniel R. ; **Marrenjo, Gonçalves J.** ; Silva, Cleiton P.M. ; De Oliveira, Jessica A. ; Ribeiro, Caue ; Lopes, Osmando F. "*Selective electrochemical CO₂ reduction to formate at industrial current densities using 2D Bi₂O₂CO₃ nanosheets*". **Electrochimica Acta**, v. 559, p. 148623, 2026. DOI: 10.1016/j.electacta.2026.148623
5. **Gonçalves J. Marrenjo**, Paulo H. H. Nunes, Karen K. L. Augusto, Jéssica C. Almeida, Caue Ribeiro, Antônio O. T. Patrocínio, Osmando F. Lopes. *Hydrothermal synthesis of high-performance ZnO nanorods for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants*. **ACS Omega**, 2026, DOI: 10.1021/acsomega.6c01314

Trabalhos apresentados em congressos:

1. *Estudo de materiais de bismuto preparados via método hidrotérmico na modalidade Química de Materiais (MAT).*

**Apresentação em forma de pôster
37º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais/2025.**

2. *Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanoparticles with High Catalytic Activity for the Degradation of Organic Pollutants.*

**Apresentação em forma de pôster
XXII B-MRS. Bahia Salvador-BA,/2025.**

3. *Hydrothermal synthesis of sulfonated ZnO/biochar catalysts with high selectivity for the electrochemical reduction of CO₂ to CO*

**Apresentação em forma de pôster
International Workshop on Photoactive Materials for Sustainable Energy Conversion/2025.**

4. *Enhanced Electrochemical Reduction of CO₂ into HCOOH on 2D-SnO₂ Gas Diffusion Electrodes.*

**Apresentação oral
XXII B-MRS, Santos-SP, 2024.**

5. *Modification of ZnO Gas-Diffusion Electrodes for Enhanced Electrochemical CO₂ Reduction: Optimization of Operational Conditions and Mechanism Investigation.*

**Apresentação em forma de pôster
XXII B-MRS, Santos-SP,2024.**

6. *One-step preparation of CeO₂/CNTs nanocomposites for photodegradation of organic pollutants,*

Apresentação oral
36° Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais, 2024
Premiação

7. "Síntese Hidrotérmica de Nanopartículas de ZnO com Elevada Eficiência Catalítica na Fotodegradação de Poluentes Orgânicos e Conversão de CO₂ em CO"

Apresentação em forma de pôster
III Workshop em Diamantina promovido pela UFVJM-UFU, 2023
Premiação

8. "Síntese Hidrotérmica de ZnO Nanoparticulado e Modificado com Monoetanolamina para a Fotodegradação de Poluentes Orgânicos"

Apresentação oral
3rd Workshop International Waste 2 Energy Bioenergy and Bio-products for a Circular Economy Transition" 2022.

9. "Estudo de Síntese de Nanoestruturas de ZnO e Modificação com Monoetanolamina para Aplicação na Fotodegradação de Poluentes Orgânicos"

Jornada Científica Embrapa São Carlos" com o tema, realizada nos dias 21 e 22 de setembro de 2022
Apresentação oral

10. Desenvolvimento de Nanoestruturas de ZnO pelo Método de Síntese Hidrotérmico com Alto Desempenho na Fotodegradação de Poluentes Orgânicos",

V Workshop de Química Inorgânica/Manaus/AM, 2022
Apresentação oral

Trabalho de extensão:

1. Participou na comissão organizadora do International Workshop on Photoactive Materials for Sustainable Energy Conversion, realizado na Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil, de março de 2025.

2. Participou na comissão organizadora para atividade de extensão **VEM PARA UFU** em 2023 e 2024.

RESUMO

As atividades antropogênicas geram quantidades excessivas de poluentes orgânicos e inorgânicos. Esses poluentes são descartados em diversos ambientes, como a água, atmosfera, e solo sem tratamento adequado. A fotocatalise heterogênea destaca-se como alternativa promissora para a degradação de poluentes orgânicos, enquanto a eletrocatalise se apresenta como estratégia relevante na redução eletroquímica do CO₂ em produtos de maior valor agregado. Apesar de aplicarem-se a finalidades distintas, ambas compartilham fundamentos comuns de geração, separação e transporte de cargas em semicondutores, promovendo soluções ambientais e energéticas sustentáveis. Neste estudo, foi investigado o efeito da temperatura de síntese e da funcionalização com grupos aminas nas propriedades físico-químicas e no desempenho do óxido de zinco (ZnO) em processos foto e eletrocatalíticos aplicados na: i) degradação de poluentes orgânicos e ii) na redução eletroquímica de CO₂. As amostras de ZnO foram testadas na fotodegradação de fármacos (Amilorida e Ciprofloxacino) e dos corantes (azul de metileno e Rodamina-B). A amostra de ZnO sintetizada a 100 °C apresentou desempenho fotocatalítico superior em relação às amostras obtidas em temperaturas mais elevadas. Esse resultado pode ser atribuído à sinergia entre as fases estruturais de Zn(OH)₂/ZnO aliada à maior área superficial específica do material. ii) A amostra de ZnO foi modificada com monoetanolamina, a sua caracterização evidenciou que a funcionalização resultou em materiais com morfologia e grupos superficiais distintos. A amostra amino-funcionalizada ZnO/Met-100 apresentou desempenho superior na redução de CO₂ em CO, alcançando eficiência faradaica de aproximadamente 90% para CO em densidades de corrente superiores a -100 mA cm⁻². Esse resultado é atribuído à presença de grupos amino na superfície do ZnO, que favorecem a adsorção do CO₂ e aumentam a seletividade para a formação de CO. O estudo de espectroscopia FTIR *in situ* permitiu monitorar os intermediários de reação e propor um possível mecanismo reacional. Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) confirmaram que a presença de grupos amino no ZnO funcionalizado promoveu uma redução significativa na resistência à transferência de carga, favorecendo a cinética do processo eletrocatalítico. A estabilidade do ZnO funcionalizado com grupos amino foi investigada em condições operacionais eletroquímicas, demonstrando-se estável ao longo de 100 h de funcionamento contínuo em uma célula do tipo *membrane electrode assembly* (MEA). O sistema operou a uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻², mantendo uma eficiência faradaica superior a 70% e um potencial total de célula de aproximadamente 2,7 V.

Palavras-chave: Fotocatalise, Eletrocatalise, Óxido de Zinco, Conversão de CO₂, Aminas.

ABSTRACT

Anthropogenic activities generate excessive amounts of organic and inorganic pollutants, which are often released into water, air, and soil without adequate treatment. Heterogeneous photocatalysis has emerged as a promising approach for the photodegradation of organic contaminants, while electrocatalysis offers an efficient pathway for the electrochemical reduction of CO₂. In this study, the effect of synthesis temperature and amine functionalization on the physicochemical properties and performance of zinc oxide (ZnO) was investigated in photo and electrocatalytic processes applied to: (i) the degradation of organic pollutants and (ii) the electrochemical reduction of CO₂. The ZnO samples were tested for the photodegradation of pharmaceuticals (Amiloride and Ciprofloxacin) and dyes (Methylene Blue and Rhodamine B). The ZnO sample synthesized at 100 °C exhibited superior photocatalytic performance compared to those obtained at higher synthesis temperatures. This result can be attributed to the synergy between the Zn(OH)₂/ZnO structural phases combined with the higher specific surface area of the material. (ii) The ZnO sample was modified with monoethanolamine, and its characterization revealed that the functionalization led to materials with distinct morphology and surface groups. The amino-functionalized sample, ZnO/Met-100, exhibited superior performance in the electrochemical reduction of CO₂ to CO, achieving a Faradaic efficiency of approximately 90% for CO at current densities exceeding -100 mA cm⁻². This result is attributed to the presence of amino groups on the ZnO surface, which enhance CO₂ adsorption and increase selectivity toward CO formation. The *in situ* FTIR spectroscopy study enabled the monitoring of reaction intermediates and the proposal of a possible reaction mechanism. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results confirmed that the presence of amino groups on the functionalized ZnO significantly reduced the charge-transfer resistance, thereby facilitating the kinetics of the electrocatalytic process. The stability of the amino-functionalized ZnO was investigated under electrochemical operating conditions, demonstrating excellent durability over 100 h of continuous operation in a membrane electrode assembly (MEA) cell. The system operated at a current density of 50 mA cm⁻², maintaining a Faradaic efficiency above 70% and a total cell potential of approximately 2.7 V. These results reinforce the viability of the material for sustainable electrocatalytic applications.

Keywords: Photocatalysis, Electrocatalysis, Zinc Oxide, CO₂ Conversion, Amines

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- 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).....	31
Tabela 2. Tamanho de cristalitos do ZnO tratado em diferentes temperaturas hidrotérmicas: Xc- grau de cristalinidade- indica a fração ordenada do material; D-tamanho médio dos cristalitos- reflete a dimensão das regiões cristalinas; Wc-tungstênio carbeto- composto de alta dureza e estabilidade usadas em aplicações catalíticas.....	49
Tabela 3. Área superficial específica (ASE) das amostras de ZnO.....	58
Tabela 4. Valores de DQO medidos após cada ciclo de degradação para RhB.	66
Tabela 5. Taxas de geração de radicais hidroxila medidas indiretamente pela fluorescência da sonda TPA, catalisadas pelas amostras de ZnO.	68
Tabela 6. Tamanho de cristalito das amostras de ZnO tratadas em diferentes temperaturas e modificadas com monoetanolamina foi estimado por meio da equação de Scherrer, considerando o alargamento dos picos observados nos difratogramas de raios X.....	80
Tabela 7. Valores de resistência da solução (Rs) e de transferência de carga (Rct) das amostras de ZnO em potencial de circuito aberto (OCP).	90
Tabela 8. Comparação entre o desempenho do material desenvolvido neste trabalho com outros materiais baseados em Zn reportados na literatura para redução eletroquímica de CO ₂ em CO.	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação da capacidade energética de diferentes fontes de energia renováveis, de origem fóssil com a demanda energética mundial em 2018 e 2040.	22
Figura 2 a) Concentrações atmosféricas dos principais gases de efeito estufa ao longo dos anos: CO ₂ , metano: CH ₄ e NO ₂ . b) Emissões globais de CO ₂ de origem antropogênica provenientes da atividade florestal e de outros usos da terra, bem como da queima de combustíveis fósseis, produção de cimento e queimadas agrícolas. c) Anomalias anuais e médias globais da temperatura combinada da superfície terrestre e oceânica. d) Variação anual e média global do nível do mar em relação à média do período de 1986 a 2005, conforme o conjunto de dados de maior duração.	24
Figura 3. Esquema representativo das principais etapas envolvidas no processo fotocatalítico na degradação de poluentes orgânicos. 1- Sob irradiação luminosa elétrons são excitados da BV para BC, formando pares elétron-buraco (e ⁻ /h ⁺). 2- Parte desses portadores pode recombinar-se, 3- Buracos na BV promovem reações de oxidação de espécies hidroxila ou água, gerando radicais •OH e 4- Os elétrons na BC reduzem moléculas de O ₂ adsorvidas, formando espécies reativas de oxigênio (•O ₂ ⁻) responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos.	28
Figura 4. Esquema de uma célula eletroquímica com dois compartimentos: composta por um cátodo, onde ocorre a redução do CO ₂ ; ânodo, responsável pela oxidação da água, liberando O ₂ e íons H ⁺ ; e membrana, que mantém o equilíbrio de cargas e evita a mistura de produtos entre os compartimentos.	30
Figura 5. a) Representação esquemática de uma célula do tipo H, b) célula eletroquímica em Fluxo e ilustrações dos componentes da célula (1, 2, 5 e 8: suportes de eletrodo, 3: ânodo; 4: membrana de troca aniônica; 6: cátodo; 7: placa de fluxo de gás e c) célula conjunto membrana-eletrodo (MEA)	33
Figura 6. Classificação dos principais produtos obtidos pela ECR em função de diferentes catalisadores metálicos, com base nos experimentos de Hori, mostrada em uma tabela periódica recortada com cores e eficiência faradaica dos principais produtos. Quatro grupos são identificados: H ₂ (vermelho), ácido fórmico (amarelo), CO (roxo) e produtos C1 e C2 (ciano).	37
Figura 7. Fotorreator utilizado no procedimento experimental para a degradação de poluentes, equipado com lâmpadas UVC Philips TUV de 15 W (máxima intensidade em 254 nm, irradiância média de 40 W m ⁻²) e operado a temperatura controlada de 18 °C.	47
Figura 8. Representação geral da oxidação do ácido tereftálico por radicais hidroxila.	48

Figura 9. Padrão de difração de raios -X das amostras Prec, ZnO 100 °C, ZnO 150 °C e ZnO 200 °C.	49
Figura 10. Espectro UV-Vis para as amostras Prec e ZnO sintetizadas em diferentes temperaturas, apresentando banda de absorção característica em aproximadamente 380 nm. 50	
Figura 11. Gráfico da função de Kubelka–Munk para determinação do band gap das amostras de ZnO, com valor estimado em torno de 3,1 eV Band gap das amostras de ZnO, com valor estimado em torno de 3,1 eV.	51
Figura 12. Espectros Raman das amostras de ZnO sintetizadas sob diferentes temperaturas..	52
Figura 13. Imagens de MEV para: (a) amostra Prec e amostras de ZnO em diferentes temperaturas: (b) 100 °C, (c) 150 °C e (d) 200 °C. Imagens de MET para as amostras de ZnO obtidas em: (e) 100 °C e (f) 200 °C.	54
Figura 14 a) Os espectros de FTIR e b) análise termogravimétrica das amostras tratadas em diferentes temperaturas hidrotérmicas.	57
Figura 15. Espectros de XPS de alta resolução das amostras ZnO 200 e ZnO 100.(a e c) Espectros de O 1s mostrando picos deconvoluídos correspondentes ao oxigênio da rede cristalina (Zn–O), grupos hidroxila (Zn–OH) e água adsorvida (H ₂ O). (b, d) Espectros de Zn 2p.	60
Figura 16- Cinética de fotodegradação sob radiação UV catalisado pelas amostras de ZnO sintetizadas de diferentes poluentes orgânicos: a) RhB, b) MB, c) AML e d) CIP.	62
Figura 17- Espectros de absorção UV-Vis do processo de fotodegradação dos poluentes orgânicos em diferentes intervalos de tempo catalisado pela amostra ZnO 100: a) RhB, b) MB, c) AML e d) CIP.	63
Figura 18. Estabilidade e reutilização do catalisador ZnO-100 avaliadas ao longo de quatro ciclos consecutivos de degradação de RhB, cada ciclo com duração de 4 h. Os resultados demonstram a manutenção da atividade catalítica do ZnO-100 após usos repetidos, indicando boa estabilidade operacional sob as condições de reação aplicadas.	65
Figura 19. Padrões de DRX da amostra de ZnO-100 antes (a) e após a reação(b). Para este experimento, utilizou-se um porta-amostras de alumínio devido à pequena quantidade de pó disponível e ao reduzido volume de amostra necessário para a medição; assim, os picos de difração do Al foram removidos dos difratogramas para evitar interferências na análise.	65
Figura 20. Morfologia do ZnO antes (a) e após a reação (b): o material manteve-se estável, sem alterações significativas, indicando que, mesmo após quatro ciclos de reação, o ZnO preservou sua integridade morfológica.	66

Figura 21. Curvas de fotodegradação da Rhodamina B (RhB) em diferentes valores de pH utilizando ZnO-100 ao longo de 3 horas. Não foram observadas diferenças significativas entre os três pH estudados, indicando que o ZnO apresenta atividade fotocatalítica independente do pH.(Dao et al., 2023)	67
Figura 22. a) Taxas de formação de radicais hidroxila medidas indiretamente pela fluorescência da sonda TPA, catalisadas pelas amostras de ZnO. b) Efeito dos sequestradores de radicais (t-BuOH e BQ) na eficiência da degradação fotocatalítica da Rhodamina B pelo ZnO-100 após 240 min de irradiação.	69
Figura 23. Esquema representativo da célula eletroquímica em fluxo comercial (Micro Flow Cell, Electrocell) utilizada nos experimentos de redução eletroquímica de CO ₂ . A célula é composta por três compartimentos distintos: ânodo, cátodo e compartimento de circulação do CO ₂ . O compartimento catódico abriga o eletrodo de trabalho (catalisador), depositado sobre o papel carbono (GDE), e o eletrodo de referência (Ag/AgCl). Os compartimentos catódico e anódico são separados por uma membrana de troca iônica (Fumasep FAB-PK-130). O compartimento anódico contém o contraeletrodo (espuma de níquel), responsável pela reação de oxidação da água. KOH foi usado como eletrólito e foi circulado na célula durante o experimento. O CO ₂ foi alimentado na célula por trás do eletrodo de difusão gasosa.....	77
Figura 24. Padrões de DRX das amostras de ZnO preparadas em diferentes temperaturas (100 °C, 150 °C) e da amostra ZnO/Met-31uL	79
Figura 25. Padrões de DRX dos eletrodos de ZnO preparados em diferentes temperaturas (100 e 150 °C) e modificados com monoetanolamina (ZnO/Met-31µL)	80
Figura 26. Espectros de FTIR das amostras de ZnO preparadas em diferentes temperaturas (100 °C, 150 °C) e da amostra ZnO/Met-31 uL.	81
Figura 27. Espectros de FTIR das amostras ZnO-100 e ZnO/Met-100 µL, mostrando modificações nas vibrações moleculares após o tratamento com monoetanolamina, que indicam a interação dos grupos amina e hidroxila da Met com a superfície do ZnO.	82
Figura 28. Espectros Raman das amostras de ZnO preparadas pelo processo hidrotérmico em diferentes temperaturas (100, 150°C) e modificada com monoetanolamina.	83
Figura 29. Morfologia das amostras de ZnO tratadas em diferentes temperaturas e modificadas com monoetanolamina.....	84
Figura 30. Imagens MEV da amostra ZnO/Met-31 uL depositada sobre o substrato (papel carbono) antes da reação, evidenciando uma distribuição uniforme do material e boa aderência à superfície do eletrodo, com aglomerados nanométricos característicos da modificação com monoetanolamina.	85

Figura 31 (a) Espectros de varredura de XPS, (b) espectros de alta resolução para Zn 2p, (c) O 1s e (d) N 1s de ambas as amostras de ZnO.	86
Figura 32. Curvas de polarização obtidas na célula eletroquímica de fluxo com fluxo de 30 mL·min ⁻¹ de CO ₂ e 5 mL·min ⁻¹ de KOH (0,5 mol L ⁻¹), aplicando cada potencial por 100 s para o eletrodo de ZnO (0,2 mg·cm ⁻²) suportado em negro de fumo (50% catalisador/C).....	87
Figura 33 (a) Eficiência faradaica para CO obtida em fluxo contínuo de CO ₂ e KOH 0,5 mol L ⁻¹ , aplicando o potencial de -0,8 a -1,2 V vs RHE por 20 min para o eletrodo de ZnO (0,2 mg·cm ⁻²) suportado em negro de fumo (50% catalisador/C); (b) densidade de corrente parcial correspondente à formação de CO.....	88
Figura 34. Gráfico de Nyquist dos eletrodos de difusão gasosa contendo os catalisadores estudados sob condições de ECR em potencial de circuito aberto, mostrando as diferenças na resistência de transferência de carga e no comportamento eletroquímico das amostras.....	89
Figura 35 (a) Curvas de polarização do ZnO/Met-31 uL sob diferentes concentrações do eletrólito KOH. (b) Densidade de corrente parcial para a formação de CO (j _{CO}) em distintas concentrações de KOH.	91
Figura 36. a) Curvas de polarização da ECR e (b) densidade de corrente parcial de CO obtidas em diferentes eletrólitos 1.0 mol L ⁻¹ (KOH e KHCO ₃).....	92
Figura 37. (a) Curva de polarização eletroquímica do eletrodo ZnO/Met-31 uL tratado, com variação nas concentrações de negro de carbono sob diferentes potenciais aplicados. (b) Densidade de corrente parcial em função dos diferentes potenciais aplicados.	93
Figura 38. Espectros de FTIR in situ da redução eletroquímica de CO ₂ no eletrodo de ZnO tratado com monoetanolamina, obtidos sob diferentes potenciais aplicados.	94
Figura 39. Estabilidade de longo prazo do ZnO/Met-31 uL GDE sob aplicação de uma corrente de 50 mA·cm ⁻² durante 100 h de reação em uma célula do tipo MEA.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AML	Amilorida;
TGA	Análise termogravimétrica
ASE	Área superficial específica
AM	Azul de metileno;
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
B.E.T	Brunauer–Emmett–Teller
CB	Carbon Black
CIP	Ciprofloxacino;
j_{CO}	Densidade de Corrente Parcial de CO
DRX	Difração de Raios-X
DMSO	Dimetilsulfóxido
FE	Eficiência faradaica
UV-Vis	Ultravioleta visível
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GCE	<i>Glassy Carbon Electrode</i>
UV	Ultravioleta
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Met	Monoetanolamina
ECR	Reação de redução eletroquímica de CO ₂
RhB	Rodamina B

Sumário

CAPÍTULO 1	21
1.1 Motivação	21
1.2 Fundamentação Teórica	26
1.2.1 <i>Fotocatálise Heterogênea</i>	26
1.2.2 <i>Redução Eletroquímica de CO₂ (ECR)</i>	29
1.3 Objetivo geral	40
1.3.1 <i>Objetivos específicos:</i>	40
CAPÍTULO 2: Como a variação da temperatura de síntese hidrotérmica influencia as propriedades estruturais e a atividade fotocatalítica do ZnO na fotodegradação de poluentes orgânicos?	41
2.1 Introdução	43
2.2 Materiais e Métodos	44
2.2.1 <i>Síntese das amostras de ZnO</i>	44
2.2.2 <i>Caracterização das amostras de ZnO</i>	45
2.2.3 <i>Avaliação da atividade fotocatalítica</i>	46
2.2.4 <i>Investigação da formação de radicais hidroxila por espectroscopia de fluorescência</i>	47
2.3 Resultados e Discussão	48
2.3.1 <i>Caracterização das amostras de ZnO</i>	48
2.3.2 <i>Desempenho fotocatalítico das amostras de ZnO</i>	60
2.4 Conclusões parciais	70
CAPÍTULO 3: Como a monoetanolamina afeta a área superficial e as propriedades eletrônicas do ZnO, e qual o impacto na eficiência da redução eletroquímica de CO₂ em CO?	71
3.1 Introdução	73
3.2 Experimental	75
3.2.1 <i>Síntese de nanopartículas de ZnO</i>	75
3.2.2 <i>Caracterização dos materiais</i>	75
3.2.3 <i>Preparação dos eletrodos de difusão gasosa</i>	76
3.2.4 <i>Redução eletroquímica de CO₂</i>	76
3.3 Resultados e discussão	79
3.3.1 <i>Caracterização dos materiais à base de ZnO</i>	79
3.3.2 <i>Desempenho de eletrodos à base de Zn para ECR</i>	86
3.3.3 <i>Avaliação das condições operacionais e preparação dos eletrodos</i>	90

3.3.4 <i>Investigação do mecanismo de redução de CO₂</i>	93
3.3.5 <i>Teste de estabilidade em longo prazo em célula MEA</i>	95
3.4 Conclusões Parciais	98
4 CONCLUSÕES GERAIS	99
Perspectivas Futuras.....	100
REFERÊNCIAS.....	101

APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

A motivação central deste trabalho emerge dos desafios contemporâneos relacionados às crises ambiental e energética relacionadas a queima de combustíveis fósseis e descarte de efluentes aquosos, que exigem soluções tecnológicas inovadoras, acessíveis e sustentáveis.

Nesse cenário, destaca-se a importância estratégica do desenvolvimento de processos capazes de converter energia de forma eficiente, limpa e economicamente viável, com ênfase na geração de energia química. Com esse propósito, este estudo dedicou-se à investigação aprofundada dos processos de eletrocatalise e fotocatalise, analisando-os de forma independente e discutindo seus potenciais aplicabilidades na mitigação de impactos ambientais.

O ZnO foi adotado como material central neste estudo em razão de suas características notavelmente vantajosas, incluindo baixo custo, ampla disponibilidade, reduzida toxicidade e elevada estabilidade química, alta mobilidade eletrônica e band gap adequada para reações fotoinduzidas e eletroquímicas. Essas propriedades conferem ao ZnO características promissoras para aplicações em processos de fotocatalise e eletrocatalise.

Nesse contexto, a otimização da temperatura de síntese do ZnO foi conduzida com o objetivo de identificar a condição capaz de proporcionar as melhores propriedades fotocatalíticas. A temperatura selecionada a partir dessa etapa foi, então, utilizada como base para a modificação do material, visando sua aplicação posterior em processos eletrocatalíticos com potencial para maior eficiência na redução de CO₂. Com base nesses pressupostos, o trabalho foi estruturado em dois eixos complementares: (i) na fotocatalise, investigaram-se nanopartículas de ZnO obtidas por tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas, buscando correlacionar as modificações estruturais e morfológicas com o desempenho na degradação de contaminantes orgânicos; e (ii) na eletrocatalise, o estudo concentrou-se no desenvolvimento e na caracterização de materiais de ZnO modificados com compostos nitrogenados (monoetanolamina), avaliando a influência de grupos amina sobre as propriedades eletrônicas e superficiais do semicondutor. Essa abordagem integrada visa estabelecer correlações entre estrutura, composição e desempenho catalítico, aprofundando a compreensão dos fenômenos interfaciais e de transferência de carga e fornecendo subsídios para o desenvolvimento racional de novos materiais com maior eficiência e seletividade em aplicações energéticas e ambientais. Para garantir uma exposição clara e coerente dos temas tratados, a estrutura do trabalho foi organizada em três capítulos, cada um concebido para explorar

aspectos específicos da pesquisa e proporcionar uma compreensão abrangente do sistema estudado. Os capítulos foram divididos da seguinte forma:

O **Capítulo 1** apresenta a motivação do estudo e os fundamentos teóricos relacionados aos processos de fotocatalise e eletrocatalise e aplicação do ZnO nestes processos.

O **Capítulo 2** aborda a síntese e caracterização de fotocatalisadores à base de zinco obtidos por reação hidrotérmica em diferentes temperaturas, bem como sua aplicação na fotodegradação de poluentes orgânicos.

O **Capítulo 3** está dedicado à síntese e caracterização de eletrocatalisadores de ZnO funcionalizados com grupos amino, obtidos por meio do método hidrotérmico, e sua aplicação na redução eletroquímica de CO₂.

CAPÍTULO 1

1.1 Motivação

A Revolução Industrial, impulsionada por avanços tecnológicos e pela transformação dos processos produtivos voltados à fabricação de bens essenciais ao cotidiano humano, consolidou a relação entre desenvolvimento socioeconômico e consumo energético. (Abebe; Gupta; Tsegaye, 2024; Ma et al., 2020; Wang et al., 2021) Contudo, setores industriais como têxtil, petroquímico, farmacêutico e agrícola passaram a contribuir significativamente para a geração e o descarte de poluentes orgânicos e inorgânicos, que são frequentemente descartados de forma inadequada em diferentes compartimentos ambientais. (Philip; Aravind; Aravindakumar, 2018; Marciniak et al., 2019). O descarte de poluentes em diferentes corpos hídricos, como corantes do tipo azo, fármacos e pesticidas, tem despertado crescente preocupação tanto da comunidade científica quanto da sociedade em geral. Essa preocupação decorre, principalmente, da ausência ou da baixa eficiência dos processos convencionais de tratamento, que não conseguem remover ou degradar completamente esses contaminantes.

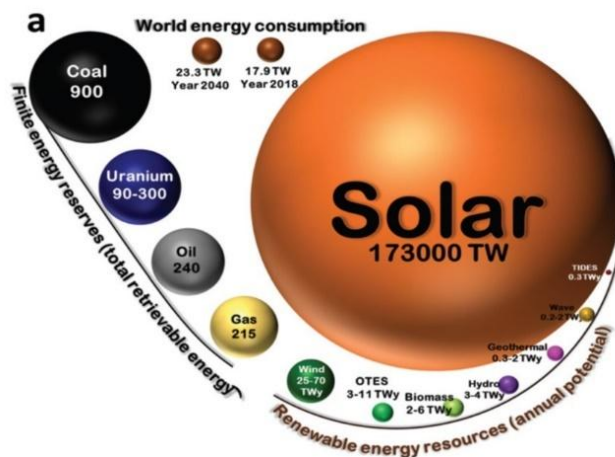
Como consequência, essas substâncias persistem no ambiente aquático, acumulam-se ao longo do tempo e aumentam sua biodisponibilidade, o que potencializa seus efeitos tóxicos sobre a saúde humana e os ecossistemas aquáticos, podendo causar desequilíbrios ecológicos, impactos na cadeia alimentar e riscos à segurança hídrica. (Lopes; Albuquerque, 2018; Khan et al., 2020; Montero et al., 2018; Morrison et al., 2014)

Os poluentes orgânicos englobam uma ampla variedade de compostos, entre os quais se destacam os produtos de cuidados pessoais, fármacos, pesticidas e corantes. (Khan et al., 2020; Teodosiu et al., 2018). A produção global de corantes é estimada em aproximadamente 800.000 toneladas por ano, sendo que cerca de 10 a 15% desse volume é descartado no meio ambiente por meio de efluentes. (Peixoto; Marinho; Rodrigues, 2013) Setores industriais como os têxteis, petroquímicos, farmacêuticos e agroindustriais constituem importantes fontes de poluentes orgânicos, frequentemente descartados em ambientes naturais sem tratamento adequado. Essa prática compromete a qualidade da água e representa um risco significativo aos ecossistemas aquáticos. (Flórez-Restrepo; López-Legarda; Segura-Sánchez, 2025; Hama Aziz et al., 2025; Zhou; Li; Achal, 2025) Além disso, muitos desses compostos apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas, representando riscos significativos à saúde humana e ao meio ambiente. Diante desse cenário, a gestão rigorosa e o controle das emissões de efluentes industriais tornam-se medidas indispensáveis para mitigar seus impactos ambientais (Ignachewski et al., 2010; Khan et al., 2020; Philip; Aravind; Aravindakumar, 2018).

Atualmente, diversos estudos têm sido direcionados ao desenvolvimento de tecnologias mais eficazes para a degradação de poluentes orgânicos persistentes. A fotocatalise heterogênea tem se destacado como uma abordagem promissora para o tratamento de efluentes orgânicos, devido à sua capacidade de utilizar a energia solar para ativar reações catalíticas voltadas à descontaminação ambiental. A luz solar, além de constituir uma fonte limpa e renovável, fornece uma potência estimada em aproximadamente 173.000 terawatts (TW) por ano à superfície terrestre (Figura 1), sendo capaz de suprir integralmente as demandas energéticas.

No entanto, o principal desafio consiste em desenvolver tecnologias economicamente viáveis e energeticamente eficientes para a captação, conversão e armazenamento de fontes renováveis de energia. (Kim et al., 2019). Por outro lado, os combustíveis fósseis, como o carvão mineral, o petróleo e o gás natural ainda predominam na matriz energética global, sendo amplamente utilizados na geração de eletricidade, no transporte e em processos industriais respondendo por cerca de 80% da produção mundial de energia. (Karlilar Pata; Pata, 2025)

Figura 1. Comparação da capacidade energética de diferentes fontes de energia renováveis, de origem fóssil com a demanda energética mundial em 2018 e 2040.



Fonte: Kim et al. 2019

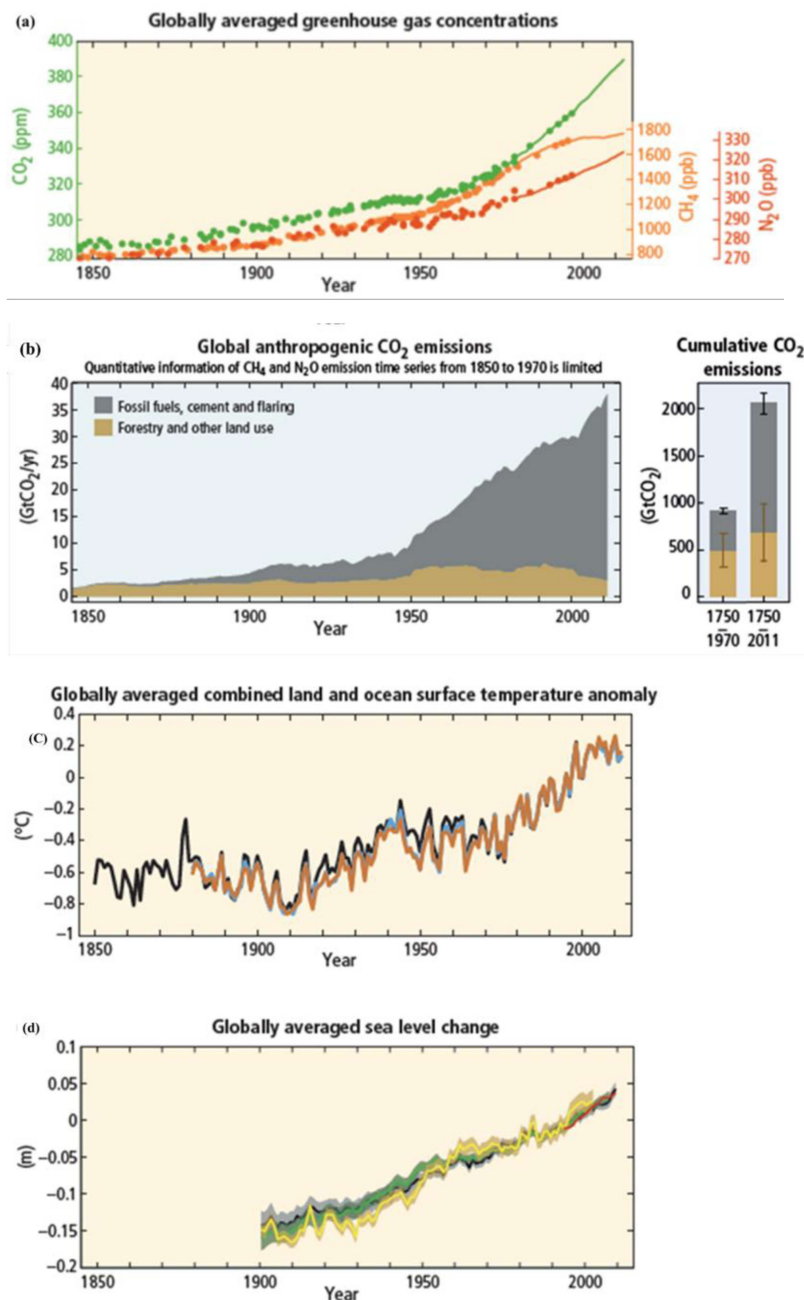
No entanto, diversos desafios ainda precisam ser superados para que se alcance a eficiência necessária para aplicações práticas. A maior parte desses desafios está diretamente relacionada à natureza e à atividade dos catalisadores empregados, uma vez que suas propriedades estruturais, eletrônicas e superficiais influenciam de forma decisiva a adsorção dos reagentes, a transferência de carga, a seletividade das reações e a estabilidade do material durante o processo catalítico. Nesse contexto, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes torna-se estratégico para enfrentar desafios ambientais contemporâneos, em especial

aqueles associados às mudanças climáticas. A emissão expressiva de gases intensificadores do efeito estufa, resultante principalmente do uso contínuo de combustíveis fósseis, é atualmente considerada um dos principais desafios ambientais da sociedade, reforçando a necessidade de tecnologias catalíticas avançadas para a conversão e mitigação do CO₂. O dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O) (Figura 2a) são os principais gases de origem antropogênica responsáveis pela intensificação do efeito estufa. O aumento contínuo das emissões desses gases, sobretudo aquelas decorrentes da queima de combustíveis fósseis (Figura 2b), tem intensificado o efeito estufa e promovido mudanças climáticas significativas, contribuindo diretamente para a elevação da temperatura média global e para a caracterização do aquecimento global (Figura 2c). Entre as consequências desse processo destacam-se o derretimento acelerado das calotas polares e a subsequente elevação do nível do mar, com potenciais impactos socioambientais significativos (Figura 2d). O CO₂ representa aproximadamente 81% das emissões de gases de efeito estufa e apresenta elevada persistência na atmosfera, podendo permanecer por centenas de anos. (Calvin et al., 2023)

Desde 2020, os países signatários da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) têm reforçado os compromissos estabelecidos no Acordo de Paris (2015), cujo principal objetivo é a redução das emissões de CO₂ e o enfrentamento das mudanças climáticas globais. Em decorrência dessas diretrizes, a participação de fontes renováveis de energia, como a solar, hídrica e a eólica, tem aumentado significativamente.

Entretanto, tais fontes apresentam limitações intrínsecas, como intermitência e dependência de condições sazonais, o que evidencia a necessidade de desenvolver tecnologias eficientes de armazenamento de energia para assegurar a estabilidade e a continuidade do fornecimento energético. (Energy Agency, 2024; Karlilar Pata; Pata, 2025; Silva et al., 2022; Vass et al., 2022).

Figura 2 a) Concentrações atmosféricas dos principais gases de efeito estufa ao longo dos anos: CO₂, metano: CH₄ e NO₂. b) Emissões globais de CO₂ de origem antropogênica provenientes da atividade florestal e de outros usos da terra, bem como da queima de combustíveis fósseis, produção de cimento e queimadas agrícolas. c) Anomalias anuais e médias globais da temperatura combinada da superfície terrestre e oceânica. d) Variação anual e média global do nível do mar em relação à média do período de 1986 a 2005, conforme o conjunto de dados de maior duração.



Fonte: Calvin et al. 2023

Nesse contexto, a busca por estratégias que reduzam simultaneamente as emissões de gases de efeito estufa e promovam a descontaminação ambiental tem se tornado uma prioridade científica e tecnológica. Assim, as pesquisas voltadas à conversão de CO₂ em produtos de maior valor agregado e à degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos complementam-se como abordagens convergentes na mitigação dos impactos ambientais causados tanto pelas emissões de carbono quanto pelo descarte inadequado de efluentes industriais. Nesse contexto, a redução eletroquímica do CO₂ em produtos de maior valor agregado, tais como, monóxido de carbono (CO), Metano (CH₄) e etileno (C₂H₄) representam uma alternativa promissora para mitigar as emissões de CO₂, ao mesmo tempo em que possibilita a conversão desse gás em insumos úteis para as indústrias química e energética. (Da Silva et al., 2019; Wei et al., 2023; Zhang et al., 2019) Nas últimas décadas, a eletrocatalise heterogênea tem emergido como uma alternativa eficaz nesse contexto, uma vez que utiliza catalisadores sólidos capazes de promover, na interface eletrodo-eletrólito, a conversão seletiva e eficiente do CO₂ em produtos químicos de interesse energético e industrial. (Ma; Zhang; Nie, 2025; Vass et al., 2022)

O principal desafio nas áreas de eletrocatalise e fotocatalise consiste no desenvolvimento de materiais que aliem baixa toxicidade, elevada atividade, seletividade e estabilidade para a reação de interesse. O óxido de zinco (ZnO) tem sido amplamente empregado na catálise heterogênea como fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos sob irradiação ultravioleta (UV) e no processo de redução eletroquímica de CO₂, evidenciando sua eficácia e potencial aplicação em ambos os processos. (Abduh; Al-Kahtani; Al-Odayni, 2024; Gallardo-Monroy et al., 2023; Pandey et al., 2023; Xie et al., 2011)

Apesar dos inúmeros estudos e das reconhecidas vantagens do ZnO como catalisador, o material ainda apresenta limitações significativas em ambos os processos. (Abebe; Gupta; Tsegaye, 2024; Ma et al., 2020; Wang et al., 2021) Para superar essas restrições, pesquisas recentes têm se concentrado na otimização das propriedades físico-químicas do ZnO, por meio do controle de sua morfologia e da modificação de sua superfície. A atividade fotocatalítica das partículas está diretamente relacionada à sua morfologia, uma vez que variações na forma e no tamanho influenciam a área superficial exposta, a distribuição dos sítios ativos, a absorção de luz e a dinâmica de separação e migração das cargas fotogeradas. (Kouser et al., 2023; Porrawatkul et al., 2024; Su et al., 2022)

1.2 Fundamentação Teórica

Nas seções a seguir serão discutidos a fundamentação teórica e o estado da arte a respeito da fotocatalise heterogênea aplicado a degradação de poluentes e a eletrocatalise aplicado na conversão de CO₂ e os principais desafios e oportunidades da aplicação do ZnO como catalisador desses processos.

1.2.1 *Fotocatalise Heterogênea*

A fotocatalise heterogênea foi descoberta na década de 1970, período marcado pelo desenvolvimento de pesquisas em células fotoeletroquímicas voltadas à produção de combustíveis alternativos, como resposta à crise do petróleo. (Marques; Stumbo; Canela, 2017) Pruden e Ollis realizaram com sucesso o primeiro ensaio do processo de fotocatalise heterogênea, obtendo a mineralização completa do clorofórmio e do tricloroetileno em íons inorgânicos durante a exposição a uma suspensão de TiO₂. (Nogueira; Jardim, 1998) Esses resultados impulsionaram o desenvolvimento de múltiplos estudos voltados aos processos fotocatalíticos relacionados à oxidação da água e de íons inorgânicos, nos quais materiais semicondutores são submetidos à irradiação luminosa.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define fotocatalise como uma reação catalítica mediada pela absorção de luz por um catalisador ou substrato, geralmente um semicondutor. Embora a fotocatalise esteja conceitualmente relacionada à catalise convencional, a principal diferença entre esses processos reside na forma como a energia é fornecida à reação. Na catalise térmica, o catalisador oferece um caminho reacional alternativo com menor energia de ativação, acelerando a cinética da reação sem alterar o balanço termodinâmico global do sistema. Em contraste, na fotocatalise, a absorção de fótons pelo semicondutor promove a geração de pares elétron-lacuna, introduzindo energia externa ao sistema. Esse fornecimento energético adicional possibilita a ativação de espécies reagentes e a ocorrência de etapas reacionais que não seriam viáveis apenas por mecanismos de catalise térmica. (Ohtani, 2010; Tao et al., 2022; Zhao et al., 2024)

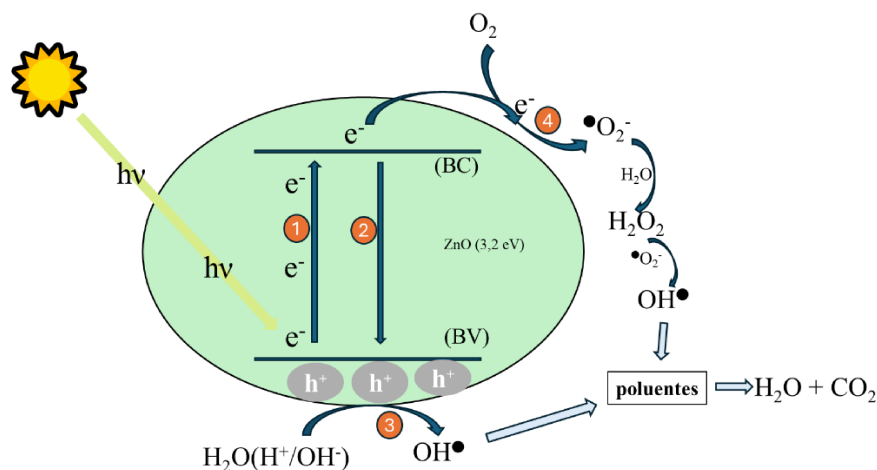
Comparados a outros métodos de tratamento de poluentes, como a adsorção em carvão ativado, que apenas transfere os contaminantes sem promover sua degradação química, os processos biológicos, que são geralmente mais lentos e dependem de condições específicas de cultivo de microrganismos, e as técnicas de oxidação química, como reagentes de Fenton ou ozonização, que exigem a adição contínua de reagentes e podem gerar subprodutos indesejados, a fotocatalise heterogênea apresenta diversas vantagens, tais como: i) realização do processo sob condições ambientais de temperatura e pressão; ii) utilização do oxigênio atmosférico como

agente oxidante, dispensando a necessidade de oxidantes químicos adicionais; iii) geração de oxidantes altamente reativos como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de degradar uma ampla gama de poluentes orgânicos presentes em águas residuais. (Marques; Stumbo; Canela, 2017; Montero et al., 2018) No decurso da fotocatalise, é imprescindível a presença de luz e de um semicondutor (fotocatalisador). Este facilita a rápida transferência de elétrons em sua superfície, desencadeando reações químicas entre as substâncias (Serpone; Emeline, 2002).

Fotocatalisadores heterogêneos baseados em ZnO, CuO, Fe₂O₃, TiO₂, In₂O₃ e Bi₂O₃ são amplamente utilizados em processos fotocatalíticos e fotoeletroquímicos devido às suas propriedades fotocatalíticas (capacidade de absorção de fótons, geração eficiente de pares elétron-lacuna, boa mobilidade de cargas, estabilidade química sob irradiação, habilidade de promover reações de oxidação e redução na interface sólido-líquido) (De Almeida et al., 2020). Muitos trabalhos têm demonstrado a completa degradação de contaminantes orgânicos na presença de TiO₂ iluminado com luz solar (Silva et al., 2022).

Quando um fóton com energia ($h\nu$) igual ou superior ao "*band gap*" incide sobre o semicondutor, os elétrons (e^-) do semicondutor, na banda de valência (BV) (menor energia) são excitados para a banda de condução (BC) (maior energia). Portanto, forma-se um buraco (h^+) na banda de valência do semicondutor (Kumar et al., 2016; Li et al, 2022; Qiu et al., 2021; Marques; Stumbo; Canela, 2017; Rasmussen et al., 2010). (Figura 3). Dessa forma, ocorre a geração de um buraco (h^+) na banda de valência do semicondutor. (Kumar et al., 2016; Marques; Stumbo; Canela, 2017; Rasmussen et al., 2010) No processo fotocatalítico, ocorrem reações de oxidação e redução (redox). O buraco (h^+) formado na banda de valência pode reagir com a água (H₂O), gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Simultaneamente, os elétrons (e^-) na banda de condução reagem com o oxigênio molecular (O₂) para formar ânions radicais superóxido (O₂ \bullet^-), que subsequentemente produzem peróxido de hidrogênio (H₂O₂). O H₂O₂ pode reagir com os radicais superóxido para gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ou radicais hidroperóxil (HO₂ \bullet). Estes radicais gerados nas bandas de condução e valência reagem com os poluentes presentes na solução, promovendo sua degradação. (Montero et al., 2018)

Figura 3. Esquema representativo das principais etapas envolvidas no processo fotocatalítico na degradação de poluentes orgânicos. **1-** Sob irradiação luminosa elétrons são excitados da BV para BC, formando pares elétron-buraco (e^-/h^+). **2-** Parte desses portadores pode recombinar-se, **3-** Buracos na BV promovem reações de oxidação de espécies hidroxila ou água, gerando radicais $\bullet\text{OH}$ e **4-** Os elétrons na BC reduzem moléculas de O_2 adsorvidas, formando espécies reativas de oxigênio ($\bullet\text{O}_2^-$) responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos.



Fonte: Autor. 2025

A energia necessária para a excitação dos elétrons da BV para a BC nos semicondutores determina os comprimentos de onda de excitação dos fotocatalisadores. (Bueno et al., 2019; Mohammad; Kapoor; Mobin, 2016) A maioria dos fotocatalisadores apresenta *um band gap* elevado, resultando em uma faixa restrita de absorção de luz, o que limita a eficiência fotocatalítica. (Bueno et al., 2019; Cai et al., 2022; Wu et al., 2021).

É importante destacar que, em certos casos, os elétrons ou buracos fotogerados podem não participar das reações desejadas, contribuindo para a oxidação do fotocatalisador. Essa corrosão resulta de processos indesejados de recombinação que levam à degradação do material fotocatalítico. (Chen et al., 2020; Li et al., 2023; Zhao et al., 2024) O controle das vias reacionais e a mitigação de processos adversos são fatores essenciais para o desenvolvimento e a aplicação de sistemas fotocatalíticos de elevada eficiência. Nesse contexto, a compreensão dos efeitos dos parâmetros de síntese sobre as propriedades físico-químicas dos materiais permanece uma questão central, com potencial para contribuir de forma significativa para a superação dos principais desafios da área. Esse entendimento reforça a importância de aprofundar as pesquisas voltadas à otimização das propriedades do ZnO para aplicações em fotocatalise heterogênea. Dentre os diversos fotocatalisadores amplamente utilizados em

processos fotocatalíticos e fotoeletroquímicos, o ZnO tem se destacado por suas notáveis propriedades fotocatalíticas eficazes. (De Almeida et al., 2020; Silva et al., 2022) O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor intrínseco do tipo n, apresenta *band gap* de 3,37 eV, densidade de $5,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, elevada estabilidade e baixa toxicidade ambiental. É de baixo custo e pode ser sintetizado por métodos relativamente simples e controlados, garantindo praticidade na produção e viabilidade econômica para aplicações em larga escala. Além disso, apresenta alta mobilidade eletrônica, boa fotossensibilidade e absorção em ampla faixa do espectro UV visível, a partir de 367 nm. (Bueno et al., 2019; Cerrato et al., 2022; Mayrinck et al., 2014; Patil et al., 2016; Renou et al., 2008; Sun et al., 2023)

O ZnO nanoestruturado apresenta propriedades morfológicas e estruturais superiores em comparação ao ZnO na forma *bulk*, incluindo maior área superficial e maior número de sítios ativos, o que favorece sua aplicação em processos catalíticos. (Jain; Bhargava; Panwar, 2014)(Marinho et al., 2022; Sakthivel et al., 2019) . Estudos demonstraram que o ZnO apresenta excelente desempenho na fotodegradação de contaminantes como corantes e fármacos, alcançando taxas de remoção superiores a 90% sob luz UV, graças à sua estrutura cristalina tipo Wurtzita (que favorece um *band gap* adequado, separação eficiente de cargas e muitos sítios ativos.) e elevada área superficial.(Abduh; Al-Kahtani; Al-Odayni, 2024; Gallardo-Monroy et al., 2023; Pandey et al., 2023; Xie et al., 2011) Além disso, o ZnO possui uma elevada energia de ligação de éxcitons (~60 meV), característica que o torna altamente eficiente na absorção e emissão de luz.

Apesar dos inúmeros estudos e das reconhecidas vantagens do ZnO como fotocatalisador, o material ainda apresenta limitações significativas, como a elevada taxa de recombinação elétron–lacuna e uma estabilidade química que, embora relativamente alta, resulta em uma eficiência que ainda necessita de aprimoramentos. (Abebe; Gupta; Tsegaye, 2024; Ma et al., 2020; Wang et al., 2021) Portanto, neste trabalho, a síntese hidrotérmica do ZnO foi realizada em diferentes temperaturas (25, 100, 150 e 200 °C), com o objetivo de determinar a condição térmica que proporcione a combinação mais eficiente entre cristalinidade, morfologia e desempenho fotocatalítico.

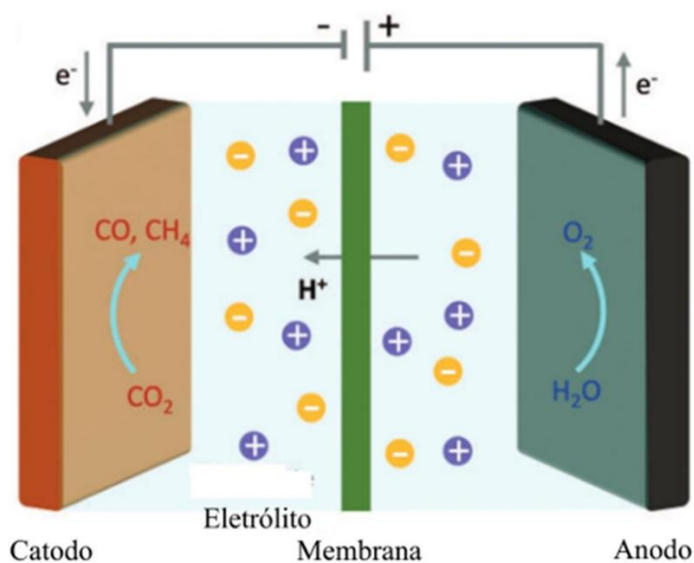
1.2.2 Redução Eletroquímica de CO₂ (ECR)

A intermitência característica das fontes de energia renováveis, como a solar e a eólica, torna estratégica a utilização do excedente de eletricidade para a conversão de dióxido de carbono (CO₂) em produtos de maior valor agregado. Essa abordagem permite o armazenamento de energia em forma química, além de representar uma alternativa promissora

para a mitigação das emissões de CO₂ na atmosfera em longo prazo. (Fernandes et al., 2017; Jiménez et al., 2020) No entanto, o CO₂ apresenta elevada estabilidade química, tornando sua redução um processo termodinamicamente e cineticamente desfavorável. Dessa forma, a aplicação de energia externa ao sistema é necessária para viabilizar a ocorrência da reação. (Chen et al., 2020; Melis et al., 2020)

A ECR em produtos de valor agregado, é realizada em um dispositivo conhecido como célula eletroquímica na qual ocorre o processo de eletrólise (Figura 4). A célula eletroquímica é composta por: I) um cátodo, revestido com um eletrocatalisador que promove em sua superfície as ECRs. II) um ânodo que promove a reação de oxidação da água, formando oxigênio e prótons; e III) uma membrana (aniônica/protônica) que separa o cátodo do ânodo, auxiliando no equilíbrio das cargas iônicas e evitando a migração de produtos para o eletrodo oposto. O ânodo e o cátodo estão mergulhados em uma solução eletrolítica (eletrólito). IV) O eletrólito que tem a função de garantir o transporte eficiente de íons entre os eletrodos, mantendo o equilíbrio de cargas no sistema e assegurando o fechamento do circuito eletroquímico. Além disso, favorece a difusão de reagentes e produtos na interface eletrodo/solução, influenciando a condutividade e o pH do meio reacional. (Liang et al., 2020).

Figura 4. Esquema de uma célula eletroquímica com dois compartimentos: composta por um cátodo, onde ocorre a redução do CO₂; ânodo, responsável pela oxidação da água, liberando O₂ e íons H⁺; e membrana, que mantém o equilíbrio de cargas e evita a mistura de produtos entre os compartimentos.



Fonte: Nguyen, Dinh. 2020

No processo de ECR, é possível obter uma ampla variedade de produtos, incluindo compostos com um átomo de carbono simples (C₁), como CO, CH₄, HCOOH, CH₃OH e HCHO, e compostos com dois átomos de carbono (C₂), como C₂H₄, C₂H₅OH e CH₃COOH, além de hidrocarbonetos de cadeias mais longas (Tabela 1). (Shen et al., 2020) Ren et al., 2019; Yoon et al., 2020; Zhao et al., 2020). Nesse processo, a formação de compostos com cadeias carbônicas mais longas requer uma sequência de etapas reacionais mais complexas, envolvendo maior consumo de elétrons e prótons. Sistemas eletroquímicos em meio líquido mostram-se particularmente adequados, pois favorecem a disponibilidade de prótons indispensáveis ao prosseguimento das reações. (Chen et al., 2020). No entanto, o sobrepotencial para a redução eletroquímica do CO₂ é muito grande e a seletividade é muito baixa devido à alta estabilidade das moléculas de CO₂ e à concorrência com a reação de evolução do hidrogênio. (Chen et al., 2020; Melis et al., 2020)

Assim, os desafios na ECR podem ser subdivididos consoante a: i) natureza/atividade do eletrocatalisador e ii) a arquitetura da célula eletroquímica. Portanto, é imperativo o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais ativos e seletivos e de células eletroquímicas com o objetivo de superar a baixa solubilidade do CO₂ em meios aquosos e reduzir a resistência ôhmica do sistema. Abaixo, será descrito brevemente o estado da arte a respeito do desenvolvimento de células eletroquímicas e eletrocatalisadores.

Tabela 1- 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
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
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
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
Metano	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24

Fonte: Shen et al. 2020

A arquitetura de uma célula eletroquímica desempenha um papel determinante na eficiência da ECR, influenciando diretamente parâmetros críticos como a densidade de corrente, a seletividade dos produtos e a estabilidade operacional do sistema. Entre os principais fatores que controlam o desempenho eletrocatalítico destacam-se o transporte de massa dos reagentes e produtos, a resistência ôhmica total da célula e a cinética das reações envolvidas (Garg et al., 2020). Estudos apontam que, para garantir viabilidade industrial, as células eletroquímicas devem operar de forma estável por mais de 20.000 horas, alcançando densidades de corrente superiores a $-200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e eficiências faradaicas acima de 90%. (Jouny; Luc; Jiao, 2018; Spurgeon; Kumar, 2018)

Parâmetros como o tipo de membrana, a natureza do eletrólito e o modo de alimentação do CO_2 exercem influência direta sobre o desempenho global do sistema eletroquímico. Portanto, existem diferentes arquiteturas de célula eletroquímica, onde a célula H é a mais comumente empregada. De maneira geral, os reatores empregados na ECR podem ser classificados em duas categorias principais: (i) células em batelada ou semi-batelada e (ii) células de fluxo contínuo. (Zhang et al., 2024). As seções seguintes descrevem as configurações mais utilizadas, destacando suas vantagens, limitações e impactos sobre o desempenho eletrocatalítico.

Célula eletroquímica em batelada:

A célula H é o principal tipo de reator eletroquímico em batelada, amplamente utilizada em estudos fundamentais devido à sua simplicidade, que possibilita a triagem rápida de eletrocatalisadores. Na Figura 5a está esquematicamente representada a célula do tipo H, onde o compartimento catódico e anódico é separado por uma membrana de troca iônica. Nesta configuração, o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência são imersos no eletrólito no compartimento catódico, enquanto o contra eletrodo é imerso no eletrólito no compartimento anódico. (Zhao; Wang, 2016) A principal característica dessa célula eletroquímica é que o CO_2 é borbulhado na solução e para que ocorra a reação, o CO_2 solubilizado no eletrólito deve difundir até a superfície do eletrodo.

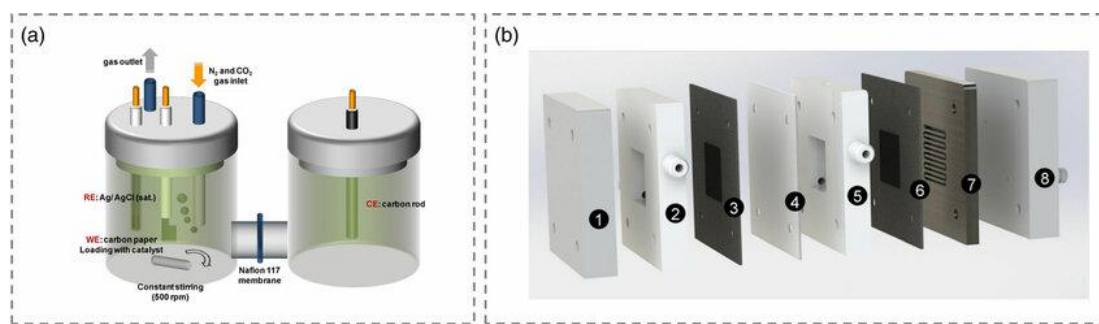
Apesar das vantagens desse tipo de célula ser útil para estudos fundamentais, especialmente por permitirem a obtenção de parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de interesse, sua operação ocorre em densidades de corrente muito inferiores às necessárias para o desenvolvimento de dispositivos com potencial aplicação comercial. Essa limitação está diretamente associada à baixa disponibilidade de CO_2 na superfície do eletrodo de trabalho, consequência de restrições no transporte de massa desde o seio da solução até a interface

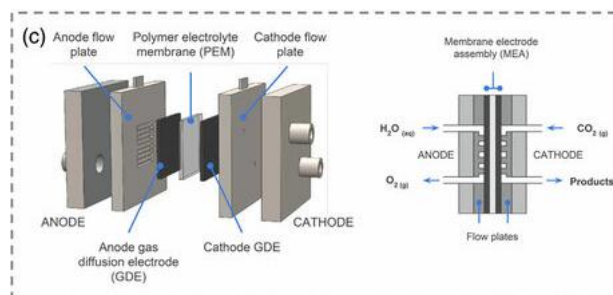
eletrodo/eletrólito, onde a reação efetivamente ocorre. Como o CO₂ apresenta solubilidade reduzida em eletrólitos aquosos, forma-se rapidamente um regime difusional limitante, o que compromete o fluxo de reagente para o eletrodo e impede a obtenção de densidades de corrente elevadas. Portanto, isto limita a conversão de CO₂ a densidades de corrente menores que -40 mA cm⁻². Desta forma, alguns pesquisadores têm utilizado a estratégia de utilizar uma célula eletroquímica pressurizada ou alterar o eletrólito para um líquido iônico para aumentar a solubilidade do CO₂ no eletrólito e por consequência aumentar a densidade de corrente da reação. No entanto, essas estratégias aumentam a complexidade do sistema e encarecem o processo, tornando inviável para uma aplicação prática (Burdyny; Smith, 2019).

Célula eletroquímica em fluxo

Uma estratégia eficiente para contornar as limitações das células do tipo H é a implementação de células eletroquímicas de fluxo. Dentro dessa configuração, destaca-se o modelo com três compartimentos, composto pelas seções gasosa, catódica e anódica (Figura 5b). Nesta célula, o eletrocatalisador é depositado em um eletrodo de difusão gasosa (GDE), que deve ser poroso, hidrofóbico e condutor. O eletrólito é continuamente recirculado nos compartimentos anódico e catódico, enquanto o gás CO₂ é introduzido no compartimento localizado na parte de trás do GDE. A combinação dessas propriedades permite que o CO₂ se difunda eficientemente pelos poros do eletrodo, ao mesmo tempo em que a característica hidrofóbica impede a entrada do eletrólito líquido, garantindo o contato direto entre o gás, o catalisador e o eletrólito na interface tripla gás-líquido-sólido, onde ocorre a ECR. (Yuan et al., 2023)

Figura 5. a) Representação esquemática de uma célula do tipo H, b) célula eletroquímica em Fluxo e ilustrações dos componentes da célula (1, 2, 5 e 8: suportes de eletrodo, 3: ânodo; 4: membrana de troca aniônica; 6: cátodo; 7: placa de fluxo de gás e c) célula conjunto membrana-eletrodo (MEA)





Fonte: Kim et al. 2020

De acordo com (Burdyny; Smith, 2019), essa configuração reduz de forma significativa o caminho difusional do CO_2 de aproximadamente $50 \mu\text{m}$ nas células convencionais do tipo H para apenas alguns nanômetros nos sistemas de fluxo, o que resulta em um aumento expressivo da atividade eletrocatalítica, possibilitando atingir densidades de corrente próximas de $-1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. De modo análogo às células do tipo H, essa configuração também incorpora um eletrodo de referência no compartimento catódico, o que possibilita o monitoramento preciso do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Além das vantagens estruturais e operacionais já discutidas, as células de fluxo permitem conduzir a redução eletroquímica do CO_2 sob condições mais favoráveis, especialmente em meio fortemente alcalino ($\text{pH} > 12$). Nessas condições, observa-se não apenas a supressão da reação de evolução de hidrogênio, mas também uma redução significativa do sobrepotencial associado à conversão do CO_2 . (Nguyen; Dinh, 2020)

Em sistemas eletroquímicos convencionais em batelada, a utilização de eletrólitos alcalinos é limitada, pois o CO_2 dissolvido tende a reagir com íons hidroxila formando espécies carbonatadas antes de atingir a superfície catalítica e diminuindo o pH da solução ao longo da reação. Contudo, nas células de fluxo com GDE, o emprego de soluções altamente alcalinas, como $\text{KOH } 12 \text{ mol L}^{-1}$, mostrou-se eficaz em manter a disponibilidade de CO_2 na interface ativa, permitindo alcançar densidades de corrente superiores a $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ quando se utiliza cobre como material catalítico. (Gabardo et al., 2019)

Essa configuração tem recebido ampla atenção, uma vez que sua arquitetura se aproxima das células comerciais, diferindo principalmente pela inclusão do eletrodo de referência, o qual viabiliza medidas eletroquímicas essenciais para a avaliação termodinâmica e cinética das reações envolvidas. Entretanto, um dos principais entraves operacionais está relacionado à perda gradual da hidrofobicidade do eletrodo de difusão gasosa, que favorece o “alagamento” dos poros pelo eletrólito e, conseqüentemente, reduz o acesso do CO_2 à interface catalítica. A mitigação desse fenômeno é crucial para assegurar elevada estabilidade e durabilidade

operacional do sistema.(Yuan et al., 2023) Outras desvantagens das células de difusão gasosa (GDE) incluem formação de espécies carbonatadas no contato entre CO₂ e eletrólitos alcalinos, o que reduz a condutividade e a estabilidade do sistema.

Além disso, a presença de um eletrólito líquido entre os eletrodos aumenta a resistência ôhmica e diminui a eficiência energética. Portanto, as células de conjunto membrana-eletródo (*Membrane Electrode Assembly*, MEA) representam uma arquitetura alternativa amplamente explorada na ECR, conforme ilustrado na Figura 5c. Nessa configuração, o eletródo de difusão gasosa (GDE) atua como cátodo em um sistema sem católito (*catholyte-free MEA cell*), possibilitando o fornecimento direto de CO₂ gasoso à superfície do catalisador. O cátodo e o ânodo são dispostos em configuração de “zero-gap”, separados por uma membrana de troca aniônica. Além disso, a redução da distância entre os eletrodos, sem a presença de uma camada líquida intermediária, encurta o percurso iônico e diminui a resistência ôhmica da célula, resultando em maior eficiência energética. A membrana exerce papel adicional ao permitir a retrodifusão do eletrólito anódico, assegurando o fornecimento contínuo de água necessário ao processo de ECR. A ausência de um católito líquido aumenta o tempo de vida do GDE portanto, esta configuração apresenta vantagens em estudos de estabilidade do eletrocatalisador. No entanto, essa célula não possui eletródo de referência e desta forma não é adequada para realização de estudos fundamentais. Dessa forma, as células MEA consolidam-se como sistemas modelo para a investigação de processos de ECR em condições mais próximas às empregadas em células comerciais. (Cristina; Almeida, 2024; Marrenjo et al., 2024; Spies et al., 2025)

O eletrocatalisador é o principal componente em um processo eletrolítico, este tem o papel de participar na reação química sem ser consumido no processo. Este pode facilitar a transferência de elétrons entre o eletródo e as espécies químicas presentes no eletrólito, promovendo, assim, a reação eletroquímica (Lin et al., 2022). Como consequência diminui a energia de ativação da reação, fornecendo uma via de reação alternativa e aumentando a velocidade da reação (densidade de corrente) (Banoth; Kandula; Kollu, 2022). Existem dois principais tipos de eletrocatalisadores: heterogêneos e homogêneos.

Os eletrocatalisadores heterogêneos estão em fase distinta da fase reacional e, geralmente, são depositados na superfície do eletródo, onde promovem a reação eletroquímica. Eletrocatalisadores homogêneos são aqueles em que se apresentam na mesma fase com os reagentes. Estes são solúveis e dispersos na solução eletrolítica (Banoth; Kandula; Kollu, 2022).

Os estudos envolvendo eletrocatalisadores heterogêneos aplicados à ECR tiveram início por volta da década de 1950, com os trabalhos pioneiros de Van Ryselberghe (1954). Um marco importante nesse campo ocorreu em 1985, quando Hori e Suzuki conduziram a primeira investigação sistemática voltada à quantificação dos produtos gasosos e líquidos obtidos na ECR, alcançando eficiências faradaicas próximas de 100%.(Hori; Kikuchi; Suzuki, 1985) A partir desses estudos, diversos metais passaram a ser explorados como possíveis eletrodos para essa reação. Os experimentos foram tipicamente realizados em solução aquosa de bicarbonato de potássio (KHCO_3 0,5 M), sob densidades de corrente em torno de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Pesquisas subsequentes realizadas pelo mesmo grupo (Hori et al., 1986, 1988; Hori; Murata; Takahashi, 1989) possibilitaram a classificação dos eletrodos metálicos em quatro categorias distintas (Hori, 2008). A primeira inclui metais como Pb, Hg, Tl, In, Sn, Cd e Bi, que favorecem a formação de formiato (HCOO^-). A segunda abrange metais como Au, Ag, Zn, Pd e Ga, que apresentam alta seletividade para a produção CO. A terceira compreende metais como Ni, Fe, Pt e Ti, que praticamente não promovem a redução de CO_2 , atuando predominantemente na reação de evolução de hidrogênio (HER). Por fim, o cobre (Cu) se destaca por produzir uma ampla variedade de compostos, incluindo hidrocarbonetos, aldeídos e álcoois, embora essa versatilidade esteja associada a uma eficiência faradaica relativamente baixa (Hori, 2008). Figura 6 ilustra a seletividade dos diferentes metais de transição na ECR. A seletividade de cada eletrocatalisador, por sua vez, está fortemente relacionada ao modo de adsorção da molécula de CO_2 na superfície do eletrodo, em conformidade com o princípio de Sabatier. (Ooka; Huang; Exner, 2021).

Figura 6. Classificação dos principais produtos obtidos pela ECR em função de diferentes catalisadores metálicos, com base nos experimentos de Hori, mostrada em uma tabela periódica recortada com cores e eficiência faradaica dos principais produtos. Quatro grupos são identificados: H₂ (vermelho), ácido fórmico (amarelo), CO (roxo) e produtos C1 e C2 (ciano).

Ti Titanium 99.7 %	Fe Iron 94.8 %	Co Cobalt	Ni Nickel 88.9 %	Cu Copper 67.5 %	Zn Zinc 79.4 %	Ga Gallium 79.0 %	Ge Germanium
Ru Ruthenium	Rh Rhodium	Pd Palladium 26.2 %	Ag Silver 81.5 %	Cd Cadmium 78.4 %	In Indium 94.9 %	Sn Tin 88.4 %	
Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platinum 95.7 %	Au Gold 87.1 %	Hg Mercury 99.5 %	Tl Thallium 95.1 %	Pb Lead 97.4 %	

Symbol Name Faradaic efficiency	H₂	CO	HCOOH	Beyond CO*
--	----------------------	-----------	--------------	-----------------------

Fonte: LI et al. 2022

Vários tipos de eletrocatalisadores heterogêneos alternativos foram estudados para ECR, como nanoestruturas metálicas (Luo et al., 2019; Rosen et al., 2015; Stamatelos et al., 2022), óxidos metálicos (Chu et al., 2019; Luo et al., 2020; Puppini et al., 2020, 2021), nanoligas (Rosen et al., 2015), nanofolhas (Lopes; Varela, 2018; Luo et al., 2019) e catalisadores de um único átomo (Luo et al., 2019; Stamatelos et al., 2022; Zheng et al., 2019). A ECR para CO demonstra seletividade e eficiência energética relativamente altas porque requer apenas 2 prótons e 2 elétrons, o que a torna mais simples em comparação com sua redução em metano (CH₄), etileno (C₂H₄) e outros produtos, que requerem 8, 12 e mais prótons e elétrons, respectivamente (Tabela 2) (Kang et al., 2022; Kortlever et al., 2015; Pătru et al., 2019; Xie et al., 2018). Em contraste, a formação de produtos mais reduzidos, como metano (CH₄), etileno (C₂H₄) e outros hidrocarbonetos ou álcoois, demanda de seis a doze elétrons e prótons, tornando o processo mais complexo e energeticamente custoso (Kang et al., 2022; Kortlever et al., 2015; Pătru et al., 2019; Xie et al., 2018; Poon et al., 2022). Essa diferença confere à rota CO uma maior eficiência faradaica e menor custo energético por mol de carbono convertido, o que a torna particularmente atrativa para aplicações em larga escala. Além disso, o monóxido de carbono produzido eletroquimicamente também se destaca por sua relevância industrial. Trata-se de uma molécula amplamente empregada como insumo em processos termoquímicos consolidados, especialmente no processo Fischer–Tropsch (FT).

Nessa rota, o CO é combinado com hidrogênio (H₂) para formar uma mistura de síntese (syngas), utilizada na produção de hidrocarbonetos e álcoois de cadeia longa. Assim, a conversão eletroquímica de CO₂ em CO estabelece uma interface promissora entre tecnologias eletroquímicas sustentáveis e rotas termoquímicas tradicionais, promovendo um ciclo fechado de carbono (Ma et al., 2021; Jiang et al., 2024). Além disso, estudos de modelagem termodinâmica indicam que, sob condições moderadas de temperatura e pressão, a formação de CO requer menor energia de ativação e apresenta sobrepotenciais inferiores aos observados para a produção direta de hidrocarbonetos complexos, tornando o processo mais eficiente e economicamente viável (Poon et al., 2022).

Por outro lado, a rota eletroquímica para a produção de CO oferece elevada flexibilidade de integração com fontes renováveis, permitindo converter o excedente de energia solar ou eólica em CO, um vetor energético e precursor químico de alto valor. (He, 2023). Por fim, a conversão CO₂ em CO apresenta-se menos complexa quando comparado as rotas voltadas à formação de produtos multicarbonados, as quais ainda enfrentam desafios de seletividade e estabilidade catalítica. A produção de CO já se encontra em estágio avançado de desenvolvimento, inclusive com aplicações comerciais em células de eletrólise de óxido sólido (Ma et al., 2021; Jiang et al., 2024), consolidando-se como uma estratégia pragmática e promissora para o aproveitamento sustentável do CO₂.

Recentemente, os eletrodos à base de zinco têm atraído muita atenção devido ao seu desempenho na conversão eletroquímica de CO₂ em CO. O óxido de zinco (ZnO) é uma opção atraente porque é econômico e apresenta seletividade geralmente acima de 60% (Kang et al., 2022a; Luo et al., 2020). No entanto, seu desempenho ainda não satisfaz plenamente os requisitos para aplicações práticas, devido à sua atividade catalítica limitada e à necessidade de altas sobretensões durante a ECR, o que compromete a eficiência global do processo. Então, para melhorar a eficiência dos catalisadores à base de zinco, pesquisadores exploraram diferentes estratégias, como o controle da morfologia dos óxidos, funcionalização superficial, introdução de defeitos, dopagem heteroatômica e síntese de heteroestruturas. (Mishra; Kaur; Ganguli, 2023), Na funcionalização superficial com grupos orgânicos ou aminas, ocorre a ancoragem de moléculas contendo grupos amina, como as da monoetanolamina, ureia ou alanina, que se ligam aos sítios de zinco ou aos grupos hidroxila na superfície do ZnO. Essa interação modifica a densidade eletrônica do material, favorecendo a adsorção de CO₂ e aprimorando a transferência de elétrons durante os processos catalíticos. (An et al., 2024; Kim et al., 2020; Li et al., 2020; Yang et al., 2023) . Introdução de defeitos (vacâncias de oxigênio),

ajusta a estrutura eletrônica do ZnO, facilitando a formação de CO e reduzindo barreiras energéticas. (Ling et al., 2025; Liu et al., 2025).

A síntese de heteroestruturas de ZnO é realizada pela combinação controlada do óxido com outros semicondutores, como CuO, TiO₂, Au por métodos como solvotermal ou hidrotermal. Essa junção forma interfaces bem definidas que facilitam a separação e o transporte de cargas fotogeradas, reduzindo a recombinação de elétrons e lacunas e, conseqüentemente, aumentando a eficiência em processos catalíticos. (Biswas et al., 2025; Zhang et al., 2025; Zhu et al., 2025) A dopagem do ZnO é realizada pela introdução de íons na rede cristalina do óxido durante a síntese. Esses dopantes modificam a estrutura eletrônica e criam sítios ativos adicionais, melhorando a adsorção de CO₂, facilitando a transferência de elétrons e aumentando a seletividade e a atividade catalítica do material. (Ponnam; Maduru; Taduri, 2025; Subhash Kanase et al., 2024; Umar et al., 2024) Estudos anteriores confirmaram que a dopagem com heteroátomos, como N, S, Cu, Ni, Ag ou Co, constitui uma estratégia eficaz para aumentar a atividade eletrocatalítica. (Chauhan et al., 2019; Ingavale et al., 2021; Lü et al., 2021; Subhash Kanase et al., 2024; Yang et al., 2024) A introdução desses dopantes não apenas promove alterações significativas na estrutura eletrônica e melhora a condutividade, como também reduz a barreira de energia de ativação das etapas envolvidas na reação eletrocatalítica. (Ingavale et al., 2021; Marrenjo et al., 2024; Yang et al., 2024)

No entanto, a maioria dos trabalhos que utilizam eletrocatalisadores à base de Zn para ECR foi avaliada usando uma célula H clássica, em que as densidades de corrente são limitadas a valores abaixo de -50 mA cm^{-2} (Stamatelos et al., 2022) devido à baixa solubilidade do CO₂ em sistemas alimentados por água (Li et al., 2018; Zheng et al., 2019). Por exemplo, Jeon et al., 2018, investigaram o efeito do tamanho da partícula de Zn e óxido de zinco na ECR usando uma célula H. Neste estudo, observaram que as nanopartículas de 3 a 5 nm apresentaram seletividade para CO em torno de 70%. No entanto, a densidade de corrente foi inferior a -20 mA cm^{-2} . (Jeon et al., 2018) Por outro lado, Li et al. observaram que os nanofios de Zn aumentaram a seletividade para CO (>90%). No entanto, a densidade de corrente também foi baixa de -40 mA cm^{-2} (Li et al., 2018). Resultados similares sobre derivados de Zn, foram relatados por outros trabalhos (Lu et al., 2018; Nguyen et al., 2017; Rosen et al., 2015). Sabe-se que aminas geralmente apresentam uma forte interação com o CO₂, um exemplo é a utilização da monoetanolamina como um agente para realizar a captura (absorção) e armazenamento de CO₂. (Dastider et al., 2025; Kim et al., 2020; Qian et al., 2025; Subhash Kanase et al., 2024a; Zhang et al., 2019) Desta forma, a funcionalização de eletrocatalisadores

com grupos amina, podem aumentar a adsorção de CO₂ na superfície do catalisador. (Lee et al., 2021a; Liao et al., 2014, 2015). Esse exemplo destaca a interação eficaz dos grupos amina na captura do CO₂ na superfície do eletrocatalisador e no aumento da eficiência da redução do CO₂ para CO. Portanto, é necessária uma investigação mais profunda para avaliar o potencial de ZnO funcionalizado com grupos aminas em uma célula de fluxo eletroquímica para conversão de CO₂ em CO.

1.3 Objetivo geral

Investigar a influência dos parâmetros de síntese hidrotérmico e da funcionalização com grupos amina sobre as propriedades estruturais do ZnO, visando sua aplicação em processos fotocatalíticos e eletrocatalíticos para a degradação de poluentes orgânicos e a ECR em produtos de maior valor agregado.

1.3.1 Objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas de ZnO pelo método hidrotérmico sob diferentes temperaturas.
- Caracterizar a estrutura cristalina, morfologia e composição elementar das nanopartículas obtidas.
- Estudar as propriedades espectroscópicas e eletrônicas do ZnO.
- Avaliar o desempenho fotocatalítico das amostras de ZnO na degradação de poluentes orgânicos (rodamina B, azul de metileno, ciprofloxacino e amilorida).
- Funcionalizar a superfície das nanopartículas de ZnO com monoetanolamina e investigar o impacto do tratamento hidrotérmico nas propriedades eletrocatalíticas.
- Desenvolver um eletrocatalisador de ZnO modificado com monoetanolamina capaz de atingir densidades de corrente catódica superiores a -100 mA cm^{-2} e elevada seletividade para a formação de CO.
- Estudar o mecanismo de ECR por meio de espectroscopia FTIR *in situ*.
- Avaliar a estabilidade dos eletrodos de ZnO em uma célula MEA de zero-gap.

CAPÍTULO 2: Como a variação da temperatura de síntese hidrotérmica influencia as propriedades estruturais e a atividade fotocatalítica do ZnO na fotodegradação de poluentes orgânicos?

O conteúdo deste capítulo foi aceito para publicação na forma de artigo intitulado “Síntese hidrotérmica de nanobastões de ZnO de alto desempenho para a fotodegradação eficiente de poluentes orgânicos”, de autoria de Gonçalves J. Marrenjo, Paulo H. H. Nunes, Karen K. L. Augusto, Jéssica C. Almeida, Caue Ribeiro, Antônio O. T. Patrocínio e Osmando F. Lopes, na revista *ACS Omega*. DOI: 10.1021/acsomega.6c01314. A proposta do trabalho centra-se na obtenção de materiais com propriedades estruturais e ópticas favoráveis à degradação de poluentes orgânicos, destacando o potencial do ZnO como fotocatalisador em processos de remediação ambiental.



Open Access

This article is licensed under [CC-BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

<http://pubs.acs.org/journal/acsofd>

Article

Hydrothermal Synthesis of High-Performance ZnO Nanorods for Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants

Gonçalves J. Marrenjo, Paulo H. H. Nunes, Karen K. L. Augusto, Jéssica C. de Almeida, Caue Ribeiro, Antônio O. T. Patrocínio, and Osmando F. Lopes*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsomega.6c01314>

Read Online

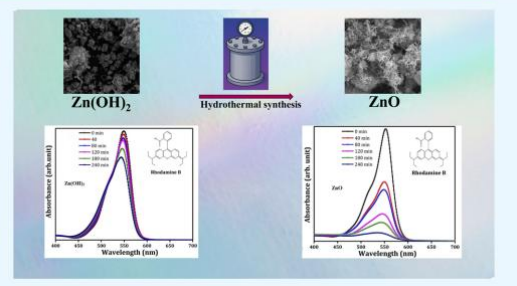
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Excessive production and indiscriminate use of organic pollutants have caused severe environmental imbalances. Heterogeneous photocatalysis has emerged as a promising approach for the degradation of these contaminants. However, the development of photocatalysts with high activity and stability remains a key challenge. This work describes the hydrothermal synthesis of ZnO-based photocatalysts, carried out at different temperatures (25, 100, 150, and 200 °C), followed by an evaluation of their performance as photocatalysts in the degradation of organic pollutants (methylene blue, rhodamine B, amiloride and ciprofloxacin). ZnO samples exhibited rod-like morphology, especially in the samples synthesized at 100 °C. The ZnO-100 sample showed greater efficiency in the photo-



RESUMO

A produção excessiva e o uso indiscriminado de poluentes orgânicos têm causado graves desequilíbrios ambientais. A fotocatalise heterogênea surge como uma abordagem promissora para a degradação desses contaminantes. Entretanto, o desenvolvimento de fotocatalisadores com elevada atividade e estabilidade continua a ser um desafio fundamental. Este trabalho descreve a síntese hidrotérmica de fotocatalisadores à base de ZnO, realizada em diferentes temperaturas (25, 100, 150 e 200 °C), seguida de uma avaliação do desempenho desses materiais como catalisadores na fotodegradação de poluentes orgânicos (azul de metileno, rodamina B, amilorida e ciprofloxacino). As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (TGA). Observou-se que as amostras sintetizadas a 100 °C apresentaram morfologia predominantemente em forma de bastonetes, com evidência da coexistência de duas fases, ZnO e Zn(OH)₂. Entre as amostras analisadas, a ZnO-100 exibiu a mais elevada eficiência na fotodegradação de poluentes orgânicos. O desempenho aprimorado pode ser atribuído à maior área superficial específica e à presença de uma mistura de fases entre ZnO e Zn(OH)₂. A transição de fase do hidróxido de zinco para ZnO pode ter influenciado a formação de uma morfologia que favorece a atividade fotocatalítica. A análise de fluorescência, realizada utilizando o ácido tereftálico (TA) como sonda para detecção de radicais hidroxila, demonstrou que esses radicais desempenham um papel determinante na atividade fotocatalítica do ZnO, indicando um mecanismo de reação indireto. Esse mecanismo é consistente com a ausência de seletividade observada nas amostras de ZnO na degradação de poluentes de diferentes classes químicas. De forma geral, o método hidrotérmico demonstrou-se eficiente na síntese de nanobastonetes de ZnO, apresentando elevado desempenho fotocatalítico na degradação de contaminantes orgânicos.

Palavras-chave: Óxido de zinco, Fotocatalise, Nanomateriais, Tratamento de águas, Síntese em uma etapa.

2.1 Introdução

Setores industriais como têxtil, petroquímico, farmacêutico e agroindustrial estão entre as principais fontes de poluentes orgânicos liberados em ambientes aquáticos, muitas vezes sem tratamento adequado. A persistência desses contaminantes em corpos hídricos representa riscos significativos para os ecossistemas aquáticos, devido à sua toxicidade, potencial de bioacumulação e resistência aos processos naturais de degradação. (Flórez-Restrepo; López-Legarda; Segura-Sánchez, 2025; Hama Aziz et al., 2025; Zhou; Li; Achal, 2025) Portanto, gerir e controlar o descarte de contaminantes é essencial para mitigar os impactos nocivos no meio ambiente. (Saxena et al., 2025; Singh et al., 2025) Atualmente, diversas estratégias estão sendo desenvolvidas para promover a degradação de poluentes orgânicos. (Renou et al., 2008)

Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea destaca-se como uma técnica eficaz e ambientalmente amigável, capaz de degradar poluentes orgânicos presentes em efluentes, transformando-os em subprodutos menos nocivos. (Bueno et al., 2019; Mayrinck et al., 2014) O ZnO é um semicondutor intrínseco do tipo n, utilizado em fotocatalise heterogênea devido à sua capacidade de oxidar contaminantes orgânicos. Possui um *band gap* num valor aproximado de 3,2 eV e uma densidade de 5,6 g.cm⁻². (Cerrato et al., 2022; Sun et al., 2023) Destaca-se por sua baixa toxicidade ambiental e pode ser obtido por métodos relativamente simples e bem controlados, garantindo uma síntese prática e economicamente viável. (Catto et al., 2020; Da Silva et al., 2017; De Almeida et al., 2020; Marrenjo et al., 2024)

Além disso, o ZnO tem sido aplicado como fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos sob irradiação UV, demonstrando sua eficácia e aplicabilidade em processos de tratamento de efluentes. (Kang et al., 2022; Zhang et al., 2012) Apesar dos inúmeros estudos e das vantagens reconhecidas da aplicação do ZnO como catalisador em fotocatalise heterogênea, ele apresenta algumas limitações, como alta taxa de recombinação elétron-buraco e baixa estabilidade.

Portanto, compreender o efeito dos parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas continua sendo uma questão relevante, podendo contribuir para superar os principais desafios nessa área. Isso evidencia a necessidade de pesquisas adicionais para otimizar as propriedades do ZnO para tais aplicações. A modificação da morfologia dos óxidos é uma estratégia comum para aprimorar seu desempenho em diferentes aplicações. Neste estudo, nanopartículas de ZnO foram sintetizadas pelo método hidrotérmico em diferentes temperaturas, avaliando-se como essas condições influenciam suas propriedades físico-químicas e seu desempenho fotocatalítico. O desempenho fotocatalítico foi avaliado pela degradação de poluentes orgânicos (corantes e fármacos), como azul de metileno (MB),

rodamina B (RhB), amilorida (AML) e ciprofloxacino (CIP), sob irradiação de luz UV. O mecanismo fotocatalítico foi elucidado por meio da detecção indireta de radicais hidroxila utilizando ácido tereftálico como sonda fluorescente e por experimentos de sequestro de radicais, empregando benzoquinona e terc-butanol, a fim de identificar as espécies reativas dominantes. Além disso, a estabilidade operacional do ZnO foi avaliada por ciclos consecutivos de reutilização, e o efeito do pH da solução na degradação dos poluentes foi examinado, fornecendo uma visão abrangente sobre a robustez e a aplicabilidade prática do fotocatalisador sintetizado.

2.2 Materiais e Métodos

2.2.1 Síntese das amostras de ZnO

As nanopartículas de ZnO foram sintetizadas em duas etapas. Na primeira, o precursor Zn(OH)_2 de ZnO foi obtido por precipitação, realizada mediante a adição gota a gota de uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (Vetec, 65%) a 200 mL de uma solução aquosa contendo $0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo Científica, 90%), sob agitação constante, até que o pH atingisse 3. Em seguida, o pH foi ajustado para 8 pela adição rápida de algumas gotas de solução de NH_4OH (Isofar, 24%). (De Almeida et al., 2020; Mediouni et al., 2022) A adição de HNO_3 desempenha um papel crucial no processo, pois garante a completa dissolução do nitrato de zinco hexahidratado, prevenindo a formação de espécies parcialmente solubilizadas que poderiam comprometer a homogeneidade da solução precursora. Além disso, o meio ácido favorece a etapa de nucleação, assegurando maior controle sobre o crescimento das partículas e, conseqüentemente, contribuindo para a obtenção de nanopartículas com distribuição mais uniforme de tamanho e morfologia. (Giraldi et al., 2012) A solução foi mantida sob agitação constante por 24 horas, formando um precipitado branco (precursor). O precipitado foi lavado com água deionizada para remoção de resíduos da síntese e, posteriormente, seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

A etapa subsequente consistiu na otimização das condições reacionais, variando-se a temperatura ($80, 90, 100, 120, 150, 200$ e $400 \text{ }^\circ\text{C}$) e o tempo de síntese (2, 4 e 6 h). O objetivo foi identificar os parâmetros que favorecessem a formação cristalina do ZnO. Os resultados indicaram que as condições mais eficientes ocorreram nas sínteses conduzidas a $100, 150$ e $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Dessa forma, todas as sínteses posteriores foram realizadas adotando-se essas condições otimizadas. Na segunda etapa, $0,3 \text{ g}$ do precursor seco foi disperso em 100 mL de água deionizada e submetido a tratamento hidrotérmico em reator fechado, sob agitação, por 2 horas, em diferentes temperaturas: $100, 150$ e $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Após cada tratamento hidrotérmico, o

sobrenadante foi descartado e a amostra foi centrifugada, lavada com água deionizada e seca em estufa a 60 °C por 24 horas. As amostras obtidas em cada temperatura de síntese foram denominadas como: Zn(OH)₂-25 °C (Prec), ZnO-100 (100 °C), ZnO-150 (150 °C) e ZnO-200 (200 °C), respectivamente.

2.2.2 Caracterização das amostras de ZnO

As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica (LAFOT) e no Laboratório Multiusuário, ambos da UFU. As propriedades estruturais das amostras de ZnO em pó foram avaliadas por difração de raios X (XRD). Os padrões de difração foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu Lab-X XRD 6000, equipado com radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA.

A varredura foi realizada na faixa de 2θ de 10 a 70°, com taxa de varredura de 1°·min⁻¹. A equação de Scherrer foi empregada para determinar o tamanho médio dos cristalitos a partir dos dados de XRD.(Jahan Tamanna et al., 2024; Mediouni et al., 2022; Nasiri et al., 2023) Os espectros de infravermelho foram coletados utilizando um espectrômetro PerkinElmer Frontier de transformada de Fourier (FTIR) no modo de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante. Cada espectro foi obtido com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, na faixa de 220 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. Essa técnica permitiu investigar as vibrações moleculares de uma substância por meio da absorção de radiação infravermelha em diferentes comprimentos de onda, possibilitando a identificação dos grupos funcionais presentes na superfície da amostra. Além disso, foi fundamental para verificar a presença de contaminações no material durante a síntese.

A análise por espectroscopia Raman foi realizada em um equipamento Horiba LabRAM HR Evolution, com excitação a laser de 532 nm, filtro de potencial de 3,2%, grade de 600 linhas·mm⁻¹ e acumulação de 6 varreduras. As medidas de refletância e do coeficiente de absorção foram obtidas por espectroscopia de refletância difusa (DRS) utilizando um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu UV-2600. A absorbância dos materiais estudados foi observada na região visível, entre 400 nm e 700 nm. A energia direta do gap de banda (Eg) foi calculada por meio do gráfico de Tauc. (Wood et al., 1972)

A morfologia das amostras foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Tescan VEGA 3 LMU, permitindo a avaliação morfológica das amostras obtidas. A área superficial específica das amostras foi estimada por análise de fisorção de N₂ a 77 K, em equipamento Micrometrics ASAP 2000 (Norcross, Georgia, EUA), aplicando-se o modelo B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller). Antes da análise, as amostras foram pré-tratadas (desgasificação) por aquecimento a 80 °C sob vácuo, até atingir pressão de

desgasificação inferior a 10 μmHg . A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada na faixa de temperatura de 10 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de ar sintético com vazão de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando o equipamento Shimadzu DTG-60H.

A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada utilizando um analisador hemisférico Scienta-Omicron. Os espectros foram adquiridos empregando uma fonte de radiação monocromática Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,7$ eV), operada a 15 kV.

Espectros de alta resolução das regiões C 1s, O 1s e Zn 2p foram registrados com energia de passagem de 30 eV e passo de 0,05 eV. Os espectros de varredura (survey) foram coletados utilizando energia de passagem de 50 eV. Todas as energias de ligação foram calibradas utilizando o pico C 1s adventício em 284,8 eV como referência interna. O processamento dos dados e o ajuste dos picos foram realizados empregando fundos do tipo Shirley ou Tougaard e perfis de linha Gaussiano-Lorentzianos GL (30).

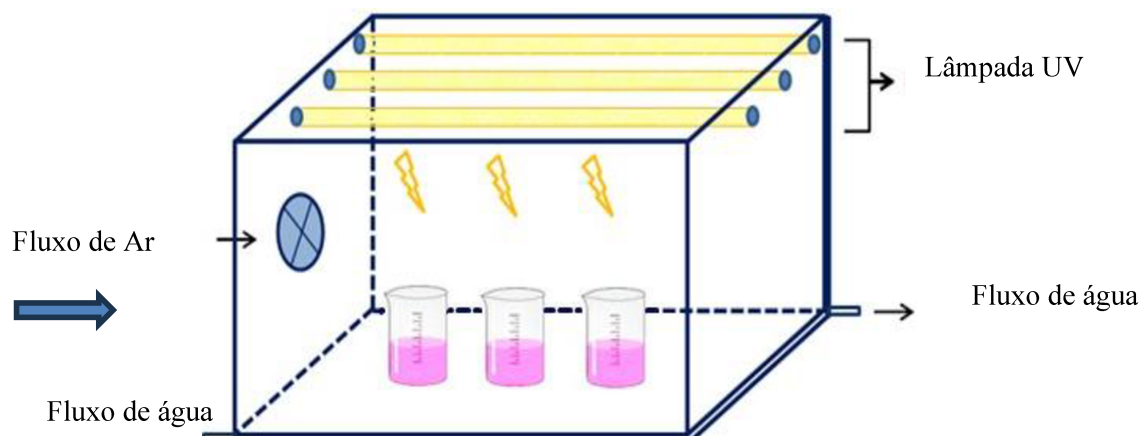
2.2.3 Avaliação da atividade fotocatalítica

O desempenho fotocatalítico das amostras de ZnO na degradação de poluentes orgânicos foi avaliado sob irradiação UV para dois corantes (azul de metileno - MB e rodamina B - RhB) e dois fármacos (amilorida - AML e ciprofloxacino - CIP). Para cada ensaio, 25 mg de ZnO foram dispersos em 50 mL da solução do poluente, com concentrações de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para MB, 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para RhB e 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para CIP e AML. As suspensões foram mantidas em escuro por 12 horas para garantir o equilíbrio completo de adsorção-dessorção do poluente. Em seguida, foram colocadas em um fotoreator com temperatura controlada (18 $^{\circ}\text{C}$), sob radiação UVC (lâmpadas Philips TUV, 15 W; intensidade máxima a 254 nm e irradiância média de 40 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) Figura 7. A concentração dos poluentes orgânicos foi monitorada em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-1650PC) em intervalos de tempo regulares, e a fotodegradação foi quantificada pela redução da concentração do poluente em seus comprimentos de onda de absorção específicos. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A estabilidade do ZnO foi avaliada por meio de quatro ciclos consecutivos de degradação fotocatalítica, com recuperação do catalisador, lavagem e reutilização após cada ciclo, enquanto a eficiência fotocatalítica foi monitorada ao longo das repetições. (Almeida et al., 2025) Após o teste de estabilidade, o material foi caracterizado por DRX e MEV para avaliar possíveis alterações estruturais e morfológicas. As medições de demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas após cada ciclo para monitorar a degradação dos poluentes. A DQO foi determinada pelo método de oxidação com dicromato, seguindo uma adaptação do Método

USEPA 410.4, com as medições realizadas utilizando um fotômetro multiparâmetro Hanna HI83099 para DQO. Reagentes de grau analítico foram empregados, incluindo ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), sulfato de prata (Ag_2SO_4), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e sulfato de mercúrio (HgSO_4). Uma solução de ácido sulfúrico–sulfato de prata foi preparada pela dissolução de Ag_2SO_4 em H_2SO_4 concentrado na proporção de $5,5 \text{ g kg}^{-1}$, deixando a mistura em repouso por 1–2 dias para assegurar a completa dissolução. A solução de dicromato de potássio ($0,167 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada após a secagem do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $103 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. A digestão para determinação da DQO foi realizada em tubos Hach, por meio da adição sequencial de $0,04 \text{ g}$ de HgSO_4 , $2,5 \text{ mL}$ da solução de ácido sulfúrico–sulfato de prata, $0,3 \text{ mL}$ de água destilada, $0,5 \text{ mL}$ da solução de dicromato de potássio e $2,0 \text{ mL}$ da amostra. Os tubos foram selados, homogeneizados e digeridos a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, sendo posteriormente resfriados à temperatura ambiente antes da medição espectrofotométrica.

Figura 7. Fotorreator utilizado no procedimento experimental para a degradação de poluentes, equipado com lâmpadas UVC Philips TUV de 15 W (máxima intensidade em 254 nm , irradiância média de 40 W m^{-2}) e operado a temperatura controlada de $18 \text{ }^\circ\text{C}$.



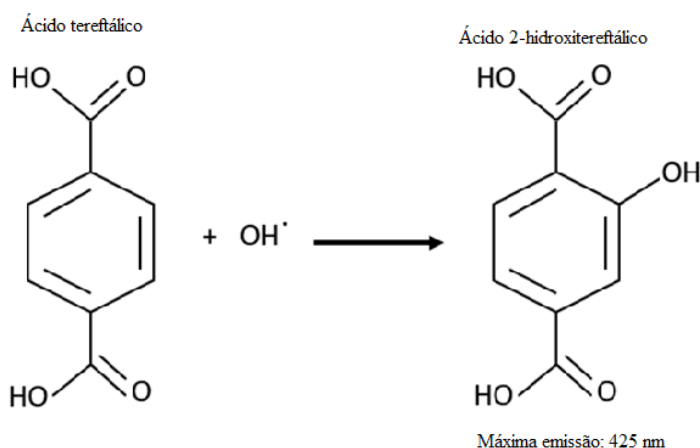
Fonte: Lopes et al. 2015

2.2.4 Investigação da formação de radicais hidroxila por espectroscopia de fluorescência

Para investigar o mecanismo de degradação das amostras de ZnO , o ácido tereftálico foi utilizado como sonda para a detecção de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) fotogerados por meio de fluorescência. Em todos os experimentos, foram preparadas 50 mL de soluções de ácido tereftálico ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução diluída de NaOH ($2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, os fotocatalisadores à base de ZnO foram suspensos nessas soluções à concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e irradiados por 1 hora com uma lâmpada de Xenônio (300 W), com irradiância total ajustada

para $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Aliquotas das soluções irradiadas foram retiradas em intervalos de 15 minutos, filtradas e analisadas em um espectrofluorômetro Horiba, modelo Fluoromax-4, à temperatura ambiente, na faixa de 350 a 600 nm, com comprimento de onda de excitação de 315 nm. Esse procedimento permitiu avaliar a concentração do subproduto 2-hidroxi-tereftálico gerado, que apresenta pico de emissão em 425 nm. A formação geral do 2-hidroxi-tereftálico está ilustrada na Figura 8. Experimentos de sequestro de radicais foram realizados utilizando 10 mL de solução de rodamina B misturados com 5 mg da suspensão de ZnO. *tert*-butanol (1 μL) e benzoquinona (1 mg) foram adicionados separadamente como sequestradores de OH^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$ respectivamente. O desempenho fotocatalítico obtido na presença de cada sequestrador foi comparado com o de um experimento controle conduzido na ausência de sequestradores. (Cheng et al., 2022)

Figura 8. Representação geral da oxidação do ácido tereftálico por radicais hidroxila.

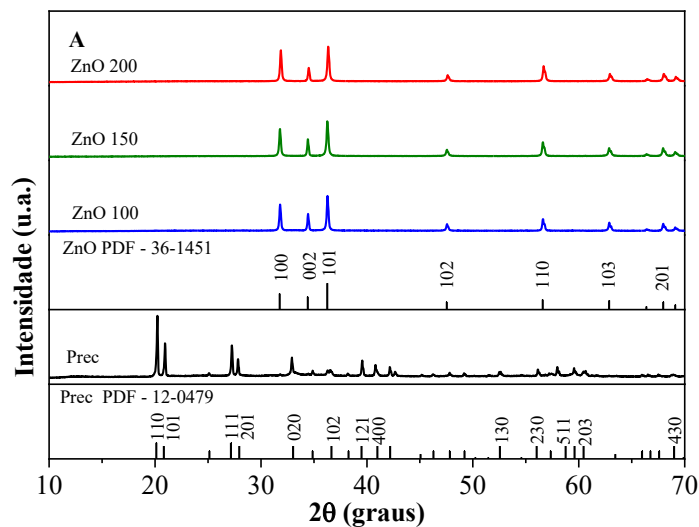


2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Caracterização das amostras de ZnO

A análise de DRX do precursor sintetizado a 25°C apresentou picos característicos da fase cristalográfica correspondente ao $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (PDF-012-0479), conforme mostrado na Figura 9. (Akazawa, 2021; Mediouni et al., 2022) A formação de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ era esperada, uma vez que estudos semelhantes observaram que o uso de água como solvente durante a síntese de ZnO, em condições alcalinas e à temperatura ambiente, pode levar à sua precipitação. (Dhage; Pasricha; Ravi, 2005; Mediouni et al., 2022; Resende Leite et al., 2024) O tratamento do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em temperaturas acima de 100°C no reator hidrotérmico resultou na formação de uma estrutura cristalina de ZnO, com padrões indexados na fase hexagonal wurtzita (PDF-36-1451). (Dhage; Pasricha; Ravi, 2005; Resende Leite et al., 2024)

Figura 9. Padrão de difração de raios -X das amostras Prec, ZnO 100 °C, ZnO 150 °C e ZnO 200 °C.



Fonte: Autor. 2025

Os tamanhos de cristalitos das amostras de ZnO (Tabela 2) indicam que o aumento da temperatura não promoveu o crescimento cristalino. Nesse contexto, a evolução do tamanho de cristalito parece estar mais fortemente associada à cinética do processo do que aos fatores termodinâmicos. Acima de 100 °C, não foram detectadas mudanças significativas na estrutura cristalina, sugerindo que o tempo de síntese pode exercer um papel mais relevante na promoção do crescimento dos cristalitos nessas condições.(Zhang et al., 2006)

Tabela 2. Tamanho de cristalitos do ZnO tratado em diferentes temperaturas hidrotérmicas: Xc-grau de cristalinidade- indica a fração ordenada do material; D-tamanho médio dos cristalitos- reflete a dimensão das regiões cristalinas; Wc-tungstênio carbeto- composto de alta dureza e estabilidade usadas em aplicações catalíticas.

Tamanho de cristalito em diferentes amostras				
Amostra	Xc	Wc	D (nm)	Óxido
ZnO 100	36	0.200	41,722	ZnO
ZnO 150	36	0.200	41,772	ZnO
ZnO 200	36	0,200	41, 773	ZnO

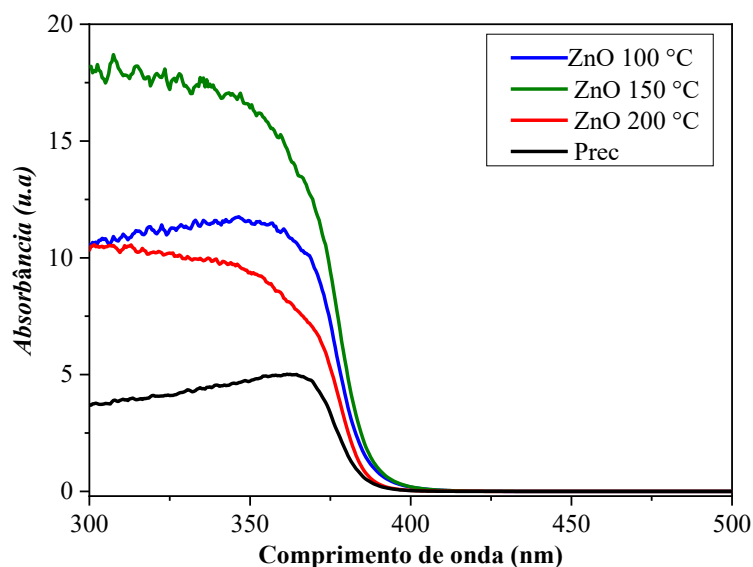
Fonte: Autor. 2025

As propriedades ópticas das amostras Prec e ZnO tratadas em diferentes temperaturas foram avaliadas por DRS e apresentaram espectros com forte absorvância em torno de 380 nm. (Figura 10) (Al-Ariki et al., 2021; Uribe-López et al., 2021). Esse resultado confirma que a

síntese hidrotérmica produz materiais fotossensíveis na região do UV-visível, em concordância com estudos anteriores que também demonstraram as boas propriedades ópticas do ZnO nessa faixa. (Al-Arki et al., 2021; Mayrinck et al., 2014).

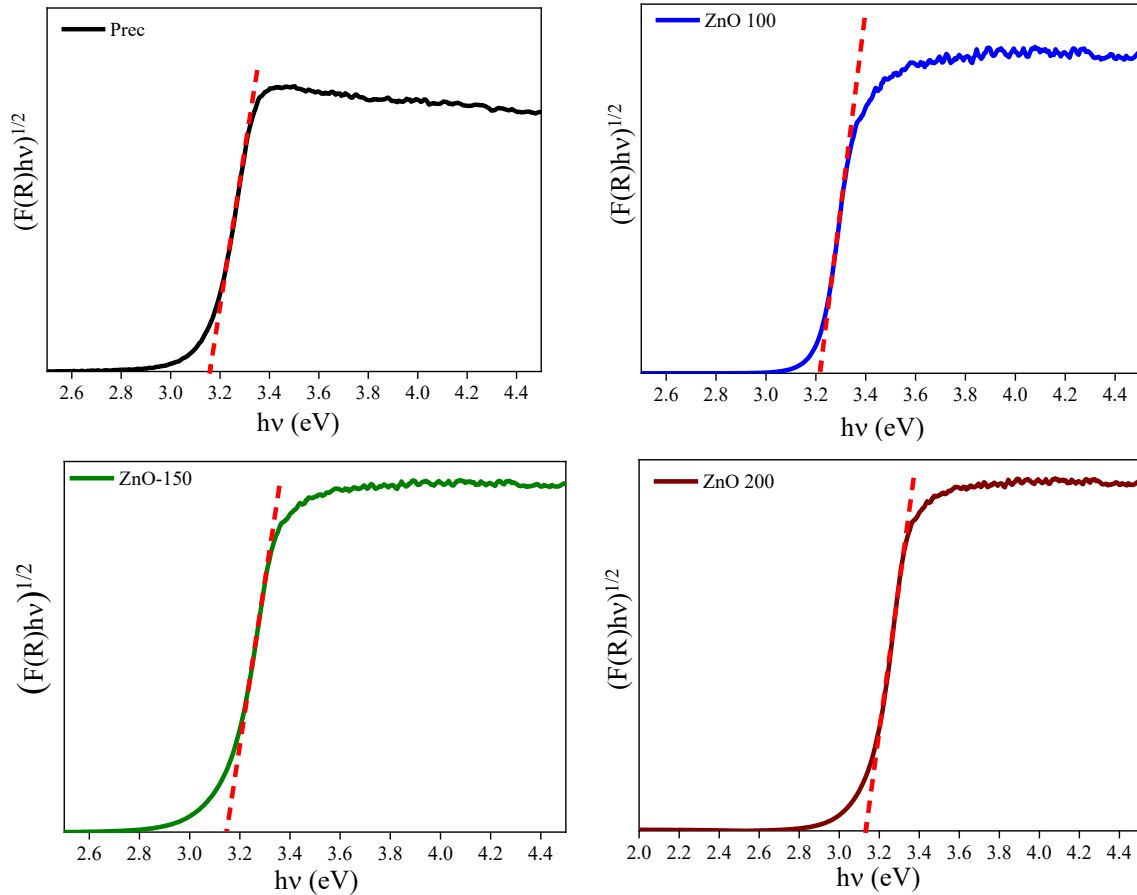
Os valores do *band gap* óptico foram estimados a partir dos espectros aplicando a função de Kubelka-Munk. As amostras de ZnO sintetizadas em diferentes temperaturas apresentaram valores de *band gap* direta em torno de 3,1 eV (Figura 11). Esses resultados indicam que o aumento da temperatura de síntese até 200 °C não induz mudanças significativas na estrutura eletrônica das amostras de ZnO. Embora temperaturas acima de 100 °C promovam a recristalização, elas não provocam alterações substanciais na estrutura eletrônica que possam afetar o gap de banda, demonstrando que a fase wurtzita do ZnO permanece estável. (Faheem et al., 2022a; Uribe-López et al., 2021)

Figura 10. Espectro UV-Vis para as amostras Prec e ZnO sintetizadas em diferentes temperaturas, apresentando banda de absorção característica em aproximadamente 380 nm.



Fonte: Autor. 2025

Figura 11. Gráfico da função de Kubelka–Munk para determinação do band gap das amostras de ZnO, com valor estimado em torno de 3,1 eV Band gap das amostras de ZnO, com valor estimado em torno de 3,1 eV.



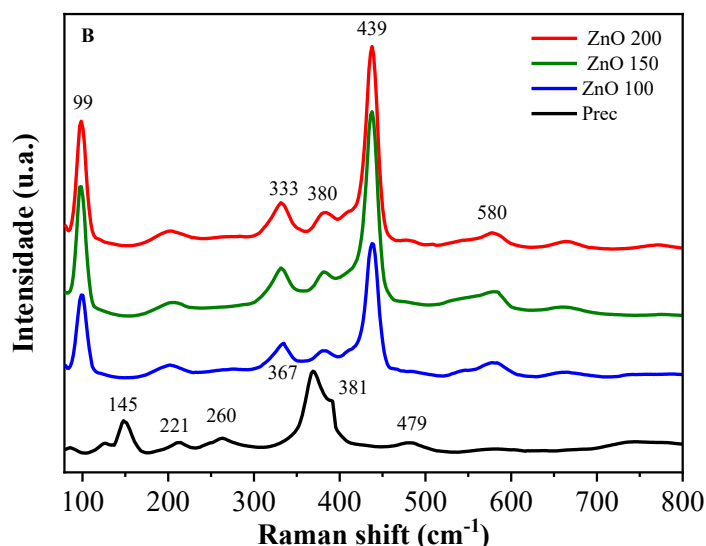
Fonte: Autor. 2025

Os espectros Raman da amostra $Zn(OH)_2$ revelam diversos picos bem definidos em 145, 221, 260, 367, 380 e 479 cm^{-1} (Figura 12). Essas bandas são características do hidróxido de zinco, sendo que a banda em 145 cm^{-1} é tipicamente atribuída às vibrações da rede envolvendo ligações Zn-OH, enquanto os picos em 260 cm^{-1} e 367 cm^{-1} estão associados aos modos de flexão dos grupos hidroxila ligados ao zinco. O pico em 479 cm^{-1} pode ser atribuído aos modos de estiramento Zn-O dentro da estrutura do hidróxido. (Mediouni et al., 2022; Zhao et al., 2011)

Após o tratamento hidrotérmico, todas as amostras de ZnO apresentaram picos Raman em 99, 333, 380 e 439 cm^{-1} , os quais são consistentes com a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. O pico proeminente em 99 cm^{-1} corresponde ao modo E_2^{low} , relacionado à vibração da sub-rede de Zn. A banda em 333 cm^{-1} origina-se de um processo Raman de segunda ordem ($2E_2$). O pico em 380 cm^{-1} corresponde ao modo $A_1(TO)$, enquanto a banda intensa em 439 cm^{-1} está associada ao modo E_2^{high} , indicativo de alta qualidade cristalina e relacionado às vibrações dos

átomos de oxigênio na rede do ZnO. (Egualle et al., 2023a) Todos os resultados observados nos espectros Raman são consistentes com as observações de DRX de Zn(OH)₂ e ZnO, conforme relatado em estudos semelhantes. (Lopes et al., 2015c; Wright et al., [S.d.]

Figura 12. Espectros Raman das amostras de ZnO sintetizadas sob diferentes temperaturas.



Fonte: Autor. 2025

As morfologias das amostras foram examinadas por imagens de MEV e MET, e os resultados são apresentados na Figura 13. As análises de MEV da amostra Prec mostraram uma morfologia indefinida, com blocos de formas difusas nas bordas, associada ao predomínio da fase Zn(OH)₂ (Figura 13a). (Egualle et al., 2023a) O tratamento hidrotérmico promoveu a formação de partículas em forma de bastão (Figura 13b), com morfologia bem definida, típica do ZnO, atribuída à remoção gradual dos grupos hidroxila. (De Almeida et al., 2020; Hezam et al., 2017) O aumento da temperatura induz a transformação da fase Zn(OH)₂ em ZnO, promovendo sua solubilização e subsequente reprecipitação, determinando assim a evolução morfológica do material. Em temperaturas mais baixas, a morfologia resultante é irregular, enquanto temperaturas mais altas favorecem a formação de estruturas compactas e agregadas. (Hezam et al., 2017; Silva et al., 2014). As amostras tratadas a 150 °C e 200 °C apresentaram mudanças morfológicas mínimas, limitadas principalmente a uma leve redução no comprimento dos bastões (Figura 13c e d). Essa estabilização da morfologia em bastão foi possivelmente causada pelo equilíbrio no crescimento cristalino e pela quase completa remoção

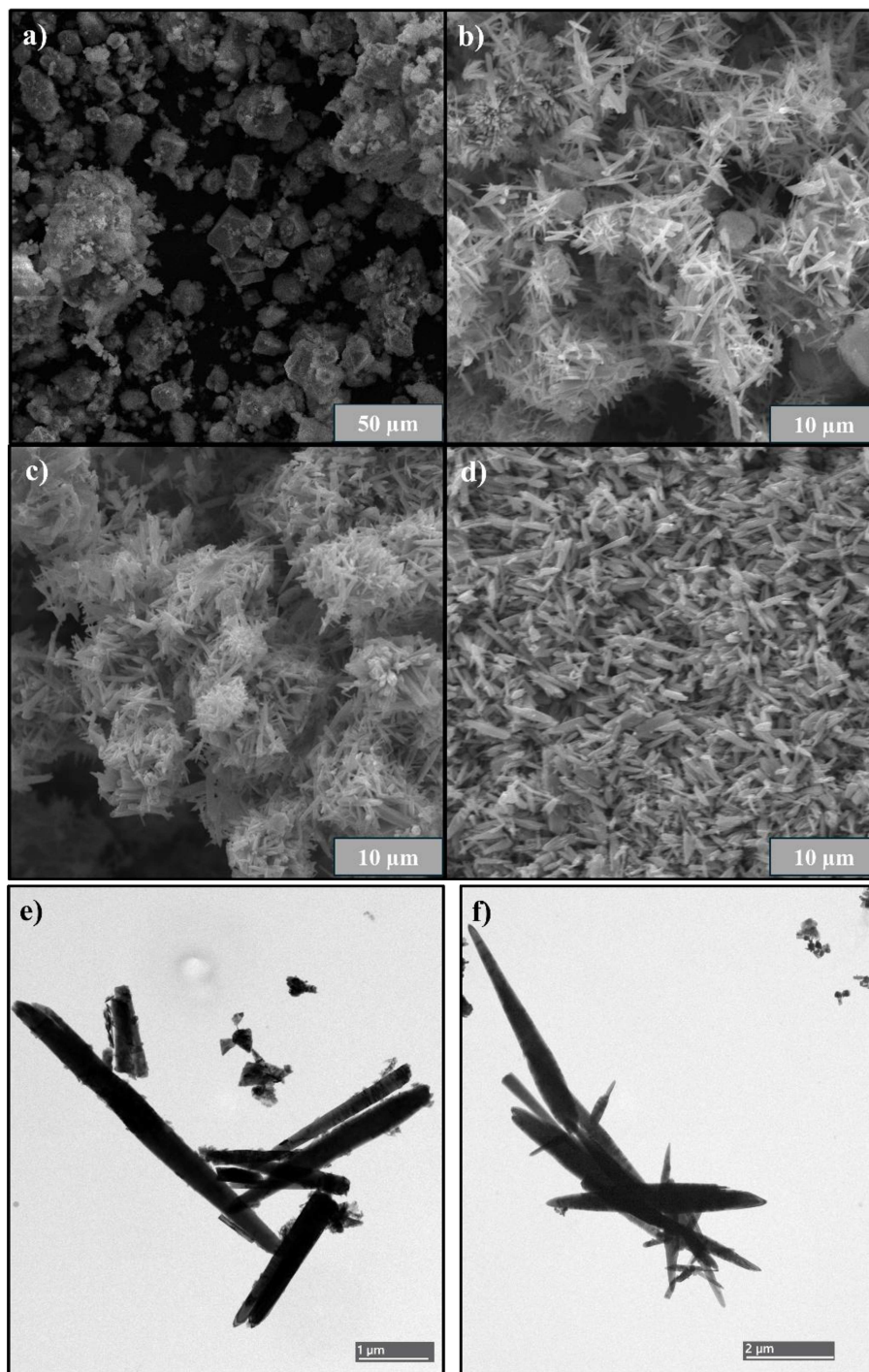
dos grupos hidroxila. Assim, o tratamento hidrotérmico conduziu eficientemente à transição morfológica de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ para a fase cristalina estável de ZnO .

As imagens de MEV também permitiram a avaliação da morfologia e das dimensões superficiais das partículas de ZnO por meio de análise estatística baseada em histogramas de distribuição de tamanhos. O $\text{Zn}(\text{OH})_2$ apresentou partículas maiores e mais espessas, com comprimento médio de 14,6 μm e largura de 14,1 μm , característico de um precursor pouco cristalino. Após a conversão para ZnO , observou-se uma redução progressiva no comprimento aparente e mudanças na morfologia superficial: ZnO-100 ($3,4 \times 0,5 \mu\text{m}$), ZnO-150 ($3,4 \times 0,6 \mu\text{m}$) e ZnO-200 ($4,0 \times 0,8 \mu\text{m}$). Esses resultados indicam reorganização estrutural e aumento da compactação superficial das partículas com o aumento da temperatura, refletindo o efeito direto do tratamento térmico na morfologia do material.

As diferenças morfológicas observadas no ZnO sintetizado em diferentes temperaturas estão principalmente associadas à cristalização dependente da temperatura e à transformação de fase durante o processo hidrotérmico. (Demoisson; Piolet; Bernard, 2014; Podlogar et al., 2016) A 100 °C, a energia térmica relativamente baixa é insuficiente para promover a desidratação completa e a recristalização da fase precursora $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em ZnO . Como resultado, a amostra ZnO 100 °C apresenta morfologias heterogêneas, incluindo estruturas em bastão combinadas com características em placas e formas mal definidas, típicas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ residual ou parcialmente transformado.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi empregada para obter imagens capazes de revelar detalhes estruturais em escala nanométrica, permitindo a análise da morfologia de partículas individuais e a investigação das regiões interfaciais entre os nanobastões de ZnO (Figura 13e, f). Após 2 h de tratamento térmico, todas as amostras mantiveram sua morfologia característica em forma de nanobastão. Essas mudanças morfológicas sugerem que o tratamento térmico promove crescimento anisotrópico, provavelmente devido à redução do enriquecimento superficial por íons hidróxido, o que, por sua vez, influencia as taxas de nucleação e crescimento cristalino.

Figura 13. Imagens de MEV para: (a) amostra Prec e amostras de ZnO em diferentes temperaturas: (b) 100 °C, (c) 150 °C e (d) 200 °C. Imagens de MET para as amostras de ZnO obtidas em: (e) 100 °C e (f) 200 °C.



Fonte: Autor. 2025

Os espectros de FTIR das amostras Prec e ZnO obtidas sob diferentes condições hidrotérmicas estão apresentados na (Figura 14a), permitindo acompanhar a evolução estrutural e composicional em função da temperatura de síntese. Todas as amostras exibiram uma banda de absorção ampla na região de 3400-3500 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento das ligações O-H de moléculas de água adsorvidas na superfície.(Hadjiivanov, 2014; Khanom; Hayashi, 2021; Zulfiqar et al., 2021) A intensidade dessa banda diminuiu significativamente nas amostras tratadas a 150 °C e 200 °C, indicando que temperaturas mais elevadas favorecem a dessorção de água e a eliminação de grupos hidroxila superficiais. Nas amostras sintetizadas a 25 °C e 100 °C, foram observadas bandas entre 1519 e 1624 cm^{-1} , relacionadas às vibrações de deformação das moléculas de água superficiais (H-O-H). Além disso, o material preparado a 25 °C apresentou bandas adicionais na faixa de 800 a 1500 cm^{-1} , atribuídas a grupos hidroxila e vibrações de estiramento Zn-OH, confirmando o predomínio da fase Zn(OH)₂ sob essa condição. (Duo et al., 2017; Khanom; Hayashi, 2021; Zulfiqar et al., 2021)

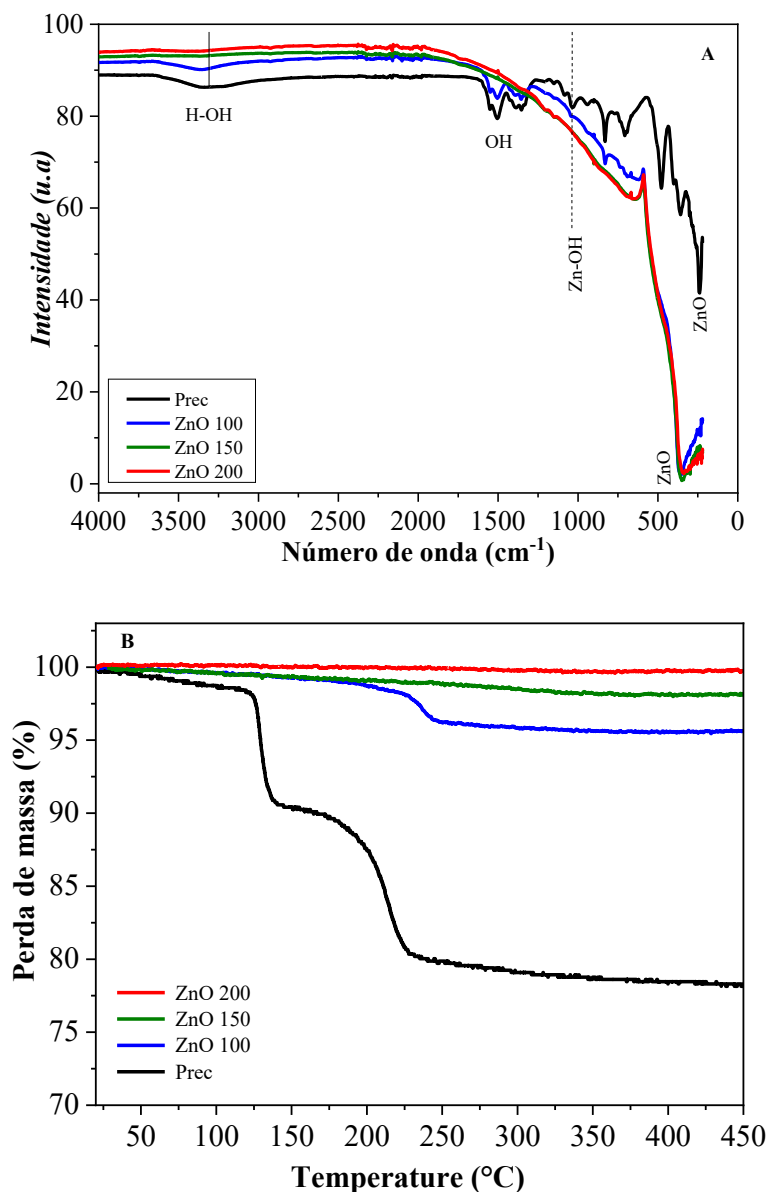
Por outro lado, as amostras tratadas a 100 °C, 150 °C e 200 °C exibiram bandas características entre 450 e 500 cm^{-1} , associadas às vibrações de estiramento das ligações Zn-O, evidenciando a formação da fase ZnO, conforme observado nas análises de DRX e Raman. (De Almeida et al., 2020; Silva et al., 2014) A ausência dessas bandas na amostra a 25 °C reforça a conversão incompleta de Zn(OH)₂ para ZnO nessa condição. Portanto, os espectros de FTIR demonstram que o tratamento hidrotérmico influenciou diretamente a estrutura química das amostras, promovendo a transição de Zn(OH)₂ para ZnO em todas as amostras sintetizadas sob condições hidrotérmicas.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para todas as amostras sintetizadas sob diferentes condições de tratamento hidrotérmico, conforme ilustrado nos termogramas apresentados na (Figura 14b). Para a amostra Prec, foram identificados três eventos distintos de perda de massa. O primeiro evento térmico ocorreu até aproximadamente 100 °C, apresentando uma perda de massa de cerca de 5%. Essa perda é atribuída à liberação de umidade e/ou gases fisicamente adsorvidos durante a preparação da amostra, antes da realização da medida. Esse comportamento é típico nessa faixa de temperatura e não está associado a alterações estruturais significativas no hidróxido de zinco. O segundo evento ocorreu em torno de 100 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 10%. Essa perda é atribuída à remoção de água e de possíveis espécies fisicamente adsorvidas na superfície do material, as quais foram utilizadas durante a síntese, conforme descrito na metodologia do trabalho. (Guye et al., 2024) O terceiro evento foi observado em torno de 200 °C, também com uma perda de massa de aproximadamente 10%. Essa perda de massa pode ser associada à decomposição térmica do

Zn(OH)₂, promovendo sua conversão em ZnO. Durante essa etapa, tanto a água adsorvida quanto a estruturalmente ligada são liberadas, caracterizando um processo de desidroxilação acompanhado de reorganização estrutural do material. (Silva et al., 2014; Uribe-López et al., 2021)

Na amostra de ZnO tratada a 100 °C, observa-se um evento térmico em torno de 200 °C; entretanto, a perda de massa associada é relativamente pequena, da ordem de 5%. Esse comportamento sugere que, embora parte da água adsorvida tenha sido removida durante o processo hidrotérmico, a fase Zn(OH)₂ permanece na estrutura do material. Essa hipótese foi confirmada pela espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que revelou bandas características relacionadas às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila, indicando que a conversão de Zn(OH)₂ em ZnO não foi completa durante a etapa hidrotérmica. (Lin et al., 2024) Em contraste, as amostras tratadas a 150 °C e 200 °C não apresentaram eventos significativos de perda de massa ao longo do aquecimento. Esse resultado indica que, nessas condições, ocorreu a remoção completa das espécies hidroxila quimicamente adsorvidas (OH⁻), favorecendo a formação de ZnO cristalino puro. (De Almeida et al., 2020; Uribe-López et al., 2021; Wang et al., 2015)

Figura 14 a) Os espectros de FTIR e b) análise termogravimétrica das amostras tratadas em diferentes temperaturas hidrotérmicas.



Fonte: Autor. 2025

A ausência de bandas relacionadas a hidroxilas nos espectros de FTIR dessas amostras reforça essa observação, confirmando a formação de ZnO puro e cristalino da fase wurtzita. Essa fase é termodinamicamente estável em altas temperaturas (acima de 700 °C) e é característica do ZnO bem cristalizado. (Lin et al., 2024; Uribe-López et al., 2021) Portanto, os resultados de TGA, combinados com análises complementares de FTIR e DRX, indicam que os tratamentos hidrotérmicos a 150 °C e 200 °C favorecem a formação de óxidos de zinco de alta pureza, com eliminação completa das fases intermediárias hidroxiladas e estabilização da fase wurtzita. As análises de área superficial específica, obtidas por physisorção de nitrogênio,

revelaram que as amostras tratadas a 25 °C, 150 °C e 200 °C apresentaram valores inferiores a 1 m²g⁻¹ (Tabela 3). Esses valores baixos podem ser atribuídos à formação de morfologias pouco desenvolvidas, como blocos difusos ou bastões curtos, que limitam a exposição de sítios ativos na superfície. (Lin et al., 2024; Uribe-López et al., 2021) Em contraste, a amostra tratada a 100 °C apresentou uma área superficial de 5 m²g⁻¹, pelo menos 5 vezes maior do que as demais amostras. Esse resultado indica que o tratamento hidrotérmico a essa temperatura favoreceu o crescimento de partículas mais alongadas, com maior exposição de superfície, o que é esperado, uma vez que variações morfológicas afetam diretamente a área superficial específica do ZnO. ZnO.(Ambrožič et al., 2011; Duo et al., 2017; Luo et al., 2016; Uribe-López et al., 2021; Zulfiqar et al., 2021) Portanto, o tratamento a 100 °C destacou-se como a condição mais eficaz para a obtenção de uma morfologia com maior acessibilidade de superfície. (Ambrožič et al., 2011; Duo et al., 2017; Luo et al., 2016; Uribe-López et al., 2021; Zulfiqar et al., 2021)

Tabela 3. Área superficial específica (ASE) das amostras de ZnO

Amostra	ASE (m ² g ⁻¹)
Prec	< 1
ZnO-100	5
ZnO-150	< 1
ZnO-200	< 1

Fonte: Autor. 2025

Esses resultados indicam que a temperatura de síntese hidrotérmica influenciou diretamente o desempenho fotocatalítico das amostras, provavelmente devido a alterações na morfologia e nas propriedades de superfície induzidas pelos tratamentos térmicos. Portanto, ajustar as condições de síntese é essencial para maximizar o desempenho fotocatalítico do ZnO em aplicações ambientais. (Akazawa, 2021; Hadjiivanov, 2014; Luo et al., 2016)

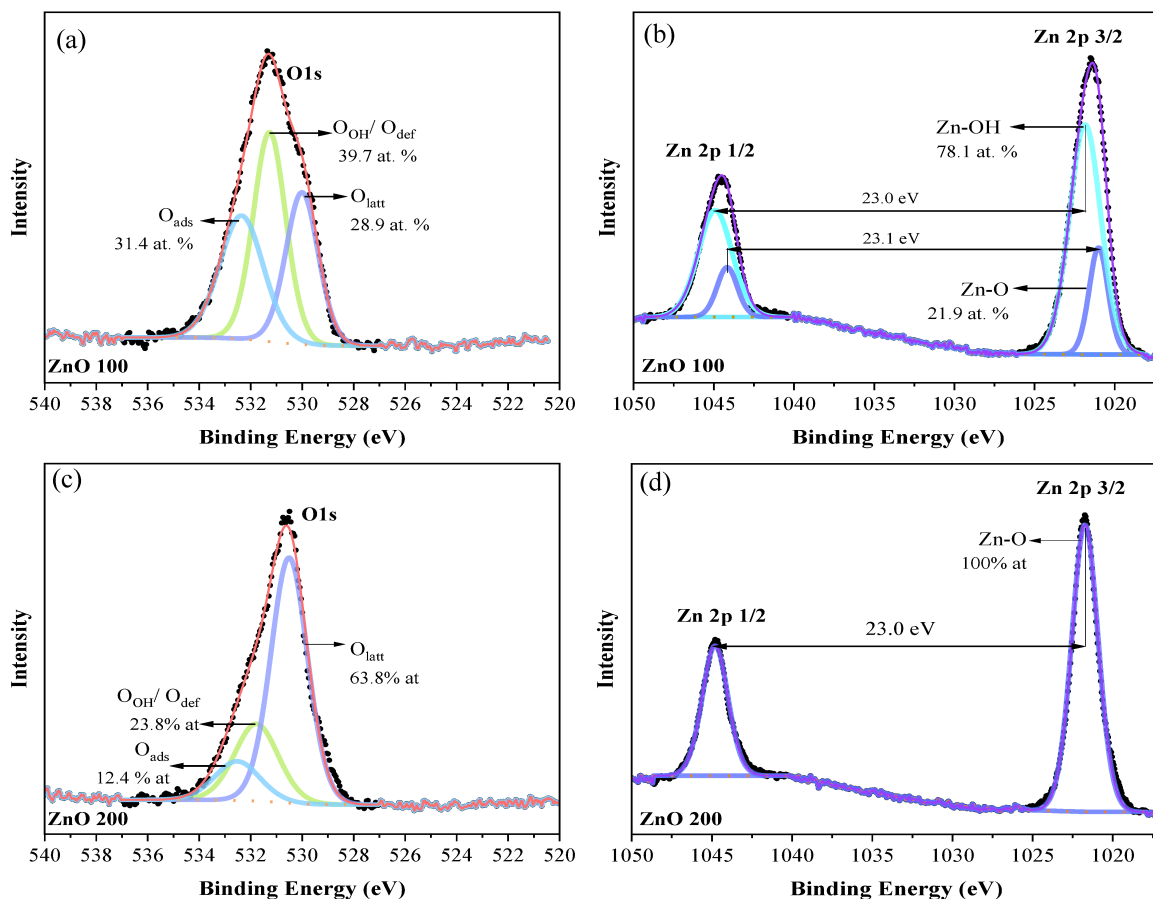
Para investigar mais detalhadamente os estados químicos superficiais e a composição elementar das amostras de ZnO, foi realizada análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) (Figura 15). Os espectros de O 1s das amostras ZnO-100 (Figura 15a) e ZnO-200 (Figura 15c) foram deconvoluídos em três ambientes distintos de oxigênio: oxigênio da rede cristalina (O_{latt}, ~530,0 eV), oxigênio presente em hidróxidos ou regiões deficitárias (OOH / O_{def}, ~531,3 eV) e espécies adsorvidas na superfície (O_{ads}, ~532,3 eV).(Al-Gaashani et al., 2013a; Morozov et al., 2015; “W. Eisele et al. / Solar Energy Materials

& Solar Cells 75 (2003) 17–26”, [S.d.] Uma diferença marcante foi observada na contribuição relativa dessas espécies. A amostra ZnO-100 apresentou um conteúdo de OOH / Odef de 39,7 at. %, significativamente maior do que os 23,8 at. % observados na amostra ZnO-200. Esse enriquecimento em grupos hidroxila superficiais e defeitos relacionados ao oxigênio é uma consequência direta da menor temperatura hidrotérmica de 100 °C, que impede a desidroxilação completa.(Al-Gaashani et al., 2013a; Morozov et al., 2015; “W. Eisele et al. / Solar Energy Materials & Solar Cells 75 (2003) 17–26”, [S.d.]

Os espectros de Zn 2p (Figuras 15b e d) corroboram esses achados e fornecem uma compreensão mais aprofundada da composição superficial. Para a amostra ZnO-200, o pico Zn 2p_{3/2} é nítido e simétrico, atribuído inteiramente ao estado Zn²⁺ dentro da rede wurtzita estequiométrica (Zn–O). (Al-Gaashani et al., 2013a; Morozov et al., 2015; “W. Eisele et al. / Solar Energy Materials & Solar Cells 75 (2003) 17–26”, [S.d.] In Em contraste, a amostra ZnO-100 requer deconvolução em dois ambientes: um componente de Zn–O da rede cristalina em 1021 eV, representando 21,9 at. %, e uma contribuição de Zn–OH em 1022 eV, representando 78,1 at. % do sinal de zinco superficial. (Al-Gaashani et al., 2013a; Morozov et al., 2015; “W. Eisele et al. / Solar Energy Materials & Solar Cells 75 (2003) 17–26”, [S.d.]

O predomínio das espécies Zn–OH na amostra de 100 °C é altamente consistente com a perda de massa observada na análise TGA, atribuída à desidroxilação da fase residual Zn(OH)₂. Essa alta concentração de hidroxilas superficiais desempenha um papel crucial na melhoria da reatividade fotocatalítica, pois essas espécies atuam como sítios ativos para adsorção de poluentes e facilitam a geração de radicais hidroxila reativos, contribuindo para mecanismos de reação indiretos.(Al-Gaashani et al., 2013a; Morozov et al., 2015; “W. Eisele et al. / Solar Energy Materials & Solar Cells 75 (2003) 17–26”, [S.d.] Esses resultados confirmam que o tratamento hidrotérmico a 100 °C preserva uma mistura de fases crucial entre ZnO e Zn(OH)₂ na superfície do catalisador, proporcionando maior potencial para interações químicas em comparação com a superfície mais cristalina do ZnO-200.

Figura 15. Espectros de XPS de alta resolução das amostras ZnO 200 e ZnO 100. (a e c) Espectros de O 1s mostrando picos deconvoluídos correspondentes ao oxigênio da rede cristalina (Zn–O), grupos hidroxila (Zn–OH) e água adsorvida (H₂O). (b, d) Espectros de Zn 2p.



Fonte: Autor. 2025

2.3.2 Desempenho fotocatalítico das amostras de ZnO

A atividade fotocatalítica das amostras de ZnO sintetizadas sob diferentes condições térmicas foi avaliada por meio da degradação de quatro poluentes orgânicos: dois corantes (MB e RhB) e dois fármacos (AML e CIP). AML e CIP foram selecionados como poluentes farmacêuticos representativos devido à sua alta relevância ambiental e persistência química em sistemas aquáticos. A ciprofloxacina está entre os antibióticos mais frequentemente detectados em efluentes de águas residuais e águas superficiais, principalmente devido ao seu uso extensivo e à complexidade estrutural, o que resulta em degradação lenta e formação de produtos de transformação estáveis. (Bazzanella et al., 2023; Kümmerer, 2009; Michael et al., 2013) A amilorida, um contaminante farmacêutico emergente, apresenta biodegradabilidade

limitada devido à sua estrutura heterocíclica e aos múltiplos grupos funcionais ionizáveis (Carvalho et al., 2019) A inclusão desses compostos permite a avaliação do desempenho fotocatalítico em relação a fármacos com estruturas moleculares, estados de carga e vias de degradação distintos, proporcionando uma avaliação mais realista em comparação com modelos convencionais baseados em corantes.

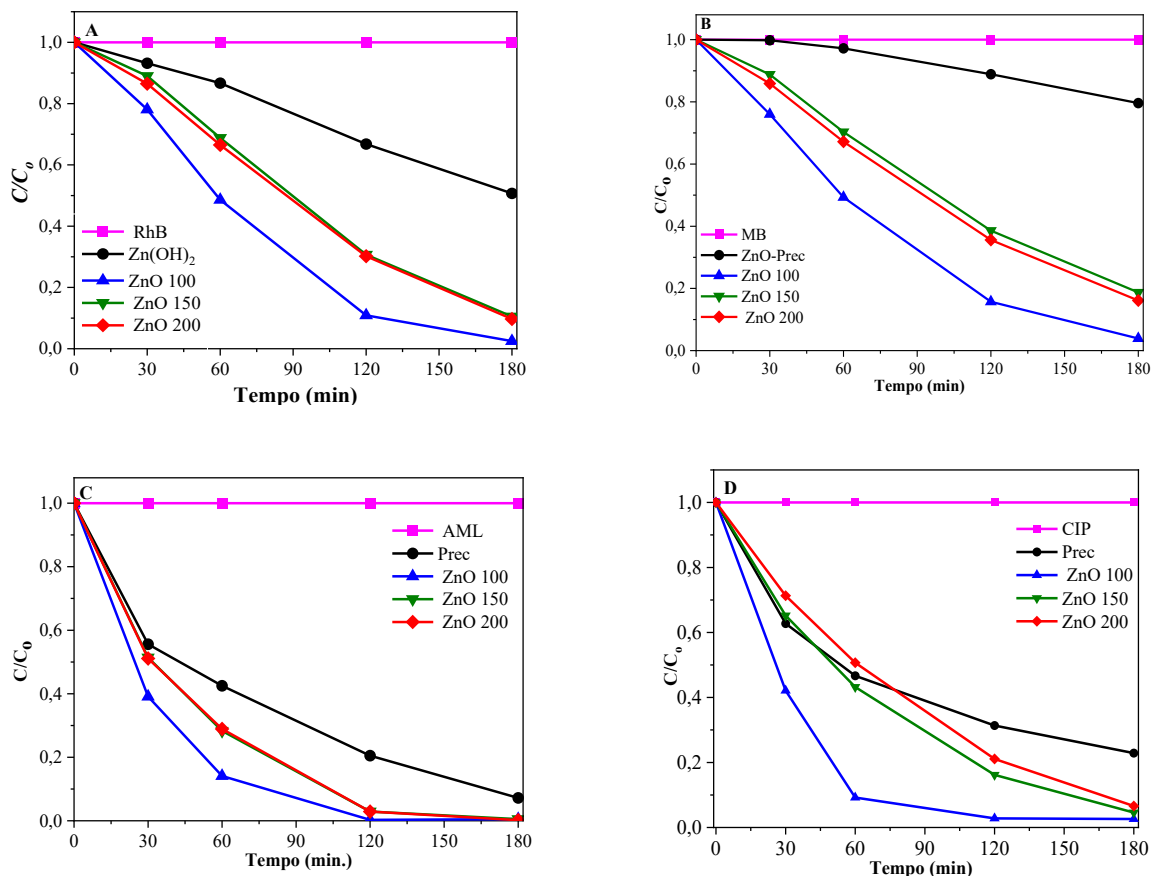
Todas as amostras demonstraram capacidade de promover a fotodegradação dos poluentes investigados, embora com eficiências distintas. A versatilidade desses materiais em degradar diferentes compostos foi avaliada por experimentos fotocatalíticos, com a cinética de degradação correspondente ilustrada na (Figura 16). A variação na atividade foi evidenciada pela diminuição gradual da absorbância nos espectros UV-vis ao longo do período de irradiação. Observou-se que todas as amostras foram fotoativas, promovendo a degradação dos quatro poluentes orgânicos. A amostra de ZnO tratada a 100 °C apresentou a maior atividade fotocatalítica para todos os poluentes orgânicos avaliados, promovendo a remoção completa de todos eles após 120 a 180 min de irradiação UV (Figura 16). (Bueno et al., 2019; Duo et al., 2017; Faheem et al., 2022a; Khanom; Hayashi, 2021)

A tendência de menor fotoatividade observada para a amostra de Prec em todos os poluentes pode ser atribuída principalmente às suas inadequadas propriedades eletrônicas. (Egualle et al., 2023a; Faheem et al., 2022a; Lopes et al., 2015c) Em comparação com os materiais contendo a fase ZnO, os potenciais redox desfavoráveis nas bandas de valência e condução, juntamente com a reduzida área superficial específica, são fatores que limitam significativamente o potencial fotocatalítico da amostra de Zn(OH)₂. (Egualle et al., 2023a; Faheem et al., 2022a; Lopes et al., 2015c; Zulfiqar et al., 2021) Embora as amostras tratadas a 150 °C e 200 °C também apresentem baixa área superficial, a formação da fase ZnO foi crucial para a alta atividade fotocatalítica frente aos poluentes, o que pode estar relacionado à sua pureza e à combinação de propriedades eletrônicas mais favoráveis em comparação com os materiais de Zn(OH)₂, permitindo uma adsorção mais eficiente dos contaminantes em meio aquoso e uma degradação mais eficaz desses compostos.

Este resultado indica que o tratamento hidrotérmico da amostra de Zn(OH)₂ induziu uma transição de fase para ZnO, aprimorando seu desempenho fotocatalítico. Por outro lado, a presença simultânea de uma fase hidróxido e de óxidos aumentou significativamente os sítios ativos do material, conforme evidenciado pela análise TGA. A combinação dessas fases resultou em heterogeneidade morfológica e estrutural, observada nas análises de MEV e FTIR, contribuindo para a melhoria adicional da atividade fotocatalítica. (Catto et al., 2020; De Almeida et al., 2020; Lopes et al., 2015c; Wang et al., 2015) Além disso, a superior

fotoatividade do ZnO 100 pode ser favorecida por sua maior área superficial em comparação às demais amostras. Dessa forma, a melhora na atividade fotocatalítica dessa amostra pode ser atribuída à combinação de três fatores: elevada hidroxilação superficial, propriedades eletrônicas adequadas e maior área superficial específica. (Chang et al., 2024; De Almeida et al., 2020; Egualle et al., 2023; Faheem et al., 2022; Lopes et al., 2015; Wang et al., 2024) A hidroxilação superficial provavelmente contribuiu para o desempenho superior dessas amostras; alguns autores atribuíram a formação do radical $\cdot\text{OH}$ aos grupos hidroxila previamente adsorvidos na superfície da amostra. (De Almeida et al., 2020; Egualle et al., 2023a; Sun et al., 2023; Wang et al., 2015)

Figura 16- Cinética de fotodegradação sob radiação UV catalisado pelas amostras de ZnO sintetizadas de diferentes poluentes orgânicos: a) RhB, b) MB, c) AML e d) CIP.

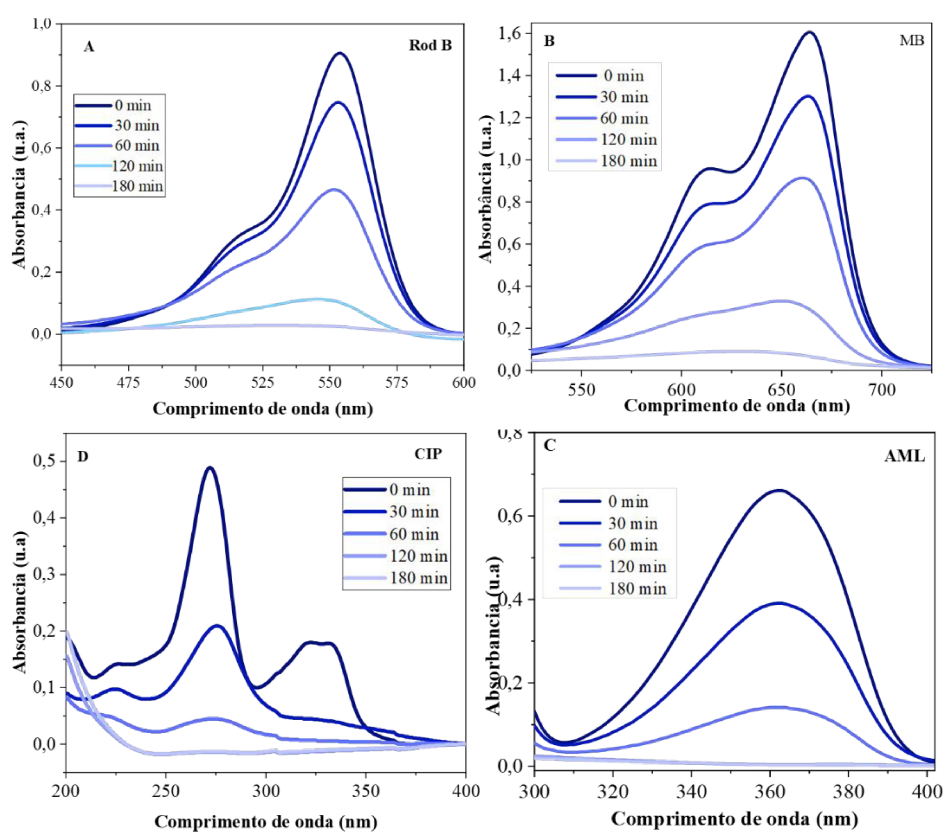


Fonte: Autor. 2025

Pode-se observar que o aumento da temperatura de síntese para 150 °C e 200 °C resultou em nanopartículas de ZnO, o que teoricamente seria benéfico para a atividade fotocatalítica. No entanto, os resultados mostram que as amostras ZnO 150 e ZnO 200 apresentam atividade

fotocatalítica ligeiramente inferior à da amostra ZnO 100. Embora uma morfologia adequada e um tamanho de cristalito apropriado geralmente favoreçam a eficiência fotocatalítica, temperaturas mais altas provavelmente levaram à remoção dos grupos hidroxila superficiais, impactando negativamente o desempenho. (De Almeida et al., 2020) Portanto, temperaturas de síntese mais elevadas podem reduzir a eficiência do material na degradação de poluentes. (Bueno et al., 2019; De Almeida et al., 2020; Giraldi et al., 2012)

Figura 17- Espectros de absorção UV-Vis do processo de fotodegradação dos poluentes orgânicos em diferentes intervalos de tempo catalisado pela amostra ZnO 100: a) RhB, b) MB, c) AML e d) CIP.



Fonte: Autor. 2025

No que se refere aos mecanismos de separação de cargas comumente discutidos para heterojunções p-n convencionais, como ZnO/BiOI, o sistema em estudo apresenta uma arquitetura interfacial fundamentalmente distinta. Nesse caso, a formação de uma camada superficial rica em hidroxilas de Zn(OH)₂ sobre o ZnO resulta na criação de uma heterointerface funcional de superfície, em vez de uma heterojunção clássica entre semicondutores. Embora o Zn(OH)₂ seja eletricamente isolante e não um semicondutor típico, sua ampla banda proibida

efetiva e a elevada densidade de estados de superfície induzem uma curvatura local das bandas e um gradiente de potencial na interface ZnO/Zn(OH)₂. (Diebold, 2003; Henderson, 2011)

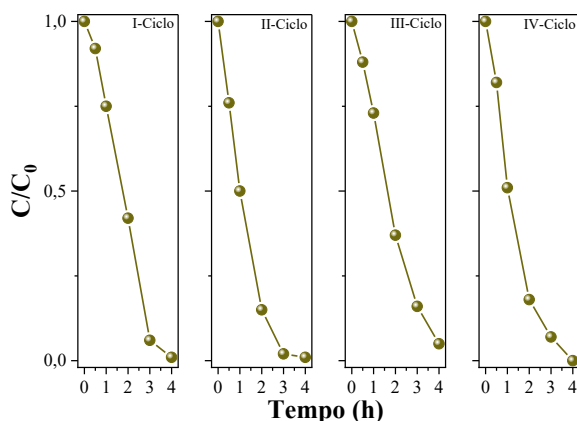
Essa descontinuidade energética interfacial promove a separação espacial de cargas ao aprisionar preferencialmente as lacunas foto geradas nos grupos hidroxila da superfície, que atuam como sítios altamente reativos de aceitação de lacunas e oxidação, enquanto modulam o acúmulo de elétrons no núcleo de ZnO. Como resultado, o potencial elétrico interfacial localizado suprime a recombinação elétron–lacuna ao limitar os processos de retrotransferência, estendendo assim o tempo de vida dos portadores de carga reativos. (Zhang; Yates, 2010)

Assim, o desempenho fotocatalítico aprimorado em relação ao ZnO puro é atribuído à combinação sinérgica entre a modulação do potencial interfacial e o aprisionamento de lacunas na superfície, em boa concordância com as tendências observadas nos experimentos de sequestro de espécies reativas. (Bär et al., 2005; Egualle et al., 2023b; Erdogan et al., 2024; Faheem et al., 2022b)

Observa-se que o aumento da temperatura de síntese para 150 °C e 200 °C resultou na formação de nanopartículas de ZnO livres de impurezas, o que teoricamente deveria ser benéfico para a atividade fotocatalítica. No entanto, os resultados indicam que as amostras ZnO 150 e ZnO 200 apresentaram atividade fotocatalítica ligeiramente inferior à da amostra ZnO 100. Embora uma morfologia adequada e um tamanho de cristalito apropriado geralmente favoreçam a eficiência fotocatalítica, temperaturas mais elevadas provavelmente levaram à remoção de grupos hidroxila da superfície, impactando negativamente o desempenho. (De Almeida et al., 2020)

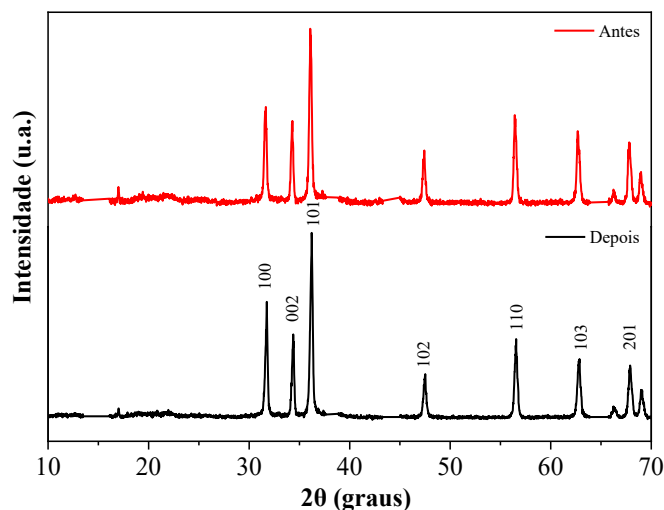
Dessa forma, temperaturas de síntese mais elevadas podem reduzir a eficiência do material na degradação de poluentes. (Bueno et al., 2019; De Almeida et al., 2020; Giraldo et al., 2012) Além disso, observou-se uma redução da área superficial específica ($< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para as amostras ZnO 150 e ZnO 200, o que contribuiu para a diminuição da eficiência fotocatalítica desses semicondutores. (Bueno et al., 2019; Giraldo et al., 2012; Lopes et al., 2015b) O fotocatalisador ZnO foi submetido a quatro ciclos consecutivos de degradação utilizando Rhodamina B (Figura 18). Os testes de estabilidade foram realizados ao longo de quatro experimentos consecutivos, cada um com duração de 4 horas de operação fotocatalítica, durante os quais o material manteve alta eficiência, sem perda significativa de desempenho, demonstrando assim sua durabilidade nos ciclos avaliados. Além disso, as análises de DRX realizadas antes e após os testes de estabilidade (Figura 19) mostraram que a estrutura cristalina permaneceu essencialmente inalterada, confirmando que o material não sofreu degradação estrutural durante o processo.

Figura 18. Estabilidade e reutilização do catalisador ZnO-100 avaliadas ao longo de quatro ciclos consecutivos de degradação de RhB, cada ciclo com duração de 4 h. Os resultados demonstram a manutenção da atividade catalítica do ZnO-100 após usos repetidos, indicando boa estabilidade operacional sob as condições de reação aplicadas.



Fonte: Autor. 2025

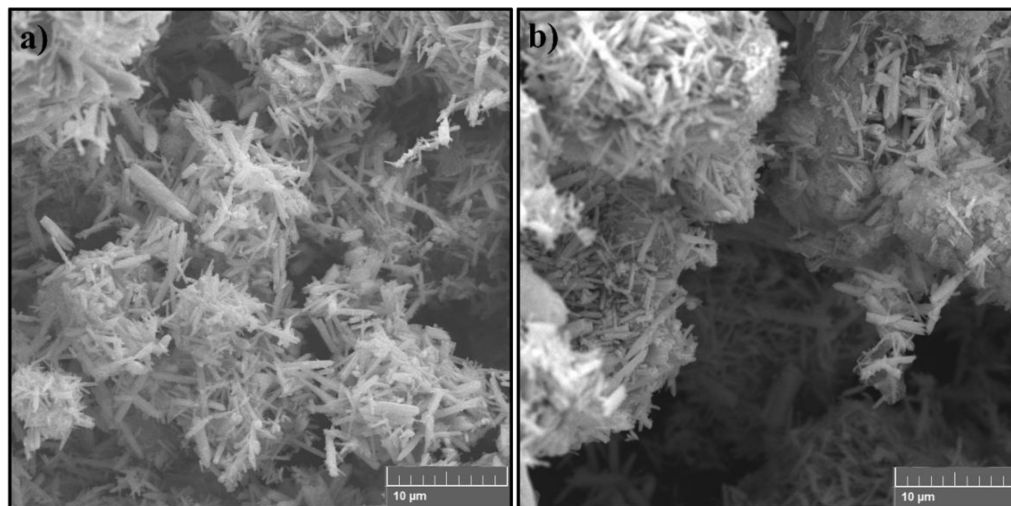
Figura 19. Padrões de DRX da amostra de ZnO-100 antes (a) e após a reação(b). Para este experimento, utilizou-se um porta-amostras de alumínio devido à pequena quantidade de pó disponível e ao reduzido volume de amostra necessário para a medição; assim, os picos de difração do Al foram removidos dos difratogramas para evitar interferências na análise.



Fonte: Autor. 2025

Observações consistentes também foram obtidas a partir das análises morfológicas, cujos resultados indicam preservação da morfologia inicial, reforçando ainda mais a estabilidade do fotocatalisador (Figura 20). Ademais, o desempenho fotocatalítico consistente ao longo dos ciclos repetidos indica que o ZnO apresenta alta estabilidade e durabilidade, evidenciando seu potencial para aplicações em processos fotocatalíticos de longo prazo.

Figura 20. Morfologia do ZnO antes (a) e após a reação (b): o material manteve-se estável, sem alterações significativas, indicando que, mesmo após quatro ciclos de reação, o ZnO preservou sua integridade morfológica.



Fonte: Autor. 2025

Análises de demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas após cada ciclo de degradação (ciclos 1 a 4) para estimar a quantidade de matéria orgânica residual em solução (Tabela 4). As concentrações iniciais dos poluentes eram de 5 ppm para a RhB, correspondendo a valores de DQO de 1080 mg L^{-1} . Após a conclusão de cada ciclo de degradação, os valores de DQO diminuíram de 1080 mg L^{-1} para uma faixa entre 133 mg L^{-1} e 27 mg L^{-1} , correspondendo a uma redução total de aproximadamente 97,5%. De modo geral, os resultados de DQO demonstram a elevada eficiência do catalisador proposto, ZnO 100, alcançando mineralização substancial de ambos os poluentes em relação à carga orgânica inicial.

Tabela 4. Valores de DQO medidos após cada ciclo de degradação para RhB.

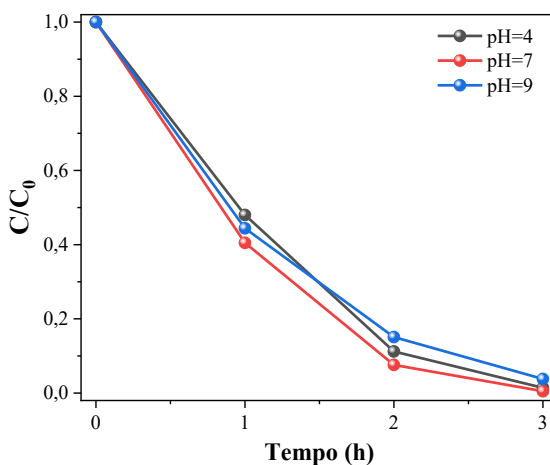
Poluente	DQO em cada ciclo (mg L^{-1})			
	1º	2º	3º	4º
RhB	133	87	87	27

Fonte: Autor. 2025

A influência do pH no tratamento de águas residuais é uma etapa crucial para demonstrar a robustez catalítica das amostras de ZnO e sua aplicabilidade prática em condições representativas de sistemas reais de águas residuais. Portanto, a degradação fotocatalítica da

RhB foi avaliada em diferentes condições de pH (4, 7 e 9), abrangendo a faixa típica de águas residuais reais (Figura 21). A amostra ZnO-100 apresentou eficiência de degradação praticamente idêntica em todos os pH avaliados. Isso sugere que, para o fotocatalisador utilizado, a interação entre a superfície do material e as moléculas de RhB é relativamente independente do pH dentro da faixa estudada, indicando que a amostra ZnO-100 é robusta e eficaz sem a necessidade de pré-acidificação ou alcalinização do efluente. No entanto, embora o pH não seja um fator limitante, a presença de íons sequestrantes em matrizes complexas permanece um fator desafiador, que deve ser investigado em estudos futuros. (Lee et al., 2016)

Figura 21. Curvas de fotodegradação da Rhodamina B (RhB) em diferentes valores de pH utilizando ZnO-100 ao longo de 3 horas. Não foram observadas diferenças significativas entre os três pH estudados, indicando que o ZnO apresenta atividade fotocatalítica independente do pH. (Dao et al., 2023)



Fonte: Autor. 2025

Para investigar o mecanismo geral de degradação das amostras testadas, a detecção de radicais hidroxila foi realizada utilizando o ácido tereftálico como molécula sonda. Esse método permitiu uma avaliação mais precisa da capacidade dos materiais em gerar radicais hidroxila. (Feng et al., 2020) Os resultados (Figura 22a) mostram que todas as amostras de ZnO sintetizadas por tratamento hidrotérmico (100-200 °C) apresentaram taxas de geração de radicais $\bullet\text{OH}$ semelhantes, todas significativamente maiores do que a da amostra $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Tabela 5).

Tabela 5. Taxas de geração de radicais hidroxila medidas indiretamente pela fluorescência da sonda TPA, catalisadas pelas amostras de ZnO.

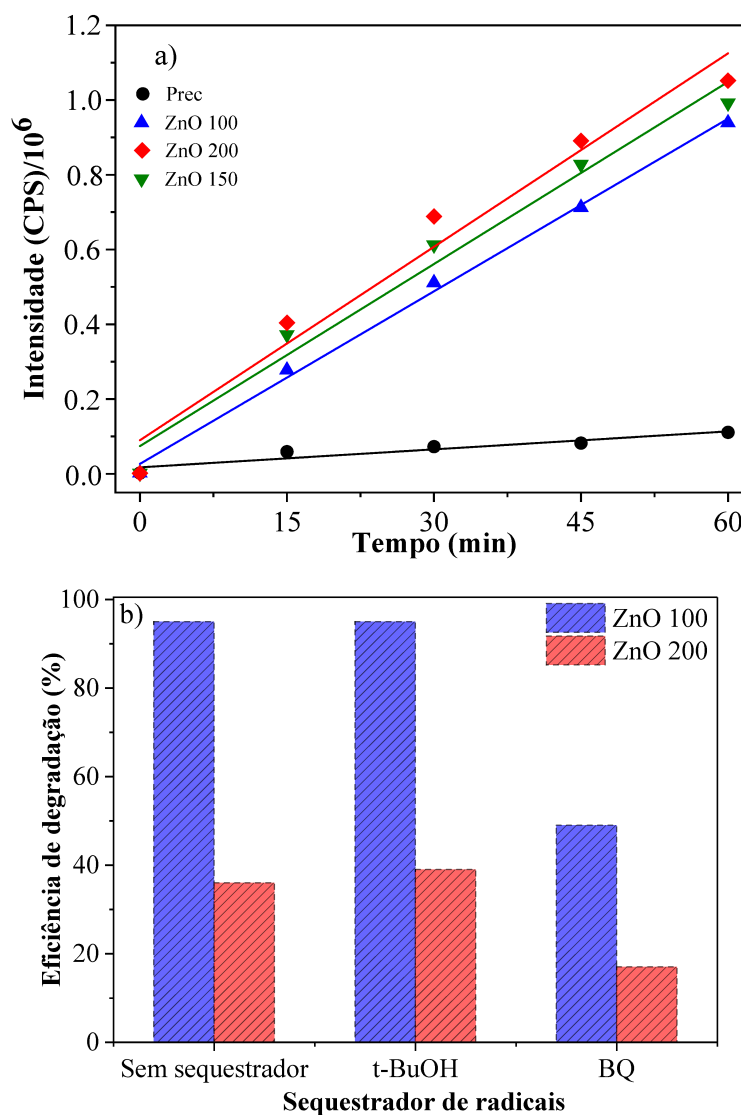
Amostra	$k_{obs} (\text{OH}\cdot) (10^3 \text{ min}^{-1})$
Prec	1,60
ZnO 100	15,39
ZnO 150	16,24
ZnO 200	17,25
Controle	0,02

Fonte: Autor. 2025

Isso sugere que a formação de radicais hidroxila desempenha um papel relevante na atividade fotocatalítica observada. No entanto, como a amostra ZnO 100 apresentou desempenho superior na degradação de todos os poluentes testados, apesar de gerar níveis de $\cdot\text{OH}$ semelhantes às demais amostras de ZnO, é provável que espécies reativas adicionais, como radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), também contribuam significativamente para o mecanismo de degradação. (Feng et al., 2020) Portanto, a eficiência fotocatalítica não seguiu a mesma tendência, e a amostra ZnO 100 superou as demais, provavelmente devido à combinação otimizada de suas propriedades estruturais, como a maior área superficial, que favorece a adsorção e a separação eficiente de cargas. Para elucidar o mecanismo fotocatalítico e identificar as principais espécies reativas envolvidas na degradação de RhB sobre as amostras ZnO-100 e ZnO-200, foram realizados experimentos de sequestro de radicais. O álcool tert-butil (t-BuOH) e a benzoquinona (BQ) foram introduzidos como sequestradores específicos para radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), respectivamente. (Cheng et al., 2022)

A Figura 22b apresenta a eficiência de degradação comparativa após 240 min de irradiação na presença desses sequestradores. Os resultados indicam que a adição de BQ suprimiu significativamente a atividade fotocatalítica de ambas as amostras de ZnO, causando uma redução aproximada de 50% na eficiência de degradação em relação ao teste controle. Por outro lado, a presença de t-BuOH apresentou efeito inibitório negligível sobre o processo de degradação para ambas as amostras.

Figura 22. a) Taxas de formação de radicais hidroxila medidas indiretamente pela fluorescência da sonda TPA, catalisadas pelas amostras de ZnO. b) Efeito dos sequestradores de radicais (t-BuOH e BQ) na eficiência da degradação fotocatalítica da Rhodamina B pelo ZnO-100 após 240 min de irradiação.



Fonte: Autor. 2025

Os comportamentos distintos observados nos experimentos de sequestro confirmam que os radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) desempenham um papel central no mecanismo de degradação para ambas as amostras ZnO-100 e ZnO-200. O impacto limitado do t-BuOH sugere que os radicais hidroxila em fase bulk não são as espécies oxidantes predominantes neste sistema. Além disso, o fato de a inibição pelo BQ ter sido incompleta (atingindo apenas ~50%) indica a contribuição substancial de outra espécie ativa. Essa contribuição é atribuída à oxidação direta mediada por lacunas fotogeradas na banda de valência, atuando sobre as moléculas de corante adsorvidas uma via que não é prontamente inibida pelos sequestradores utilizados em solução bulk.

Portanto, pode-se concluir que os elétrons foto-gerados na banda de condução reagem com o oxigênio adsorvido, produzindo os radicais $\bullet\text{O}_2^-$ altamente ativos. Simultaneamente, as lacunas foto-geradas na banda de valência oxidam diretamente as moléculas de RhB adsorvidas na superfície do catalisador. Assim, a ação sinérgica dos radicais $\bullet\text{O}_2^-$ e da oxidação direta pelas lacunas (h^+) é responsável pela mineralização eficiente da RhB pelos catalisadores ZnO-100 e ZnO-200.

2.4 Conclusões parciais

As nanopartículas de ZnO foram sintetizadas com sucesso sob diferentes condições hidrotérmicas, resultando em uma estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita. As amostras de ZnO apresentaram atividade fotocatalítica na degradação de diferentes tipos de poluentes orgânicos (corantes e fármacos), demonstrando a versatilidade dos fotocatalisadores de ZnO. A amostra tratada a 100 °C destacou-se como a mais eficaz na degradação de poluentes, principalmente devido à sua maior área superficial específica e à morfologia em forma de bastão. Além disso, essa amostra apresentou uma interface entre $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e ZnO, que pode aumentar o tempo de vida dos portadores de carga. A amostra ZnO-100 exibiu alta estabilidade ao longo de quatro ciclos de reutilização. Por meio de análises de fluorescência e experimentos com sequestradores de radicais, foi confirmado que todas as amostras obtidas possuíam capacidade de geração de espécies reativas. Essas análises demonstraram que o radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) é a principal espécie responsável pela degradação dos poluentes orgânicos.

Além disso, a predominância de um mecanismo de reação indireta ajuda a explicar a elevada eficiência da amostra ZnO-100, que permaneceu essencialmente inalterada na faixa de pH avaliada, evidenciando sua robustez sob diferentes condições de reação. Dessa forma, o método de síntese proposto mostrou-se eficiente na obtenção de nanobastões de ZnO, permitindo controle preciso das propriedades físico-químicas por meio da variação dos parâmetros de síntese.

CAPÍTULO 3: Como a monoetanolamina afeta a área superficial e as propriedades eletrônicas do ZnO, e qual o impacto na eficiência da redução eletroquímica de CO₂ em CO?

O conteúdo deste capítulo foi publicado na forma de artigo intitulado “Modificação de eletrodos de difusão gasosa de ZnO para aprimoramento da redução eletroquímica de CO₂: otimização das condições operacionais e investigação do mecanismo”, de autoria de Gonçalves J. Marrenjo, Lucia H. Mascaro, Gelson T. S. T. da Silva e Osmando F. Lopes, publicado na revista *Materials Advances*. Referência: DOI: 10.1039/d4ma00750f

Materials
Advances



PAPER

View Article Online
View Journal

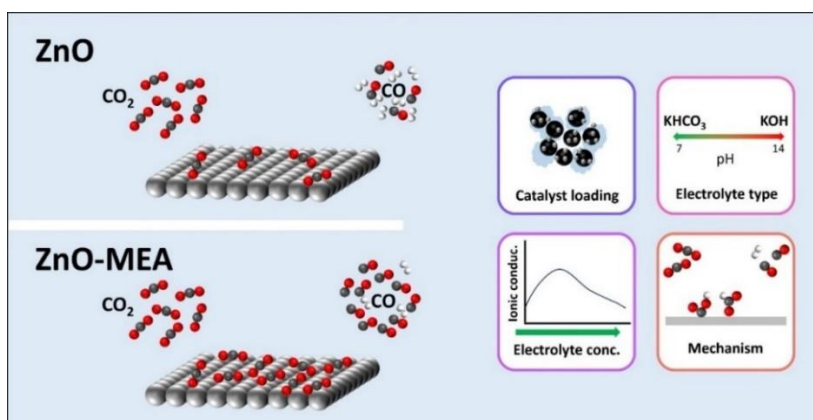


Cite this: DOI: 10.1039/d4ma00750f

Modification of ZnO gas-diffusion-electrodes for enhanced electrochemical CO₂ reduction: optimization of operational conditions and mechanism investigation†

Gonçalves J. Marrenjo,^{ab} Gelson T. S. T. da Silva,^b Rodrigo A. A. Muñoz,^b Lucia H. Mascaro,^c and Osmando F. Lopes^{d,*}

10/25/2024 10:23:11 AM
tribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.



RESUMO

O desenvolvimento de novos catalisadores baseados em materiais abundantes na Terra, com alta atividade, estabilidade e seletividade para a redução eletroquímica de CO₂, é de grande importância para a conversão de gases de efeito estufa em combustíveis e matérias-primas valiosas. Neste trabalho, desenvolvemos um catalisador de ZnO funcionalizado com grupos amina, apresentando desempenho aprimorado na redução de CO₂ a CO. Observou-se que eletrodos preparados com ZnO modificado com grupos amina, combinados com 25% de negro de fumo como suporte, exibem o maior desempenho na conversão eletroquímica de CO₂ em CO. Em condições otimizadas, foi alcançada uma densidade de corrente de 130 mA cm⁻², com eficiência faradaica superior a 80% a 1,2 V vs. RHE. Os resultados de XPS e FTIR confirmaram a presença de nitrogênio, relacionado aos grupos amina, nas amostras de ZnO modificadas. Os resultados de EIS indicaram que a presença dos grupos amina reduziu a resistência à transferência de carga. Investigamos o mecanismo de redução de CO₂ por meio de espectroscopia FTIR in situ; em potenciais mais negativos que 0,8 V vs. RHE, observou-se o consumo de CO₂ em 2343 cm⁻¹ e a formação do intermediário CO₂ em 1668 cm⁻¹. Além disso, foi confirmada a adsorção de CO₂ na superfície do catalisador pela detecção de CO₂ bidentado em 1378 cm⁻¹. O catalisador de ZnO funcionalizado com grupos amina mostrou-se estável durante 100 h em uma célula do tipo membrane electrode assembly (MEA) a 50 mA cm⁻², com eficiência faradaica superior a 70% e potencial de célula completa de 2,7 V. O catalisador apresentou desempenho notável na redução de CO₂, e a estratégia de modificação utilizada mostra-se promissora para aplicação em diferentes catalisadores.

Palavras-chave: Eletrocatalise heterogênea, Conversão de carbono, Desempenho catalítico

3.1 Introdução

O uso de combustíveis fósseis no mundo tem aumentado devido ao rápido crescimento da economia global. No entanto, a queima desses combustíveis resulta na emissão de dióxido de carbono (CO_2), um dos principais gases de efeito estufa responsáveis pelo aquecimento global e pelas mudanças climáticas. Diversas estratégias têm sido desenvolvidas para mitigar as emissões de CO_2 . (Overa et al., 2022; Wang et al., 2023) Entre as estratégias, a redução eletroquímica de CO_2 (ECR) em combustíveis e insumos de alto valor se destaca, pois pode reduzir essas emissões ao mesmo tempo em que gera produtos de alto valor agregado. (Dos Reis et al., 2023; Luo et al., 2019) No entanto, o sobrepotencial para a redução eletroquímica de CO_2 é muito elevado, e a seletividade é baixa devido à alta estabilidade das moléculas de CO_2 e à competição com a reação de evolução de hidrogênio. (Ji et al., 2020)

A ECR para CO apresenta seletividade e eficiência energética relativamente elevadas, uma vez que requer apenas 2 prótons e 2 elétrons. Por esse motivo, é considerada um processo mais simples em comparação com a redução do CO_2 a metano (CH_4), etileno (C_2H_4) e outros produtos, que demandam 8, 12 ou mais prótons e elétrons, respectivamente. (Mou et al., 2019; Pătru et al., 2019) Diversos eletrocatalisadores à base de metais nobres (como Au, Ag e Pd) são conhecidos por apresentarem alta seletividade na formação de CO. (Kang et al., 2022b; Kuhl et al., 2014; Liu et al., 2019; Ma et al., 2022) No entanto, é amplamente reconhecido que esses metais são caros e escassos. Portanto, torna-se de grande importância o desenvolvimento de estudos baseados em materiais abundantes na crosta terrestre e de baixo custo. (Chu et al., 2019b; Gao et al., 2022)

Vários tipos de catalisadores alternativos têm sido estudados para a ECR, tais como nanoestruturas/metaloides metálicos, (Luo et al., 2019; Rosen et al., 2015) óxidos metálicos, (Chu et al., 2019; Li; Li; Lu, 2019; Luo et al., 2020; Puppini et al., 2021) lâminas metálicas (Lopes; Varela, 2018) e catalisadores de átomo único. (Stamatelos et al., 2022; Zheng et al., 2019) Recentemente, eletrodos à base de zinco têm recebido grande atenção devido ao seu excelente desempenho na conversão eletroquímica de CO_2 em CO. O óxido de zinco (ZnO) é uma escolha atraente porque é econômico e apresenta seletividade e estabilidade relativamente altas. (Kang et al., 2022b; Luo et al., 2020b) Além disso, catalisadores nanoestruturados originados da oxidação superficial seguida de redução apresentam atividade muito maior, melhor seletividade e estabilidade a longo prazo na conversão de CO_2 . (Jiang et al., 2016)

Alguns trabalhos propuseram que os sítios ativos para a redução eletroquímica de CO_2 (ECR) em óxidos metálicos são decorrentes da reconstrução de sua superfície, formada pela superfície do óxido metálico reduzido sob potenciais de operação altamente negativos, (Li;

Ciston; Kanan, 2014; Lum; Ager, 2018)(Li; Ciston; Kanan, 2014; Lum; Ager, 2018)(Li; Ciston; Kanan, 2014; Lum; Ager, 2018) o que pode superar o problema relacionado à baixa condutividade dos óxidos metálicos. Jeon et al. demonstraram, por meio de espectroscopia fina de absorção de raios X (XAFS), que as espécies catiônicas de Zn são reduzidas à medida que a reação de redução de CO₂ prossegue. (Jeon et al., 2019; Mistry et al., 2016) Por outro lado, alguns trabalhos destacaram que um certo número de espécies oxidadas residuais pode ser estabilizado na região superficial, apesar do potencial catódico aplicado e, conseqüentemente, as espécies oxidadas próximas à superfície podem facilitar a conversão de CO₂.(Nguyen et al., 2017; Zou; Wang, 2021)

Em seguida, para melhorar a eficiência do catalisador de ZnO, os pesquisadores exploraram diferentes estratégias, como o controle da morfologia do material, do estado de oxidação e da dopagem. (Li et al., 2018; Lu et al., 2018) Além disso, a maioria dos trabalhos que utilizam eletrocatalisadores à base de Zn para a ECR foi avaliada utilizando uma célula H clássica, na qual as densidades de corrente são limitadas a valores abaixo de 50 mA cm⁻², devido à baixa solubilidade do CO₂ em sistemas aquosos. (Li et al., 2018; Zheng et al., 2019) Por exemplo, o efeito do tamanho das partículas de Zn e do seu estado de oxidação na redução de CO₂ foi avaliado em uma célula H. (Jeon et al., 2019) Observou-se que nanopartículas com tamanho entre 3 e 5 nm apresentaram seletividade para CO em torno de 70%; entretanto, a densidade de corrente foi inferior a 20 mA cm⁻².(Jeon et al., 2018) Li et al. observaram que nanofios de Zn com ponta afiada aumentaram a seletividade para CO (cerca de 90%); entretanto, a densidade de corrente também foi baixa (<40 mA cm⁻²). (Li et al., 2018) Resultados semelhantes foram relatados por outros trabalhos. (Lu et al., 2018; Nguyen et al., 2017; Rosen et al., 2015)

Nesse sentido, eletrodos de difusão gasosa em um sistema de célula eletroquímica de fluxo têm sido utilizados para fornecer CO₂ suficiente à camada catalítica, permitindo manter densidades de corrente mais elevadas. É bem conhecido que compostos amina, como a monoetanolamina, podem aumentar a adsorção de CO₂ na superfície do catalisador. (Lee et al., 2021; Liao et al., 2014, 2015) Esses exemplos destacam a interação eficaz dos grupos amina na captura de CO₂ na superfície do eletrocatalisador via quimiossorção, aumentando a eficiência da redução de CO₂ para CO. No entanto, até o momento, não foram encontrados estudos que explorem especificamente o uso da monoetanolamina para modificar ZnO para sua aplicação na redução eletroquímica de CO₂ (ECR), especialmente em uma célula de fluxo utilizando um eletrodo de difusão gasosa. Portanto, é necessária uma investigação mais aprofundada para avaliar o potencial funcionalizado de ZnO-amina em uma célula eletroquímica de fluxo para a

conversão de CO₂ em CO. Aqui, relatamos um estudo focado no efeito do tratamento hidrotérmico do ZnO puro associado à sua modificação superficial com monoetanolamina na ECR. O desempenho eletrocatalítico do ZnO modificado foi avaliado em uma célula de fluxo, com o objetivo de alcançar densidades de corrente catódica de 130 mA cm⁻² e alta seletividade para a formação de CO. As condições operacionais foram exploradas sistematicamente, e o mecanismo da ECR foi investigado por meio de FTIR in situ. Os resultados deste estudo têm o potencial de avançar o desenvolvimento de catalisadores eficientes para a conversão de CO₂, contribuindo assim para o progresso das tecnologias de conversão de energia sustentável.

3.2 Experimental

3.2.1 Síntese de nanopartículas de ZnO

As nanopartículas foram obtidas conforme o procedimento descrito no item 2.2 deste trabalho. No presente estudo, a amostra tratada a 200 °C não foi considerada, uma vez que não apresentou diferenças significativas em seu desempenho fotocatalítico em relação à amostra tratada a 150 °C. Dessa forma, foram selecionadas para as análises subsequentes apenas as amostras tratadas a 100 °C e 150 °C. Entre elas, a amostra tratada a 100 °C destacou-se por apresentar o melhor desempenho fotocatalítico, conforme discutido anteriormente, sendo escolhida para a modificação com grupos amina. Para esse propósito, utilizou-se a monoetanolamina (Met), visando avaliar seus efeitos sobre a morfologia e os grupos superficiais do ZnO. O mesmo procedimento de síntese foi repetido com a adição de 31 uL ou 100 mL de monoetanolamina, seguido de tratamento térmico a 100 °C. As amostras resultantes foram denominadas ZnO/Met-31 uL e ZnO/Met-100 uL.

3.2.2 Caracterização dos materiais

Os padrões de DRX foram coletados à temperatura ambiente usando um difratômetro Shimadzu Lab-X XRD 6000, equipado com radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA, na faixa de 2θ de 10° a 70°, com uma taxa de varredura de 0,021° min⁻¹ durante 1 h por amostra. A partir dessa rotina, informações sobre o tamanho cristalino foram obtidas e calculadas usando a equação de Scherrer (Eq. 1).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Eq. 1}).$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, λ (1,54 Å) é o comprimento de onda da radiação, β é a largura total à meia altura (FWHM) em radianos, k é o fator de forma (0,9) e θ é o ângulo de espalhamento/difração ou Ângulo de Bragg.

Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). As especificações referentes às medidas realizadas pelas técnicas FTIR, TGA e SEM são as mesmas descritas no Capítulo 2.

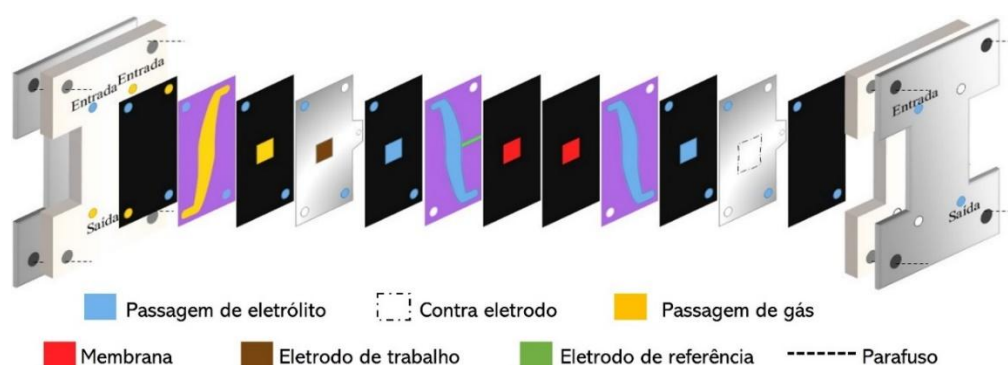
3.2.3 Preparação dos eletrodos de difusão gasosa

Os eletrodos de difusão gasosa (GDEs) foram preparados por *spray coating* em um substrato de papel carbono (GDL-Sigracet, 39B) usando um aerógrafo (Vonder). A tinta foi composta por 7,5 mg das amostras de ZnO, 7,5 mg de negro de fumo (carbono amorfo, CAS #1333-86-4), 17 uL de ionômero (Sustainion XA-95% em etanol, Dioxide Materials Inc.), 1 mL de água deionizada e 1 mL de isopropanol (Vetec 99,5%). A mistura foi colocada em um béquer de 10 mL dentro de um banho de água fria e, em seguida, submetida a 30 minutos de sonicação utilizando um sonificador de sonda ultrassônica (Sonics & Materials INC, VCX130) com potência de 130 W (Figura 23a). Posteriormente, a solução homogenizada foi depositada de forma uniforme em uma área de 16 cm² do papel carbono usando o aerógrafo, e então seca em forno a 80 °C por 24 h (Figura 23b). Os eletrodos preparados apresentaram uma carga de 0,21 mg cm⁻². Por fim, um pedaço de 1 cm² do eletrodo foi recortado e utilizado como eletrodo de trabalho para a redução eletroquímica de CO₂.

3.2.4 Redução eletroquímica de CO₂

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT204, Metrohm). Os experimentos de ECR foram conduzidos em uma célula de fluxo comercial (Micro Flow Cell, Electrocell) com três compartimentos (Figura 23). Os eletrodos à base de ZnO foram utilizados como eletrodos de trabalho, espuma de níquel (1 mm de espessura) como contra eletrodo, Ag/AgCl livre de vazamento (3 mol L⁻¹) como eletrodo de referência, e uma membrana de troca aniônica (FAB-PK-130, Fumasep) para separar o cátodo e o ânodo. Inicialmente, foi utilizada uma solução de 0,5 mol L⁻¹ KOH (pH = 13,8) como eletrólito, circulando pela célula por meio de uma bomba peristáltica a uma vazão de 6 mL min⁻¹. Subsequentemente, a concentração de KOH foi estudada em 0,1, 0,5 e 1,0 mol L⁻¹. Por outro lado, o efeito de dois eletrólitos, KOH e KHCO₃, ambos a 1,0 mol L⁻¹, foi investigado para comparar qual deles proporciona melhor eficiência no processo eletroquímico. CO₂ (99,99%) foi purgado pelo lado posterior e através do cátodo com uma vazão de 30 mL min⁻¹, monitorada por rotâmetro (Aalborg, Orangeburg).

Figura 23. Esquema representativo da célula eletroquímica em fluxo comercial (Micro Flow Cell, Electrocell) utilizada nos experimentos de redução eletroquímica de CO₂. A célula é composta por três compartimentos distintos: ânodo, cátodo e compartimento de circulação do CO₂. O compartimento catódico abriga o eletrodo de trabalho (catalisador), depositado sobre o papel carbono (GDE), e o eletrodo de referência (Ag/AgCl). Os compartimentos catódico e anódico são separados por uma membrana de troca iônica (Fumasep FAB-PK-130). O compartimento anódico contém o contraeletrodo (espuma de níquel), responsável pela reação de oxidação da água. KOH foi usado como eletrólito e foi circulado na célula durante o experimento. O CO₂ foi alimentado na célula por trás do eletrodo de difusão gasosa.



Fonte: Cristina; Almeida. 2024

O desempenho eletroquímico foi avaliado a partir da curva de polarização do material na janela de potencial de 0,4 a 1,2 V em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio (RHE). A eletrólise foi realizada em diferentes potenciais aplicados (-0,8, -1,0 e -1,2 V vs. RHE), com o produto gasoso da reação sendo analisado a cada 20 minutos. Os potenciais foram convertidos para RHE utilizando a seguinte equação (Eq. 2).

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.197 \text{ V} + 0.0592 \text{ pH} \quad \text{Eq. 2.}$$

Os produtos gasosos que saíam da célula foram transportados pelo fluxo contínuo de CO₂ para uma bolsa de amostragem de gás, onde alíquotas foram coletadas com uma seringa e injetadas em um cromatógrafo gasoso equipado com detector de condutividade térmica (GC-TCD, PerkinElmer Clarus 580) para quantificação de CO e H₂. O GC-TCD está equipado com duas colunas (Porapak N de 2 mm e peneira molecular) e um detector de condutividade térmica. As medições foram realizadas a 120 °C no injetor e 150 °C no detector, com um ramp térmico de 35–120 °C. Ar foi utilizado como gás transportador a 30 mL min⁻¹. Curvas de calibração

para H₂ e CO foram determinadas separadamente por injeção de quantidades conhecidas de uma mistura padrão de gases. As eficiências faradaicas de CO (FECO) e H₂ (FEH₂) foram calculadas utilizando a equação seguinte (Eq. 3)

$$FE = \frac{(2nF \times 100\%)}{Q} \quad (\text{Eq.3})$$

O fator **2** está relacionado ao número de elétrons envolvidos na redução eletroquímica do CO₂ a CO ou H₂; **n** é o número de mols dos produtos formados; **F** é a constante de Faraday (96.485 C·mol⁻¹); e **Q** representa a carga total transferida durante o processo eletroquímico.

Os espectros ATR-IR foram adquiridos utilizando um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier 6700 Nicolet, equipado com um detector de telureto de mercúrio e cádmio (MCT) e um aparelho VeeMAX ATR (Pike Technologies) ajustado em um ângulo de reflexão de 60°. Cada espectro consistiu em 64 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹. O espectro de fundo foi obtido sob condições de potencial de circuito aberto (OCP) após 15 minutos de purga contínua de CO₂ no sistema. Um fluxo constante de CO₂ foi mantido durante todas as medidas de cronamperometria a -0,8, -1,0 e -1,2 V vs. RHE. Os espectros foram registrados no modo absorvância, em que picos positivos e negativos correspondem, respectivamente, a aumentos e diminuições do sinal. Durante os experimentos, o eletrodo de trabalho foi pressionado contra um prisma de CaF₂ para formar uma camada fina, 0,1 mol L⁻¹ de KOH foi utilizado como eletrólito suporte, e uma malha de Pt atuou como eletrodo auxiliar.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas para investigar a transferência de carga nas amostras de ZnO. Foi utilizada a mesma célula eletroquímica de fluxo e 1 mol L⁻¹ de KOH como eletrólito. Durante a montagem, o aterramento (verde) foi sempre conectado à gaiola. As medições foram realizadas em potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 1.000.000 a 0,01 Hz, com amplitude de perturbação de 5 mV e 12 pontos por década. O teste de estabilidade foi realizado em uma célula comercial do tipo Membrane Electrode Assembly (MEA) (Dioxide Materials). O ZnO/Met 31 uL foi utilizado como cátodo, espuma de Ni como ânodo, e 1 M de KOH como ânólito, circulando a 5 mL min⁻¹. Nesta configuração, o ânodo e o cátodo são montados na membrana de troca aniônica (Sustainion), e o CO₂ pode ser fornecido diretamente, sem eletrólito aquoso, a 30 mL min⁻¹. A estabilidade foi avaliada sob condições galvânicas, aplicando -50 mA cm⁻² durante 100 h, monitorando-se o potencial da célula completa e a eficiência faradaica para avaliar a estabilidade do eletrodo.

3.3 Resultados e discussão

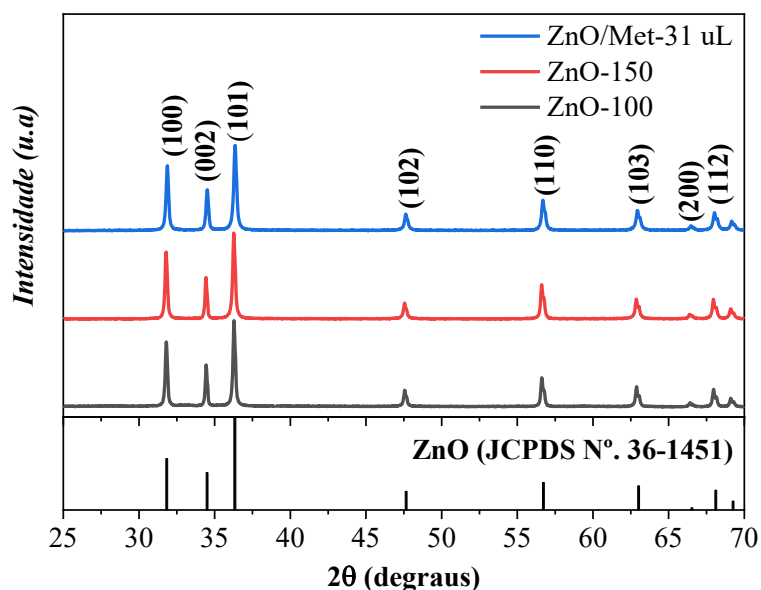
3.3.1 Caracterização dos materiais à base de ZnO

A análise por difração de raios X (DRX) foi empregada para investigar a estrutura de fase das amostras produzidas. A Figura 24 exibe os padrões de DRX das amostras de ZnO sintetizadas sob condições hidrotérmicas a 100 °C, com e sem Met (ZnO-100 e ZnO/Met-31 uL), bem como a 150 °C (ZnO-150). Todas as amostras apresentaram picos característicos atribuíveis à estrutura hexagonal wurtzita do ZnO (PDF No. 36-1451), não sendo detectadas impurezas em nenhuma das amostras. (Al-Ariki et al., 2021; Li et al., 2023; Liu et al., 2019)

Notavelmente, não foram observadas diferenças significativas nos perfis de difração de raios X. O tamanho dos cristalitos foi calculado utilizando a equação de Scherrer (

Tabela 6. Tamanho de cristalito das amostras de ZnO tratadas em diferentes temperaturas e modificadas com monoetanolamina foi estimado por meio da equação de Scherrer, considerando o alargamento dos picos observados nos difratogramas de raios X) para as amostras de ZnO, e os picos apresentaram ligeiro alargamento, sugerindo que o aumento da temperatura não teve um impacto significativo no crescimento dos cristalitos. (Dhage; Pasricha; Ravi, 2005)

Figura 24. Padrões de DRX das amostras de ZnO preparadas em diferentes temperaturas (100 °C, 150 °C) e da amostra ZnO/Met-31uL



Fonte: Autor. 2025

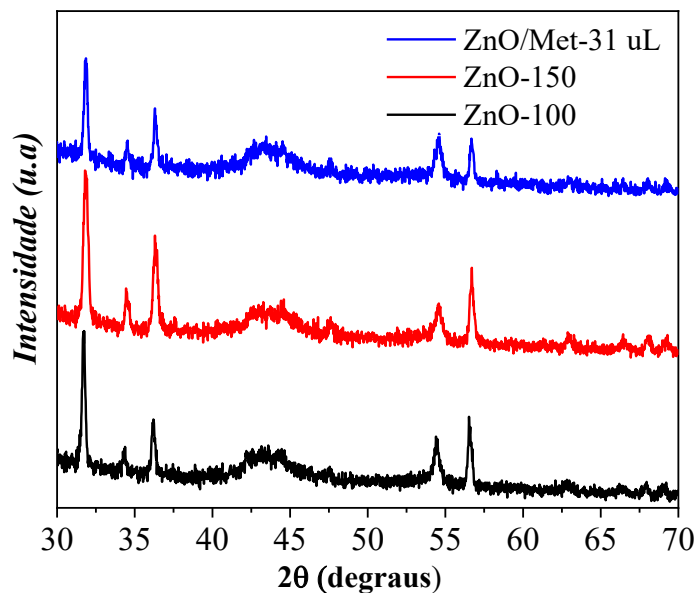
Tabela 6. Tamanho de cristalito das amostras de ZnO tratadas em diferentes temperaturas e modificadas com monoetanolamina foi estimado por meio da equação de Scherrer, considerando o alargamento dos picos observados nos difratogramas de raios X.

Amostra	Xc	Wc	D (nm)
ZnO 100	36	0.200	41,7
ZnO 150	36	0.200	41,7
ZnO/Met-31 uL	36	0.200	41,7

Fonte: Autor. 2025

As GDEs de ZnO também foram avaliadas por DRX (Figura 25), e observou-se que o método de *spray-coating* foi eficaz na deposição do pó de ZnO sobre a superfície do substrato de papel carbono, mantendo a fase cristalina.

Figura 25. Padrões de DRX dos eletrodos de ZnO preparados em diferentes temperaturas (100 e 150 °C) e modificados com monoetanolamina (ZnO/Met-31µL)

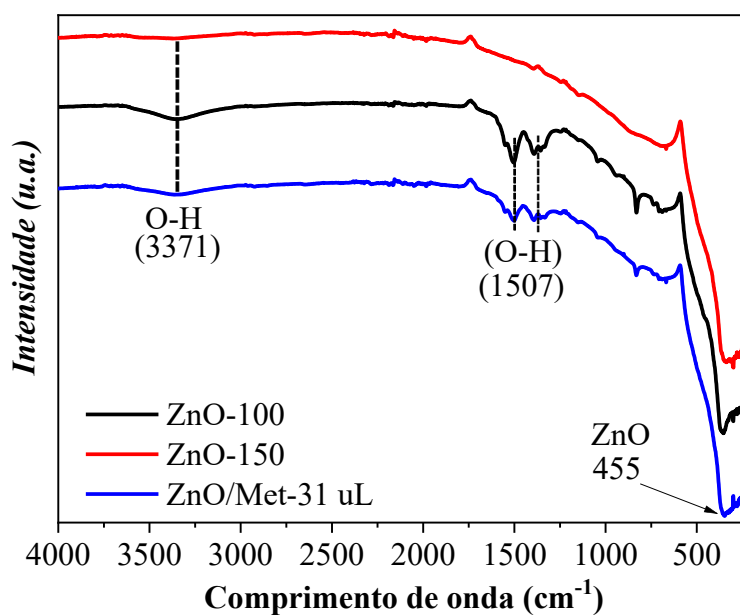


Fonte: Autor. 2025

A Figura 26 apresenta os espectros de FTIR dos pós de ZnO preparados em diferentes temperaturas (100 e 150 °C) e a 100 °C modificados com monoetanolamina. As bandas centradas em 455 cm^{-1} correspondem ao modo de alongamento Zn-O. (De Almeida et al., 2020) A banda centrada em 3371 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação O-H, pertencente aos grupos

hidroxila das moléculas de água adsorvidas na superfície do ZnO. Os picos de absorção na faixa de 1393 a 1510 cm^{-1} estão associados ao modo de deformação da ligação química O-H.(Harris et al., 2022) O aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico de 100 para 150 $^{\circ}\text{C}$ levou a uma diminuição do sinal correspondente aos grupos O-H. Isso pode estar relacionado ao efeito da temperatura, que promoveu a remoção da água adsorvida na superfície do ZnO, demonstrando que, embora não haja alterações na estrutura cristalina detectáveis por DRX, a variação de temperatura, mesmo que pequena, pode induzir distorções capazes de promover alterações na superfície.(Da Silva et al., 2017)

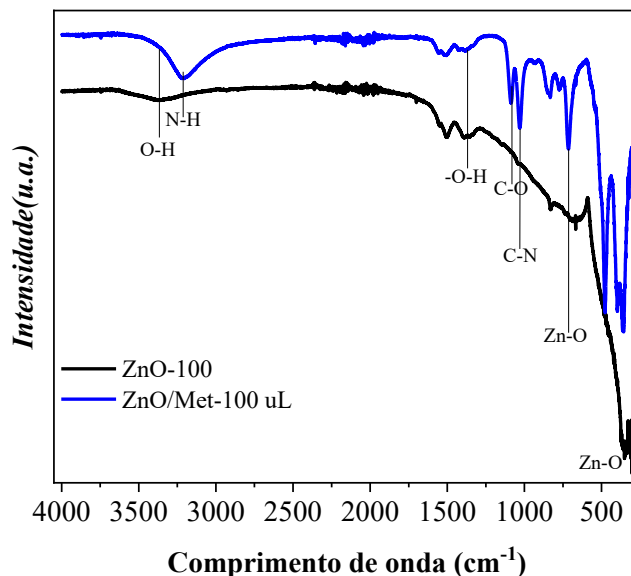
Figura 26. Espectros de FTIR das amostras de ZnO preparadas em diferentes temperaturas (100 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$) e da amostra ZnO/Met-31 uL.



Fonte: Autor. 2025

Por outro lado, nenhuma banda foi identificada nas regiões de 1400 e 1580 cm^{-1} , que normalmente estão associadas às vibrações de alongamento da ligação N-H da monoetanolamina na superfície do ZnO. Isso era esperado, já que a quantidade de monoetanolamina utilizada na síntese foi muito pequena para ser detectada pela análise de FTIR. Portanto, como prova de conceito, sintetizamos um material de ZnO modificado com 100 uL de monoetanolamina (ZnO/Met-100 uL), e esta amostra também foi analisada por FTIR (Figura 27). Pode-se observar a presença de várias bandas relacionadas à monoetanolamina na superfície do ZnO.

Figura 27. Espectros de FTIR das amostras ZnO-100 e ZnO/Met-100 μL , mostrando modificações nas vibrações moleculares após o tratamento com monoetanolamina, que indicam a interação dos grupos amina e hidroxila da Met com a superfície do ZnO.



Fonte: Autor. 2025

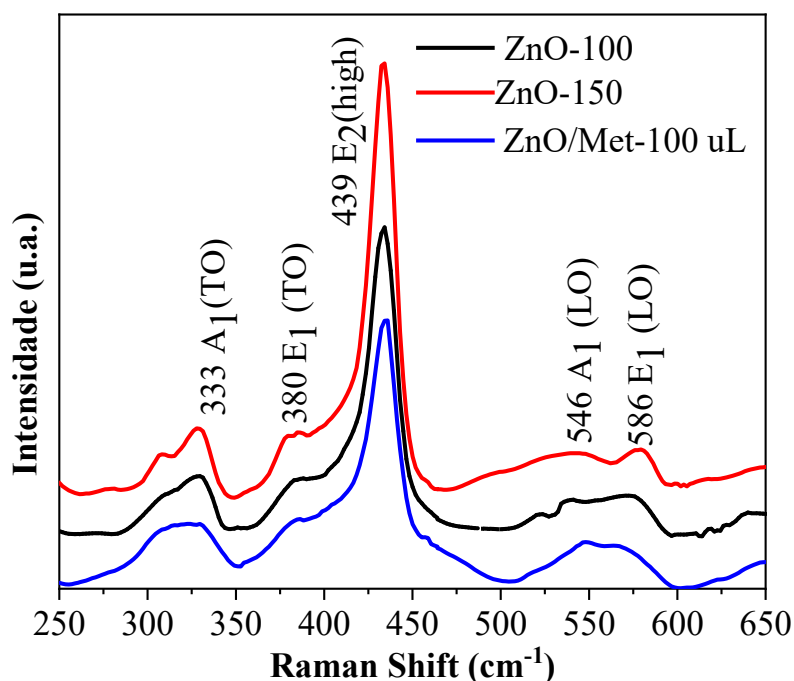
Portanto, podemos confirmar que a amostra de ZnO não foi dopada com nitrogênio e que a funcionalização com grupos amino foi realizada com sucesso. A análise termogravimétrica (TGA) das amostras de ZnO confirmou o comportamento observado pelo FTIR. A amostra ZnO-100 apresentou dois eventos a 120 °C e 150 °C, com perda de massa de aproximadamente 10% e 20%, respectivamente. Essa perda de massa pode ser atribuída à água fisicamente adsorvida e à transformação do hidróxido de zinco em óxido de zinco. Em contraste, as amostras ZnO-150 e ZnO/Met-31 μL não apresentam perda de massa relacionada à transformação do hidróxido de zinco em óxido de zinco, indicando que o tratamento hidrotérmico a 150 °C pode ter promovido essa conversão. Por outro lado, grupos amino podem aumentar a estabilidade térmica do material.

As amostras de ZnO foram analisadas por espectroscopia Raman (Figura 28) para avaliar o impacto da temperatura hidrotérmica e da presença de monoetanolamina em sua estrutura. Todas as amostras de ZnO exibiram um perfil espectral semelhante, revelando múltiplos picos que podem ser atribuídos aos modos vibracionais Zn-O. (Harris et al., 2022; Imanaka et al., 2017) Notavelmente, o pico mais proeminente ocorre em 439 cm^{-1} (E2 high), o que é característico do modo vibracional da fase wurtzita hexagonal na estrutura do ZnO. (Imanaka et al., 2017; Serrano et al., 2004) Este pico é atribuído à vibração do oxigênio. (Harris

et al., 2022; Imanaka et al., 2017; Šćepanović et al., 2010) Além disso, foram observados picos em 333 cm^{-1} ($A_1(\text{TO})$) e 380 cm^{-1} ($E_1(\text{TO})$), os quais são atribuídos aos modos vibracionais Zn-O, em concordância com o reportado na literatura.(Šćepanović et al., 2010; Serrano et al., 2004)

Vale mencionar que defeitos estruturais no material, como vacâncias de oxigênio e de zinco, bem como a presença de cargas livres, levaram à formação de picos de menor intensidade observados em 546 e 586 cm^{-1} .(Cuscó et al., 2007; Geng et al., 2018; Ma et al., 2022)(Cuscó et al., 2007; Geng et al., 2018; Ma et al., 2022) No entanto, é relevante destacar que o modo $E_1(\text{LO})$ apresenta maior sensibilidade à presença de impurezas e defeitos estruturais.(Šćepanović et al., 2010)

Figura 28. Espectros Raman das amostras de ZnO preparadas pelo processo hidrotérmico em diferentes temperaturas (100, 150°C) e modificada com monoetanolamina.

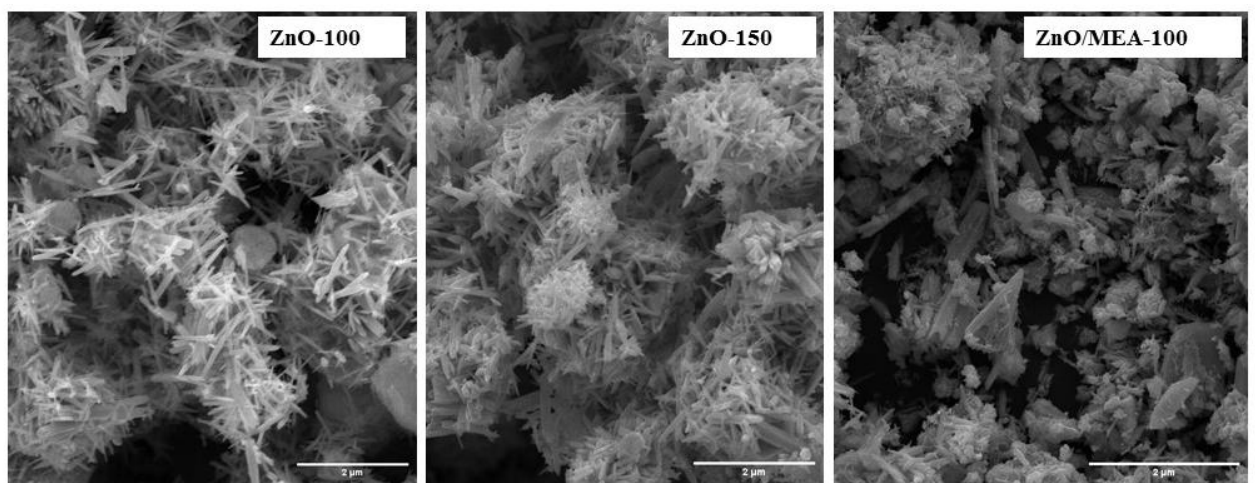


Fonte: Autor. 2025

A caracterização morfológica dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme ilustrado na Figura 29. A adição de monoetanolamina induziu modificações na morfologia do ZnO devido a interações químicas e ao controle do crescimento cristalino. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que a monoetanolamina pode ser adsorvida na superfície do ZnO, inibindo o crescimento longitudinal das partículas e promovendo um crescimento isotrópico, resultando em nanofolhas ou estruturas ramificadas.

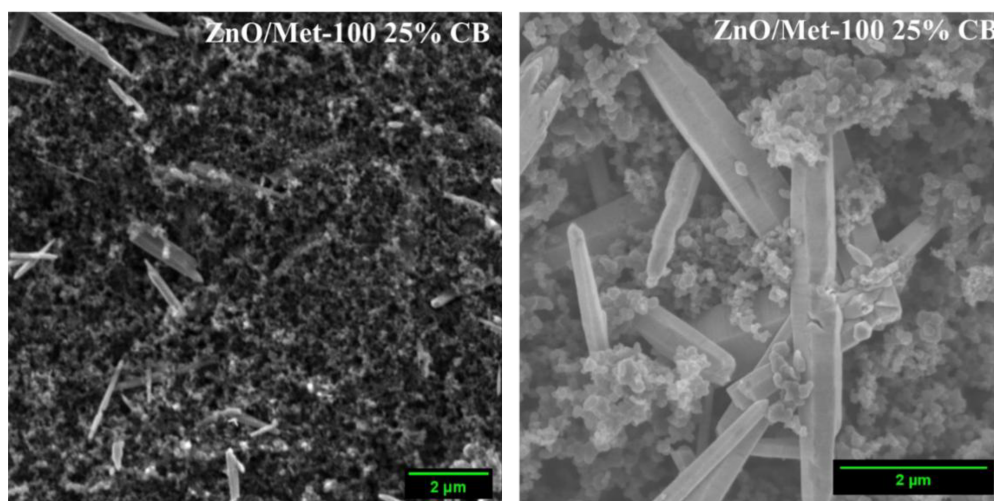
A monoetanolamina pode ter influenciado as taxas de nucleação e crescimento do ZnO, contribuindo assim para a morfologia final das nanopartículas. (Liao et al., 2015) Eletrodos de difusão de gás de ZnO também foram analisados por MEV, sendo evidente que as partículas de ZnO estavam uniformemente distribuídas na superfície do papel carbono. Essa observação indica a ausência de agregação de partículas, garantindo a eficiência desejada durante o processo de ECR (Figura 30).

Figura 29. Morfologia das amostras de ZnO tratadas em diferentes temperaturas e modificadas com monoetanolamina.



Fonte: Autor. 2025

Figura 30. Imagens MEV da amostra ZnO/Met-31 uL depositada sobre o substrato (papel carbono) antes da reação, evidenciando uma distribuição uniforme do material e boa aderência à superfície do eletrodo, com aglomerados nanométricos característicos da modificação com monoetanolamina.

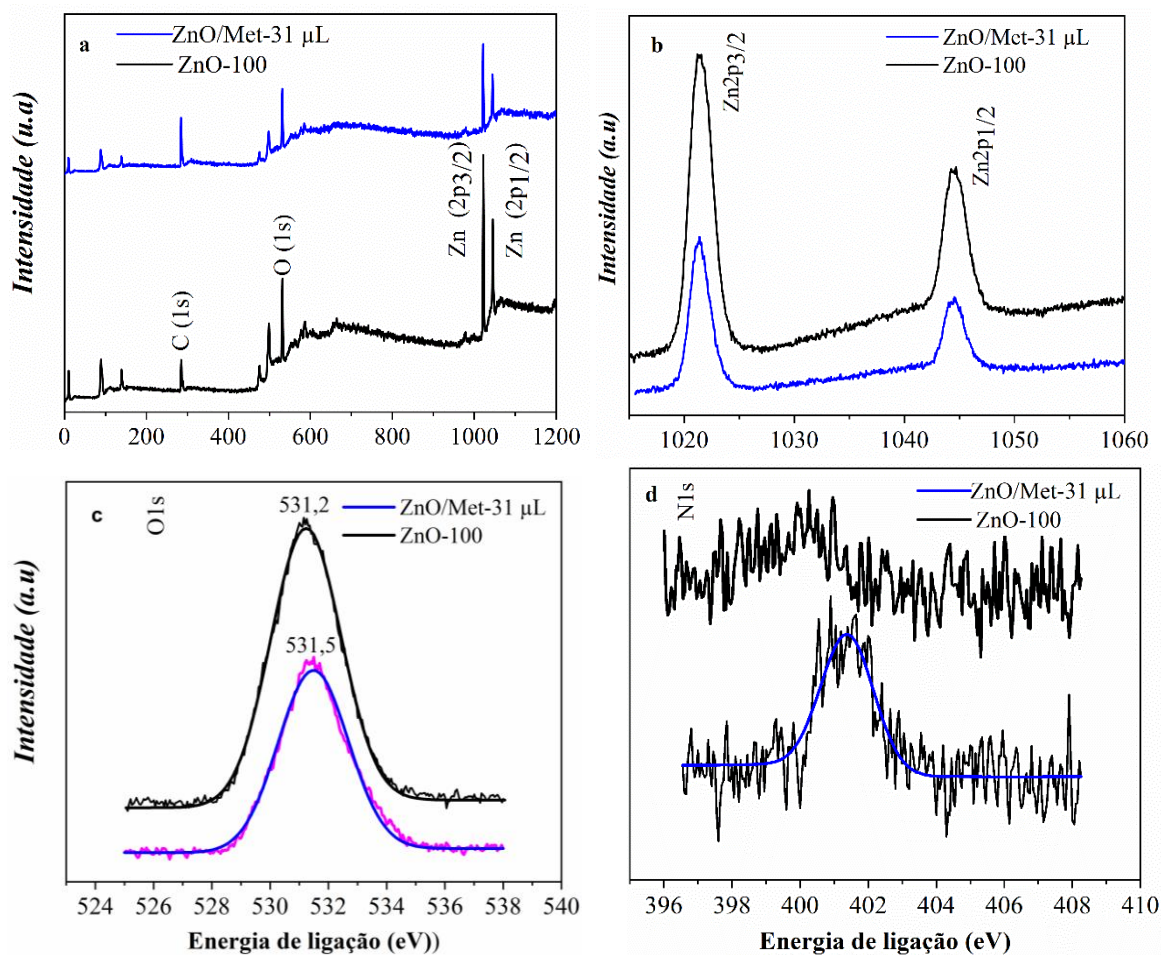


Fonte: Autor. 2025

Os espectros de varredura XPS das amostras (ZnO-100 e ZnO/Met-31 uL) exibiram picos característicos relacionados a Zn, O e C, confirmando a formação das amostras de ZnO sem impurezas (Figura 31a). (Al-Gaashani et al., 2013b; Khorsand Zak et al., 2016; Tayeb; Tony; Ismaeel, 2019; Yoon; Oh, 2021) O espectro Zn XPS de alta resolução apresentou dois picos ajustados deslocados para energias de ligação mais altas, em aproximadamente 1044,3 e 1021,4 eV, atribuídos a Zn 2p_{1/2} e Zn 2p_{3/2}, respectivamente, indicando a presença de cátions Zn²⁺ na fase ZnO (Figura 31b). (Al-Gaashani et al., 2013b; Qamar et al., 2015) O pico C 1s do carbono, observado em 284,8 eV, foi utilizado como referência para calibrar as energias de ligação nos espectros. O pico centrado em 531,2 eV está associado a íons O²⁻ na estrutura wurtzita do ZnO. O outro pico, localizado em 531,1 eV, está relacionado ao grupo -OH adsorvido na superfície das nanopartículas de ZnO. Os espectros de alta resolução O 1s e Zn 2p de ambas as amostras apresentaram perfis semelhantes, indicando que a funcionalização com aminas não altera o estado de oxidação do oxigênio e do zinco, nem os grupos funcionais (Figura 31c). Por outro lado, sinais distintos de N 1s não foram observados nas amostras ZnO-100 (Figura 31d). Entretanto, na amostra ZnO/Met-31 uL, foi observado um pico em 401,3 eV,

associado ao grupo amino da monoetanolamina na superfície do ZnO. (Wang et al., 2024b; Yoon; Oh, 2021)

Figura 31 (a) Espectros de varredura de XPS, (b) espectros de alta resolução para Zn 2p, (c) O 1s e (d) N 1s de ambas as amostras de ZnO.



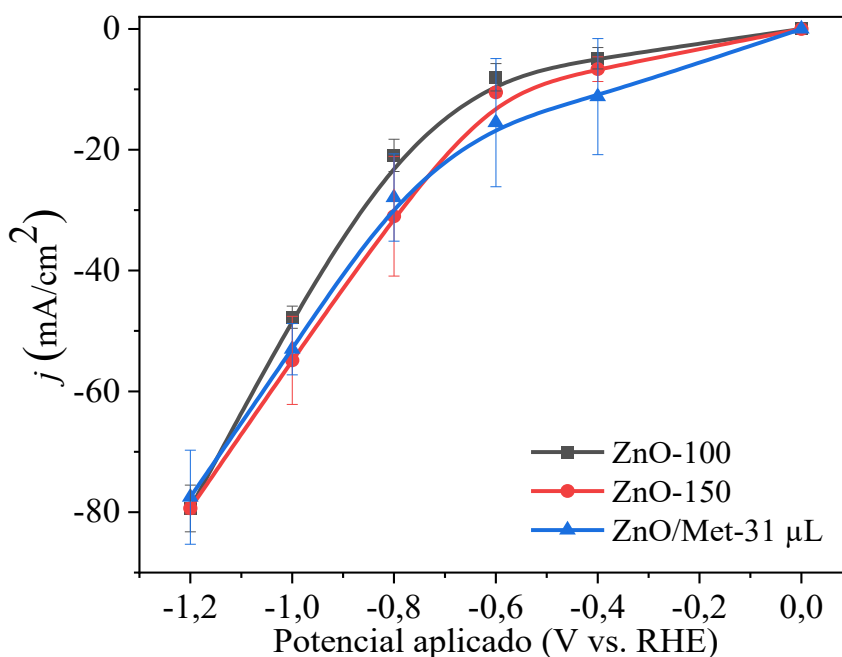
Fonte: Autor. 2025

3.3.2 Desempenho de eletrodos à base de Zn para ECR

O desempenho dos eletrodos de difusão de gás de ZnO para ECR foi avaliado por curvas de polarização em uma célula eletroquímica de fluxo (Figura 32), medindo-se a densidade de corrente média ao aplicar cada potencial (-0,2 a -1,2 V vs. RHE) por 100 s. Com base nas curvas de polarização, observa-se que, com o aumento do potencial de redução, a densidade de corrente também aumentou, alcançando até 80 mA cm⁻² em todas as amostras. No entanto, não foram observadas diferenças significativas na densidade de corrente entre os diferentes eletrodos de ZnO. A avaliação do ECR depende de vários parâmetros para determinar a eficácia do

eletrocatalisador, incluindo densidade de corrente, eficiência faradaica (FE) e estabilidade. (Kibria et al., 2019)

Figura 32. Curvas de polarização obtidas na célula eletroquímica de fluxo com fluxo de 30 mL·min⁻¹ de CO₂ e 5 mL·min⁻¹ de KOH (0,5 mol L⁻¹), aplicando cada potencial por 100 s para o eletrodo de ZnO (0,2 mg·cm⁻²) suportado em negro de fumo (50% catalisador/C).



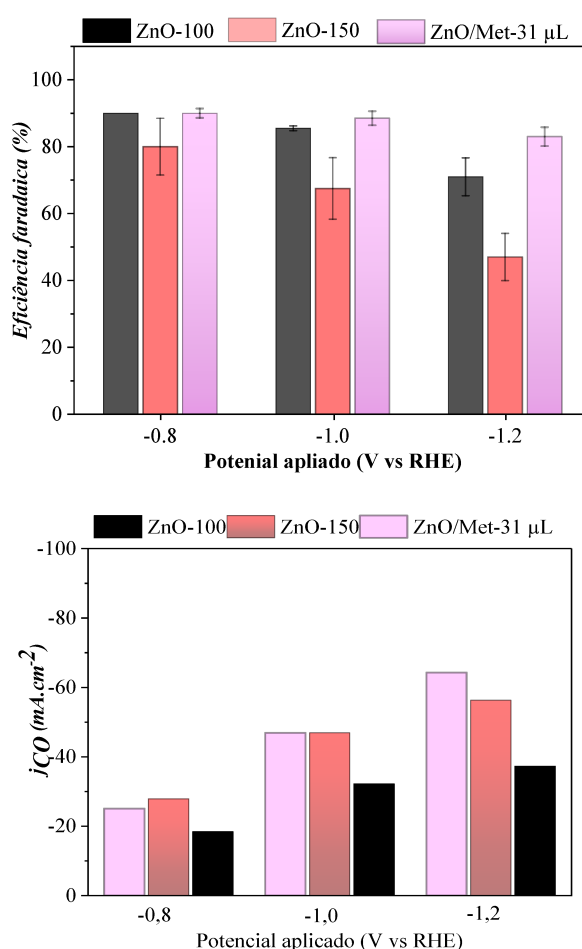
Fonte: Autor. 2025

Os produtos gasosos formados durante o processo de eletrólise sob diferentes potenciais de redução (-0,8, -1,0 e -1,2 V vs. RHE) foram quantificados por GC para avaliar a eficiência faradaica (FE). Foi confirmado que CO e H₂ foram os únicos produtos observados em todas as condições. A Figura 33 apresenta a eficiência faradaica para carbono (FE_{CO}) e hidrogênio (FE_{H₂}) obtida para cada amostra. Todas as amostras exibiram uma FE_{CO} variando de 80 a 90% em potenciais mais baixos (-0,8 V vs. RHE), resultado consistente com a literatura. À medida que os potenciais catódicos aumentaram, houve uma leve diminuição na seletividade para CO, variando entre 50% e 80%, dependendo da amostra. Essa redução na eficiência pode ser atribuída a alterações físicas e químicas no catalisador de ZnO, levando à sua conversão em Zn metálico, o que diminui a seletividade para CO. (Stamatelos et al., 2022) Além disso, potenciais de redução mais elevados podem promover alterações nas propriedades superficiais e reduzir a hidrofobicidade do papel carbono, permitindo a penetração do eletrólito através do eletrodo de difusão de gás (GDE), diminuindo a difusão de CO₂ e resultando em menor seletividade para CO. (Stamatelos et al., 2022)

É importante destacar que o eletrodo ZnO/Met-31 μL apresentou uma FE_{CO} mais elevada em todos os potenciais de redução em comparação aos eletrodos ZnO-150 e ZnO-100.

Esse eletrodo conseguiu manter uma FE_{CO} acima de 84% mesmo a 1,2 V, enquanto as outras amostras exibiram uma FE_{CO} na faixa de 50% a 75%. A densidade de corrente parcial de CO (j_{CO}) evidencia o desempenho superior do ZnO/Met-31 μL , indicando uma seletividade aprimorada na conversão de CO_2 em CO em comparação com as demais amostras. Esse resultado sugere que a modificação da superfície do catalisador com monoetanolamina foi eficiente, pois a presença de grupos amina na superfície do semicondutor pode aumentar a disponibilidade de sítios ativos e refinar a adsorção de intermediários da reação, melhorando a seletividade para CO. (Liao et al., 2015)

Figura 33 (a) Eficiência faradaica para CO obtida em fluxo contínuo de CO_2 e KOH 0,5 mol L⁻¹, aplicando o potencial de -0,8 a -1,2 V vs RHE por 20 min para o eletrodo de ZnO (0,2 mg·cm⁻²) suportado em negro de fumo (50% catalisador/C); (b) densidade de corrente parcial correspondente à formação de CO.

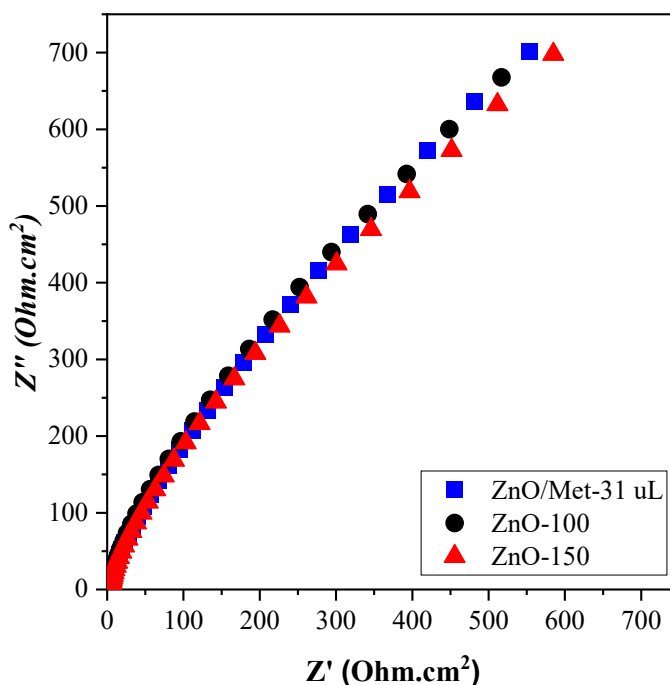


Fonte: Autor. 2025

Portanto, a presença de monoetanolamina durante a síntese de ZnO resulta em uma série de melhorias que, coletivamente, aprimoram o processo de ECR, tornando-o mais eficiente e seletivo na produção dos produtos desejados. Os resultados de EIS para as amostras de ZnO depositadas em papel carbono e misturadas com negro de fumo e ionômero mostraram que todos os eletrodos apresentavam condutividade adequada (Figura 34).

Os valores de R_{ct} registrados para os electrocatalisadores ZnO-100, ZnO-150 e ZnO/Met-31 mL foram de 474,1, 481,1 e 306,1 Ω , respectivamente (Tabela 7). A menor resistência à transferência de carga observada no GDE ZnO/Met-31 uL sugere que a funcionalização pode influenciar de forma eficaz a cinética da reação e a dinâmica de carga na interface durante a eletrorredução de CO_2 . (Nazarov et al., 2011) Esse resultado também explica o desempenho superior da amostra ZnO/Met-31 uL na redução de CO_2 em comparação com o ZnO não modificado.

Figura 34. Gráfico de Nyquist dos eletrodos de difusão gasosa contendo os catalisadores estudados sob condições de ECR em potencial de circuito aberto, mostrando as diferenças na resistência de transferência de carga e no comportamento eletroquímico das amostras.



Fonte: Autor. 2025

Tabela 7. Valores de resistência da solução (R_s) e de transferência de carga (R_{ct}) das amostras de ZnO em potencial de circuito aberto (OCP).

Samples	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C (F)	n
ZnO/Met-100	3.96	306.1	0.00095	0.9
ZnO-100	3.95	474.1	0.0010	0.9
ZnO-150	4.00	481.3	0.0009	0.9

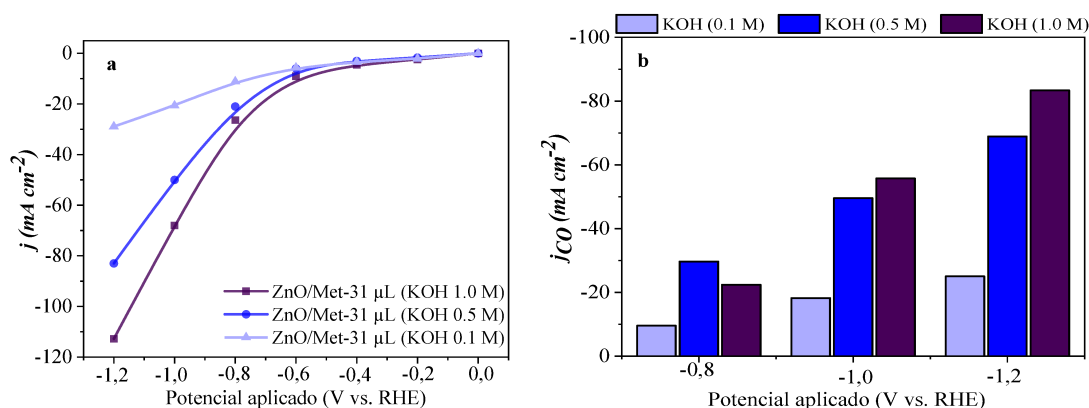
Fonte: Autor. 2025

3.3.3 Avaliação das condições operacionais e preparação dos eletrodos

O efeito da concentração de KOH (0,1, 0,5 e 1,0 mol L⁻¹) na eletrorredução de CO₂ para CO foi investigado por meio de curvas de polarização e do processo de eletrólise. Os resultados obtidos revelaram uma influência significativa da concentração do eletrólito no desempenho electrocatalítico. Em concentrações mais altas de eletrólito, observou-se um aumento substancial na densidade de corrente, atingindo aproximadamente 120 mA cm⁻², em comparação com as densidades obtidas em concentrações mais baixas, ou seja, 0,1 mol L⁻¹ (≈ 30 mA cm⁻²) e 0,5 mol L⁻¹ (≈ 82 mA cm⁻²) (Figura 35a). Essa tendência também foi observada na densidade de corrente parcial para CO, que alcançou cerca de 80 mA cm⁻² (Figura 35b). É relevante destacar que, embora a densidade de corrente para a produção de CO (j_{CO}) tenha sido de aproximadamente 80 mA cm⁻² em KOH 1 mol L⁻¹, a eficiência faradaica para CO (FE_{CO}) também permaneceu alta, em 80%. Isso demonstra que o aumento da alcalinidade do eletrólito pode simultaneamente promover maior atividade e seletividade na geração de CO.

Os resultados obtidos neste estudo corroboram pesquisas anteriores, como a realizada por Verma et al., que investigaram a eletrorredução de CO₂ para CO em eletrodos de difusão de gás à base de prata. (Verma et al., 2016) Esses estudos também demonstraram melhorias nas densidades de corrente parcial para CO (j_{CO}) com o aumento da concentração da solução eletrolítica, independentemente do ânion presente. (Verma et al., 2016) A mesma tendência foi observada por Li et al. na produção de etileno. Esses achados destacam a importância da concentração do eletrólito na otimização de reações eletroquímicas. (Dinh et al., 2018)

Figura 35 (a) Curvas de polarização do ZnO/Met-31 uL sob diferentes concentrações do eletrólito KOH. (b) Densidade de corrente parcial para a formação de CO (j_{CO}) em distintas concentrações de KOH.



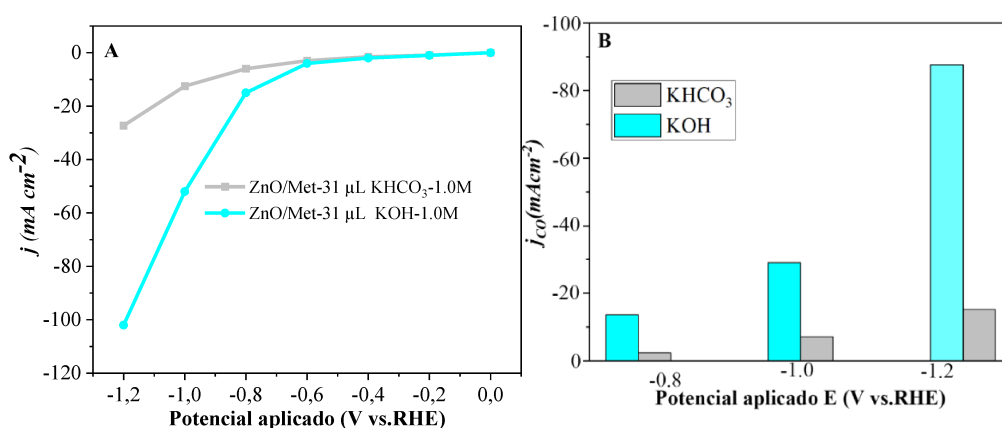
Fonte: Autor. 2025

Foi avaliado o efeito da natureza do eletrólito no desempenho eletrocatalítico das amostras ZnO/Met-31 uL. Para isso, foram testados dois tipos diferentes de eletrólitos, KOH e KHCO₃, conforme mostrado na Figura 36. A amostra ZnO/Met-31 uL apresentou uma densidade de corrente significativamente maior quando KOH foi utilizado como eletrólito em comparação com KHCO₃, 112 e 30 mA cm⁻², respectivamente. Portanto, esses resultados justificam a preferência pelo KOH, uma vez que sua maior força iônica e condutividade eletrônica otimizam a eficiência da reação eletroquímica e minimizam a formação de depósitos sólidos. Em contraste, o KHCO₃ apresenta menor força iônica, o que reduz a condutividade e aumenta a tendência de formação de carbonatos e bicarbonatos, que podem obstruir a superfície do eletrodo e comprometer a eficiência do processo.(Cofell et al., 2021; Lin et al., 2022)

A seletividade dos produtos está diretamente relacionada aos ânions presentes na solução aquosa, sendo o OH⁻ o mais influente, seguido por CO₃²⁻, HCO₃⁻ e Cl⁻.(Bhargava et al., 2020) Além disso, embora eletrólitos mais alcalinos garantam maior condutividade e cinética de reação, a formação de carbonatos durante o consumo de CO₂ prejudica o desempenho da reação eletroquímica, devido ao bloqueio físico dos sítios ativos pelos carbonatos e possíveis alterações no pH e na composição do eletrólito, reduzindo a condutividade iônica. Por outro lado, eletrólitos menos alcalinos, como KHCO₃, apresentam alta resistência ôhmica e sobrepotenciais, resultando em densidades de corrente reduzidas. (Gabardo et al., 2019; Geng et al., 2018; Serhan et al., 2019; Stamatelos et al., 2022; Xue et al., 2021)(Gabardo et al., 2019; Geng et al., 2018; Serhan et al., 2019; Stamatelos et al., 2022; Xue

et al., 2021)(Gabardo et al., 2019; Geng et al., 2018; Serhan et al., 2019; Stamatelos et al., 2022; Xue et al., 2021)

Figura 36. a) Curvas de polarização da ECR e (b) densidade de corrente parcial de CO obtidas em diferentes eletrólitos 1.0 mol L⁻¹ (KOH e KHCO₃).



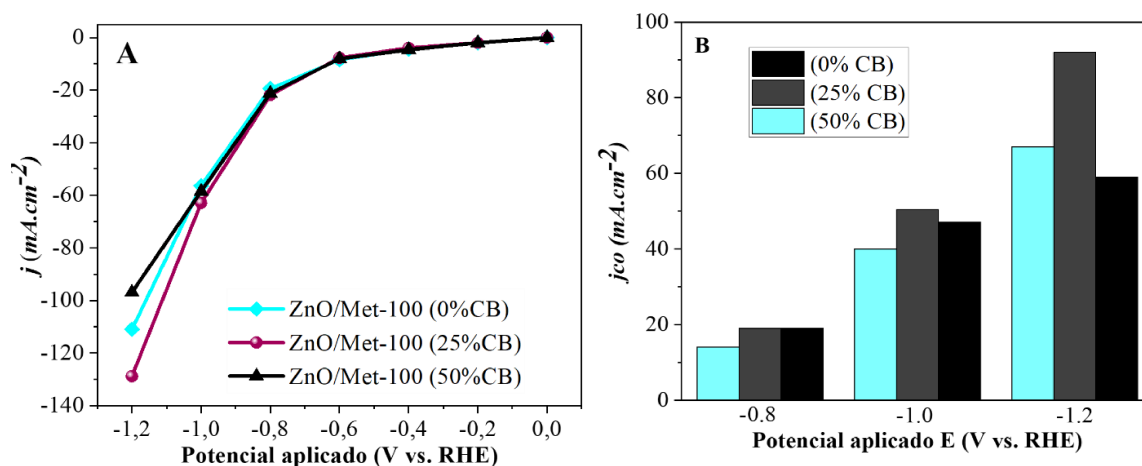
Fonte: Autor. 2025

Portanto, a escolha de utilizar KOH como eletrólito baseou-se em sua condutividade significativamente maior em comparação com eletrólitos comumente empregados na redução de CO₂, como K₂SO₄ ou KHCO₃.(Gabardo et al., 2018; Liu et al., 2019; Luo et al., 2019; Ma et al., 2022, 2014; Puppini et al., 2020) A influência do negro de fumo (CB) na superfície do eletrodo foi investigada por meio de sua incorporação em diferentes concentrações: 0%, 25% e 50%. A amostra com 50% de CB apresentou uma densidade de corrente de aproximadamente 100 mA cm⁻², valor relativamente inferior em comparação às amostras com 0% e 25% de CB. A redução da densidade de corrente com o aumento da concentração de CB pode ser atribuída à diminuição dos sítios ativos na superfície do catalisador, onde o CO₂ é adsorvido. (Zeng et al., 2022)

Além disso, o acúmulo excessivo de negro de fumo (CB) pode levar à compactação devido à formação de uma camada catalítica mais espessa, o que bloqueia os sítios de adsorção no eletrodo e restringe a difusão de CO₂ dentro da camada catalítica. (Kang et al., 2022) Isso reduz a eficiência do processo de ECR para a produção de CO, favorecendo uma maior formação de H₂. Em comparação, a amostra com 25% de CB apresentou uma densidade de corrente de aproximadamente 130 mA cm⁻², indicando que o uso desequilibrado de CB pode prejudicar o fluxo de elétrons no sistema eletroquímico, apesar de sua condutividade.

Portanto, manter uma proporção equilibrada entre o catalisador e o CB é crucial para otimizar a atividade eletroquímica, como possivelmente indicado pela amostra com 25% de CB (Figura 37a). Também pode ser observado que a amostra tratada com 25% apresentou uma densidade de corrente parcial mais alta, em torno de 100 mA cm^{-2} , conforme mostrado na (Figura 37b). Esses resultados são consistentes com os observados por Luo et al. em seus estudos sobre a eletrorredução de CO_2 em catalisadores de zinco altamente porosos. (Luo et al., 2019)

Figura 37. (a) Curva de polarização eletroquímica do eletrodo ZnO/Met-31 uL tratado, com variação nas concentrações de negro de carbono sob diferentes potenciais aplicados. (b) Densidade de corrente parcial em função dos diferentes potenciais aplicados.



Fonte: Autor. 2025

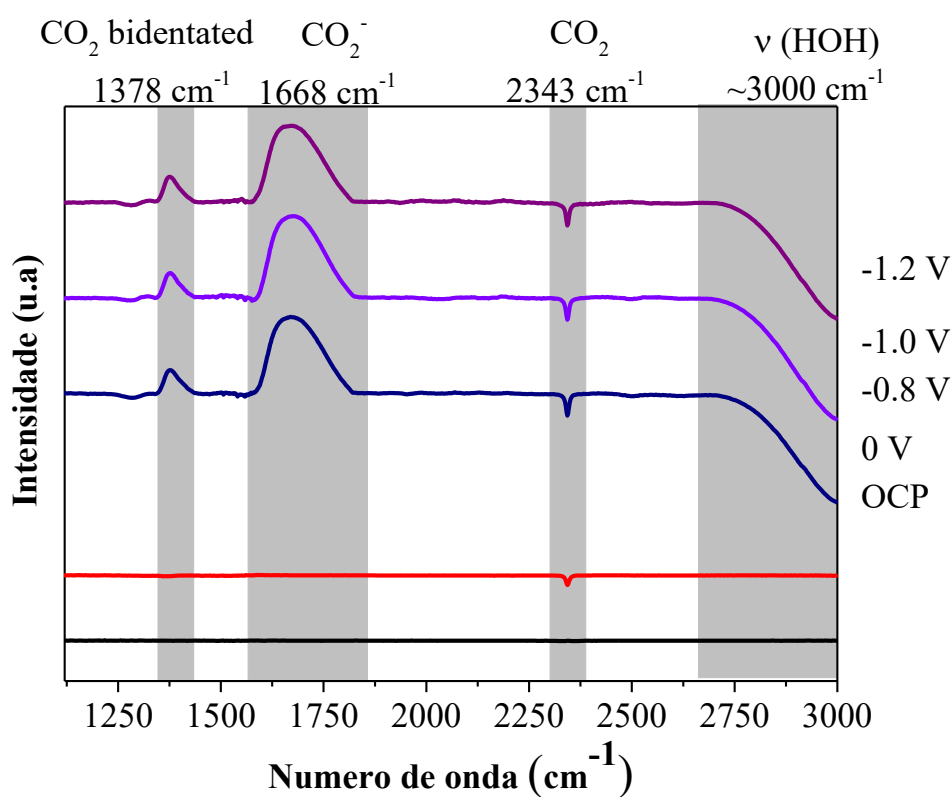
3.3.4 Investigação do mecanismo de redução de CO_2

A técnica de FTIR in situ foi empregada para investigar as espécies intermediárias formadas na superfície do catalisador ZnO durante a eletrorredução de CO_2 . O eletrodo contendo o catalisador ZnO/Met-31 uL foi estudado em potencial de circuito aberto (OCP) e em -0,8 V, -1,0 V e -1,2 V (Figura 38). O espectro de FTIR obtido nas condições de OCP foi utilizado como referência de fundo. Em seguida, sob potenciais de redução aplicados, foram observados picos negativos nos espectros de infravermelho em 3000 cm^{-1} e 2343 cm^{-1} , indicativos das vibrações das moléculas de água e do consumo de CO_2 gasoso, respectivamente. (Figueiredo; Ledezma-Yanez; Koper, 2016; Li et al., 2022)

Em todos os potenciais de redução, também pode ser observado um pico positivo em 1378 cm^{-1} , relacionado à formação de espécies bidentadas de CO_2 , indicando sua coexistência

na superfície do ZnO. Além disso, foram observados picos positivos intensos em 1668 cm^{-1} , indicando a formação do intermediário (CO_2^-) adsorvido na superfície do catalisador. (Jiang et al., 2018; Li et al., 2022) Durante o processo de eletrólise de CO_2 , a molécula de CO_2 passa por um processo de ativação para gerar CO_2^- , que é subsequentemente convertido em CO^* por meio de reações na superfície. Finalmente, o CO^* se desorve da superfície do catalisador, resultando na produção de CO.

Figura 38. Espectros de FTIR in situ da redução eletroquímica de CO_2 no eletrodo de ZnO tratado com monoetanolamina, obtidos sob diferentes potenciais aplicados.



Fonte: Autor. 2025

Portanto, pode-se propor um mecanismo aprimorado de redução de CO_2 para a amostra de ZnO funcionalizada com grupos amina. O grupo amina pode interagir fortemente com as moléculas de CO_2 por meio de ligações de hidrogênio e interações ácido-base de Lewis. Ele pode atuar como sítios ativos, adsorvendo e concentrando CO_2 na superfície do ZnO, o que melhora a transferência de elétrons do eletrodo para a molécula de CO_2 . (Nazarov et al., 2011)

Além disso, esse grupo também pode estabilizar os intermediários da reação, como o ânion formiato (HCOO^-), facilitando a ruptura da ligação $\text{C}=\text{O}$ e promovendo a formação de CO. Ele também pode modificar a energia superficial e a densidade de estados eletrônicos do

material, ajustando as propriedades catalíticas para favorecer uma adsorção mais eficiente e a transformação de CO₂ em CO. (Lee et al., 2021)

3.3.5 Teste de estabilidade em longo prazo em célula MEA

O teste de estabilidade em longo prazo do eletrodo de ZnO funcionalizado com amino (amostra ZnO/Met-31 uL) foi realizado em uma célula de montagem de eletrodo em membrana (MEA) (Figura 39). O experimento foi conduzido em modo galvanostático utilizando um eletrodo de 5 cm², aplicando uma corrente de 250 mA, ou seja, densidade de corrente de 50 mA cm⁻², enquanto se monitorava e ajustava continuamente o potencial da célula completa necessário para manter um fluxo de corrente constante. Nesse arranjo, a estabilidade do eletrodo foi avaliada por meio da variação do potencial aplicado e da eficiência faradaica.

Quando o eletrodo apresenta diminuição de atividade, o potencial da célula completa aumenta gradualmente para compensar a resistência, enquanto a eficiência faradaica diminui progressivamente devido ao alagamento do eletrodo. Observou-se que a eficiência faradaica para CO se manteve em torno de 70% a 50 mA cm⁻², embora tenham ocorrido flutuações no potencial da célula completa durante a reação; no entanto, essas flutuações se concentraram em um potencial médio de aproximadamente 2,7 V. Vale ressaltar que o potencial da célula completa permaneceu estável nas primeiras 10 h (cerca de 2,8 V), iniciando depois uma ligeira diminuição, sem, contudo, ultrapassar os valores iniciais. Dessa forma, o desempenho do catalisador se manteve estável durante 100 h de eletrólise, sem degradação significativa.

O eletrodo manteve a formação contínua de CO ao longo da reação, demonstrando excelentes propriedades eletrocatalíticas, preservando atividade e estabilidade sob condições de redução eletroquímica de CO₂ por períodos prolongados. Esses resultados são particularmente relevantes, pois ainda existem poucos estudos que demonstrem a estabilidade de eletrocatalisadores de óxido de zinco por um período de 100 h (Tabela 8. Comparação entre o desempenho do material desenvolvido neste trabalho com outros materiais baseados em Zn reportados na literatura para redução eletroquímica de CO₂ em CO.). Também pode ser observado que o ZnO/Met-31 uL se encontra dentro da faixa de estabilidade, eficiência e potencial aplicado relatada na literatura, sugerindo que o método de funcionalização de catalisadores com grupos amino pode melhorar o desempenho do catalisador e torná-lo mais competitivo.

Figura 39. Estabilidade de longo prazo do ZnO/Met-31 uL GDE sob aplicação de uma corrente de $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ durante 100 h de reação em uma célula do tipo MEA.

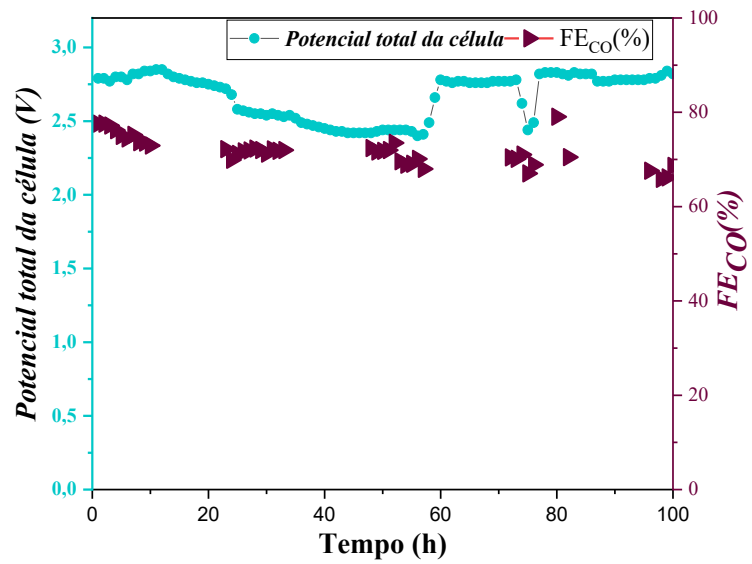


Tabela 8. Comparação entre o desempenho do material desenvolvido neste trabalho com outros materiais baseados em Zn reportados na literatura para redução eletroquímica de CO₂ em CO.

Catalisador	Sistema	EF _{CO} (%)	<i>j</i> (mA.cm ⁻²)	E (V vs RHE)	Estabilidade (h)	Eletrólito	Ref.
ZnO	Célula em fluxo	> 80	-130	-1.2	100	1.0 M KOH	**
ZnO	MEA	82	-200	-1.2	>100	1.0 M KOH	(Stamatelos et al., 2022a)
Zn- foam	Célula em fluxo	85	-200	-0.64	>10	1.0 M KOH	(Luo et al., 2019a)
Zn	MEA	> 90	-200	-3	-	1.0 M KOH	(Lee et al., 2019)
Oxide-derived Zn	Célula em fluxo	90	-200	-0.071	>18	0.1 M KHCO ₃	(Luo et al., 2020b)
OD-Zn	Célula em fluxo	80	-100	-0.07	>10	2.0 M KHCO ₃	(Zeng et al., 2022)
ZnO	Célula em fluxo	90	140	-0.8	-	1.0 M KOH	(Zhu et al., 2021)(Zhu et al., 2021)(Zhu et al., 2021)
ZnS/ZnO	Célula em fluxo	2	327	-0.7	40	1.0 M KOH	(Song et al., [S.d.]) (Song et al., [S.d.]) (Song et al., [S.d.])

** Este trabalho

Fonte: Autor. 2025

3.4 Conclusões Parciais

Em resumo, pode-se concluir que os eletrodos de difusão de gás de ZnO funcionalizados com grupos amino apresentaram desempenho eletrocatalítico aprimorado na conversão de CO₂ em CO. Observou-se que a adição de monoetanolamina durante a etapa de síntese foi eficaz na promoção da modificação superficial das amostras de ZnO e na diminuição da resistência à transferência de carga. Notavelmente, a amostra de ZnO modificada apresentou morfologia não uniforme e uma eficiência faradaica para CO (FE_{CO}) superior a 80%, mesmo em densidades de corrente de até 120 mA cm⁻² em uma célula de fluxo. Verificou-se que a concentração e a natureza do eletrólito desempenham um papel muito importante no desempenho eletrocatalítico. Experimentos de FTIR in situ demonstraram que, sob potenciais de redução, ocorreu a formação e subsequente redução de um intermediário de CO adsorvido na superfície do ZnO. O eletrodo de ZnO funcionalizado com amino mostrou-se estável durante 100 h de eletrólise, com FE_{CO} superior a 70% a 50 mA cm⁻². Além disso, a estratégia de funcionalização empregada neste estudo oferece uma abordagem viável para o desenvolvimento de catalisadores abundantes na crosta terrestre, com desempenho eletrocatalítico aprimorado para a redução de CO₂ a CO.

4 CONCLUSÕES GERAIS

Os estudos realizados demonstram o notável potencial das nanopartículas de ZnO como materiais multifuncionais, capazes de atuar de forma eficiente tanto na fotocatalise aplicado a remediação ambiental quanto na conversão eletroquímica de CO₂ a CO. Por meio da síntese hidrotérmica controlada, foram obtidas estruturas cristalinas do tipo wurtzita com morfologias otimizadas, destacando-se a formação de nanobastões que exibiram elevado desempenho fotocatalítico na degradação de poluentes orgânicos, incluindo corantes e fármacos. Entre as amostras analisadas, aquela tratada a 100 °C apresentou os melhores resultados, atribuídos à sua alta área superficial e à presença de interfaces Zn(OH)₂/ZnO, que favoreceram a geração de radicais reativos e a transferência eficiente de carga, promovendo uma degradação mais efetiva. Paralelamente, a funcionalização de eletrodos de ZnO com grupos amino revelou-se uma estratégia eficaz para aprimorar a eletroredução de CO₂ a CO. A modificação com monoetanolamina reduziu a resistência à transferência de carga e estabilizou intermediários ativos de reação, resultando em eficiências faradaicas superiores a 80%, mesmo sob elevadas densidades de corrente. Além disso, os eletrodos funcionalizados apresentaram excelente estabilidade quando aplicado em uma célula do tipo MEA, mantendo o desempenho consistente por mais de 100 horas de operação contínua, o que reforça a robustez e a viabilidade dessa abordagem para aplicações sustentáveis. Em conjunto, os resultados evidenciam que o ZnO, quando racionalmente projetado e funcionalizado, constitui uma plataforma catalítica versátil e eficiente, capaz de contribuir de forma significativa tanto para o tratamento de contaminantes quanto para a valorização do CO₂ - dois dos principais desafios tecnológicos e ambientais.

Perspectivas Futuras

Com base nos resultados obtidos e nas evidências de que a modificação estrutural e superficial do ZnO pode influenciar significativamente seu desempenho eletrocatalítico, propõem-se algumas perspectivas futuras de pesquisa voltadas ao aprimoramento da seletividade, atividade e estabilidade do material durante a ECR. Tais estratégias buscam compreender, em nível molecular e interfacial, como diferentes modificações químicas e estruturais podem potencializar a eficiência catalítica e direcionar a formação de produtos específicos.

1- Modificar o ZnO com diferentes compostos nitrogenados, com o objetivo de investigar o efeito da cadeia carbônica e das variações estruturais das moléculas nitrogenadas sobre a adsorção e conversão do CO₂ em produtos de maior valor agregado, avaliando como essas modificações afetam a densidade eletrônica superficial, a estabilidade das espécies intermediárias e a seletividade global do processo eletrocatalítico.

2- Desenvolver heteroestruturas ZnO-CuO, visando explorar o efeito sinérgico entre as fases semicondutoras para aumentar a seletividade, atividade e estabilidade na formação de produtos C1 e C2.

REFERÊNCIAS

ABDEL-FATTAH, Essam M. et al. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanoflowers: Exploring the Relationship between Morphology, Defects, and Photocatalytic Activity. *Crystals*, v. 14, n. 10, 2024. <https://doi.org/10.3390/cryst14100892>

ABDUH, Naaser A. Y.; AL-KAHTANI, Abdullah; AL-ODAYNI, Abdel-Basit. Phyto-mediated synthesis of ZnO nanoparticles and their sunlight-driven photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes. *Open Chemistry*, v. 22, n. 1, 2024. <https://doi.org/10.1515/chem-2024-0093>

ABEBE, Buzuayehu; GUPTA, Neeraj K.; TSEGAYE, Dereje. A critical mini-review on doping and heterojunction formation in ZnO-based catalysts. *RSC Advances*, v. 14, n. 25, p. 17338-17349, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4RA02568G>
AKAZAWA, Housei. Role of hydrogen species in promoting photoluminescence from Eu 3+-doped ZnO thin films via bandgap excitation, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 39, n. 5, p. 053401, 2021. <https://doi.org/10.1116/6.0001141>

AL-ARIKI, S. et al. Synthesis and comparative study on the structural and optical properties of ZnO doped with Ni and Ag nanopowders fabricated by sol gel technique. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91439-1>

AL-GAASHANI, R. et al. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*, v. 39, n. 3, p. 2283-2292, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075>

AMBROŽIČ, Gabriela et al. The formation of zinc oxide nanoparticles from zinc acetylacetonate hydrate in tert-butanol: A comparative mechanistic study with isomeric C4 alcohols as the média. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 12, p. 2497-2501, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.08.018>

AN, Guangbin et al. Amine-Functionalized Metal-Free Nanocarbon to Boost Selective CO₂ Electroreduction to CO in a Flow Cell. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 16, n. 22, p. 29060-29068, 2024. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c04502>

ANSARI, Mohsen et al. An Exploration of the Four-Decade-Long History of Photocatalytic Water Treatment: Analysis of Key Advancements, Underlying Relationships, and Failures along the Way. *Solar RRL*, v. 8, n. 3, 2024. <https://doi.org/10.1002/solr.202300776>

AOUADI, Abdelatif et al. Introducing the antibacterial and photocatalytic degradation potentials of biosynthesized chitosan, chitosan-ZnO, and chitosan-ZnO/PVP nanoparticles.

Scientific Reports, v. 14, n. 1, p. 14753, 2024. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-65579-z>
BANOTH, Pravallika; KANDULA, Chinna; KOLLU, Pratap. Introduction to Electrocatalysts. In: ACS Symposium Series. [S.l.]: American Chemical Society, v. 1432 p. 1-37, 2022. <https://doi.org/10.1021/bk-2022-1432.ch001>

BENHELAL, Emad; SHAMSAEI, Ezzatollah; RASHID, Muhammad Imran. Challenges against CO₂ abatement strategies in cement industry: A review. Journal of Environmental Sciences (China), 2021 <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.11.020>

BODKE, M. R.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. N. Comparative study on zinc oxide nanocrystals synthesized by two precipitation methods. Ceramica, v. 64, n. 369, p. 91-96, 2018. <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643692207>

BROWN, Morris J. et al. Effect of amiloride, or amiloride plus hydrochlorothiazide, versus hydrochlorothiazide on glucose tolerance and blood pressure (PATHWAY-3): A parallel-group, double-blind randomised phase 4 trial. The Lancet Diabetes and Endocrinology, v. 4, n. 2, p. 136-147, 2016. [https://doi.org/10.1016/S2213-8587\(15\)00377-0](https://doi.org/10.1016/S2213-8587(15)00377-0)

BHARGAVA, Saket S. et al. System Design Rules for Intensifying the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO on Ag Nanoparticles. ChemElectroChem, v. 7, n. 9, p. 2001-2011, 2020. <https://doi.org/10.1002/celec.202000089>

BUENO, Romero T. et al. Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. Quimica Nova, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>.

BUI, Thanh Son et al. Enhanced Nitrate-to-Ammonia Activity on Fe/ZnO Nanoparticles via Tuning Intermediate Adsorption in Alkaline Electrolyte. Advanced Functional Materials, v. 34, n. 48, 2024. <https://doi.org/10.1002/adfm.202408704>

BURDYNY, Thomas; SMITH, Wilson A. CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions. Energy

and Environmental Science, v. 12, n. 5, p. 1442-1453, 2019.
<https://doi.org/10.1039/C8EE03134G>

CAI, Xiaoyan et al. Effects of Bi-dopant and co-catalysts upon hole surface trapping on La₂Ti₂O₇ nanosheet photocatalysts in overall solar water splitting. Nano Research, v. 15, n. 1, p. 438-445, 1 jan. 2022. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3498-5>

CALLE-VALLEJO, Federico; KOPER, Marc T. M. Theoretical considerations on the electroreduction of CO to C₂ Species on Cu(100) electrodes. Angewandte Chemie - International Edition, v. 52, n. 28, p. 7282-7285, 2013. <https://doi.org/10.1002/anie.201301470>

CALVIN, Katherine et al. IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 35-115, <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>

CARDENAS-ROBLES, Arely et al. Development of an activated carbon-packed microbial bioelectrochemical system for azo dye degradation. Bioresource Technology, v. 127, p. 37-43, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.066>

CATTO, Ariadne C. et al. The role of counter-ions in crystal morphology, surface structure and photocatalytic activity of ZnO crystals grown onto a substrate. Applied Surface Science, v. 529, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147057>.

CERRATO, Erik et al. Nitrogen-Doped Zinc Oxide for Photo-Driven Molecular Hydrogen Production. International Journal of Molecular Sciences, v. 23, n. 9, 2022. <https://doi.org/10.3390/ijms23095222>

CHANG, Jang Sen et al. Recent innovations in engineering Zinc Oxide (ZnO) nanostructures for water and wastewater treatment: Pushing the boundaries of multifunctional photocatalytic and advanced biotechnological applications. International Materials Reviews SAGE Publications Inc, 2024. <https://doi.org/10.1177/09506608241280421>

CHAUHAN, Nikhil et al. Synthesis of nitrogen- and cobalt-doped rod-like mesoporous ZnO nanostructures to study their photocatalytic activity. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 91, n. 3, p. 567-577, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05059-3>

CHEN, Shuai; CHEN, Aicheng. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Au Nanoparticles: An in Situ FTIR Study. Journal of Physical Chemistry C, v. 123, n. 39, p. 23898-23906, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04080>

CHEN, Tai Lung et al. In situ, unraveling of the effect of the dynamic chemical state on selective CO₂ reduction upon zinc electrocatalysts. *Nanoscale*, v. 12, n. 35, p. 18013-18021, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0NR03475D>

CHEN, Zhipeng et al. A generalized amino-modification strategy to boost CO₂ electroreduction current density of single-atom catalysts to industrial 2 application level. [S.l.: S.n.].

CHU, Senlin et al. Synergistic catalysis of CuO/In₂O₃ composites for highly selective electrochemical CO₂ reduction to CO. *Chemical Communications*, v. 55, n. 82, p. 12380-12383, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9CC05435A>

CHU, Senlin et al. Synergistic catalysis of CuO/In₂O₃ composites for highly selective electrochemical CO₂ reduction to CO. *Chemical Communications*, v. 55, n. 82, p. 12380-12383, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9CC05435A>

COFELL, Emiliana R. et al. Investigation of Electrolyte-Dependent Carbonate Formation on Gas Diffusion Electrodes for CO₂ Electrolysis. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 13, n. 13, p. 15132-15142, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21997>

CUSCÓ, Ramon et al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 75, n. 16, 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>

DA SILVA, Gelson T. S. T. et al. Synthesis of ZnO Nanoparticles Assisted by N Sources and their Application in the Photodegradation of Organic Contaminants. *ChemCatChem*, v. 9, n. 19, p. 3795-3804, 2017. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700756>.

DA SILVA, Gelson T. S. T. et al. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 242, p. 349-357, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.017>

DAS, Jaykrushna; EVANS, Ivana R.; KHUSHALANI, Deepa. Zinc glycolate: A precursor to ZnO. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 8, p. 3508-3510, 2009. <https://doi.org/10.1021/ic900067w>

DAMASTUTI, Retno et al. High Selectivity Fuel from Efficient CO₂ Conversion by Zn-Modified rGO and Amine-Functionalized CuO as a Photocatalyst. *Materials*, v. 16, n. 12, 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16124314>

DAS, Jaykrushna; EVANS, Ivana R.; KHUSHALANI, Deepa. Zinc glycolate: A precursor to ZnO. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 8, p. 3508-3510, 2009. <https://doi.org/10.1021/ic900067w>

DE ALMEIDA, Jéssica C. et al. Crystallization time in ZnO: The role of surface OH groups in its photoactivity. *New Journal of Chemistry*, v. 44, n. 42, p. 18216-18224, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0NJ03239E>

DEVI, P. Geetha; VELU, A. Sakthi. Synthesis, structural and optical properties of pure ZnO and Co doped ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, v. 10, n. 3, p. 233-240, 2016. <https://doi.org/10.1007/s40094-016-0221-0>

DHAGE, S. R.; PASRICHA, Renu; RAVI, V. Synthesis of fine particles of ZnO at 100 °C. *Materials Letters*, v. 59, n. 7, p. 779-781, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.019>

DINH, Cao-Thang et al. CO₂ electro-reduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science*, v. 360, n. 6390, p. 783-787, 2018. <https://doi.org/10.1126/science.aas9100>

DONGARE, Saudagar; SINGH, Neetu; BHUNIA, Haripada. Oxide-derived Cu-Zn nanoparticles supported N-doped graphene for electrochemical reduction of CO₂ to ethanol. *Applied Surface Science*, v. 556, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149790>

DOS REIS, Eduardo Arizono et al. Revisiting Electrocatalytic CO₂ Reduction in Nonaqueous Media: Promoting CO₂ Recycling in Organic Molecules by Controlling H₂ Evolution. *Energy Technology* John Wiley and Sons Inc, 2023. <https://doi.org/10.1002/ente.202201367>

DUO, Shuwang et al. Preparation of ZnO from 2D nanosheets to diverse 1 D nanorods and their structure, surface area, photocurrent, optical and photocatalytic properties by simple hydrothermal synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 695, p. 2563-2579, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.162>

EGUALLE, Feven Kassaye et al. Nanoporous Zn(OH)₂/ZnO Particles for pH-Independent Methylene Blue Wastewater Treatment. *ACS Applied Nano Materials*, v. 6, n. 9, p. 7487-7498, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c00664>

ENERGY AGENCY, International. *World Energy Outlook 2024*. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <www.iea.org/terms>.

ERCAY, Egehan et al. Enhancing ZnO-based supercapacitors through carbon-induced defect centers. *MRS Bulletin*, v. 50, n. 5, p. 572-584, 2025. <https://doi.org/10.1557/s43577-024-00845-z>

FAHEEM, Muhammad et al. ZnO/Zn(OH)₂ nanoparticles and self-cleaning coatings for the photocatalytic degradation of organic pollutants. *Frontiers in Environmental Science*, v. 10, 2022. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.965925>

FAN, Qun et al. Boosting CO₂ electrocatalysis through electrical double layer regulations. *iScience*, v. 27, n. 3, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2024.109060>

FENG, Chang et al. The photocatalytic phenol degradation mechanism of Ag-modified ZnO nanorods. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, n. 9, p. 3000-3009, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9TC05010H>

FERNANDES, Carlos et al. Tratamento eletroquímico de efluente da produção de biodiesel usando um eletrodo do tipo ade: ti/iro₂-Nb₂O₅. *Química Nova*, 2017. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170163>

FIGUEIREDO, Marta C.; LEDEZMA-YANEZ, Isis; KOPER, Marc T. M. In Situ Spectroscopic Study of CO₂ Electroreduction at Copper Electrodes in Acetonitrile. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 4, p. 2382-2392, 2016. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02543>

FLÓREZ-RESTREPO, María Alejandra; LÓPEZ-LEGARDA, Xiomara; SEGURA-SÁNCHEZ, Freimar. Bioremediation of emerging pharmaceutical pollutants acetaminophen and ibuprofen by white-rot fungi - A review. *Science of the Total Environment*, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179379>

GABARDO, Christine M. et al. Combined high alkalinity and pressurization enable efficient CO₂ electroreduction to CO. *Energy and Environmental Science*, v. 11, n. 9, p. 2531-2539, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8EE01684D>

GABARDO, Christine M. et al. Continuous Carbon Dioxide Electroreduction to Concentrated Multi-carbon Products Using a Membrane Electrode Assembly. *Joule*, v. 3, n. 11, p. 2777-2791, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.021>

GALLARDO-MONROY, Xóchitl et al. Degradación de fármacos mediante fotocatalisis con nanopartículas de ZnO. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, v. 39, p. 319-371, 2023. <https://doi.org/10.20937/RICA.54497>

GAO, Sanshuang et al. Bifunctional BiPd Alloy Particles Anchored on Carbon Matrix for Reversible Zn-CO₂Battery. *ACS Applied Nano Materials*, v. 5, n. 9, p. 12387-12394, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c02917>

GARG, Sahil et al. Advances and challenges in electrochemical CO₂ reduction processes: an engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 4, p. 1511-1544, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9TA13298H>

GENG, Zhigang et al. Oxygen Vacancies in ZnO Nanosheets Enhance CO₂ Electrochemical Reduction to CO. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 57, n. 21, p. 6054-6059, 2018. <https://doi.org/10.1002/anie.201711255>

GIRALDI, Tania R. et al. Effect of synthesis parameters on the structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO. *Materials Chemistry and Physics*, v. 136, n. 2-3, p. 505-511, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.07.018>.

GUO, Shichen et al. Direct Electrochemical Reduction of CO₂ to C₂⁺ Chemicals: Catalysts, Microenvironments, and Mechanistic Understanding. *ACS Energy Letters* American Chemical Society, 2025. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c03186>

GUYE, Meseret Ethiopia et al. Synergetic effect of optimized β-Zn(OH)₂/ZnO heterostructure towards electrochemical dopamine detection. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 1002, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175184>

HADJIIVANOV, Konstantin. Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy. In: *Advances in Catalysis*. [S.l.]: Academic Press Inc. v. 57 p. 99-318, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800127-1.00002-3>

HAMA AZIZ, Kosar Hikmat et al. pharmaceutical pollution in the aquatic environment: advanced oxidation processes as efficient treatment approaches: a review. *Materials Advances*, 2025. <https://doi.org/10.1039/D4MA01122H>

HAMLINGTON, B. D. et al. The rate of global sea level rise doubled during the past three decades. *Communications Earth & Environment*, v. 5, n. 1, p. 601, 2024. <https://doi.org/10.1038/s43247-024-01761-5>

HAO, Wenli et al. Efficient electrochemical CO₂ reduction in acidic electrolytes using armor-like iron nanoparticles/porous nitrogen-doped carbon. *Green Chemistry*, v. 26, n. 10, p. 5832-5837, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4GC00060A>

HARRIS, Jerry D. et al. Zinc-Acetate-Amine Complexes as Precursors to ZnO and the Effect of the Amine on Nanoparticle Morphology, Size, and Photocatalytic Activity. *Catalysts*, v. 12, n. 10, 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12101099>

HASSAN, J. J. et al. Microwave assisted chemical bath deposition of vertically aligned ZnO nanorods on a variety of substrates seeded by PVA-Zn(OH)₂ nanocomposites. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 10, p. 4467-4472, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.007>

HEZAM, Abdo et al. Heterogeneous growth mechanism of ZnO nanostructures and the effects of their morphology on optical and photocatalytic properties. *CrystEngComm*, v. 19, n. 24, p. 3299-3312, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7CE00609H>

HORI, Y. i. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes. *Modern aspects of electrochemistry*, p. 89-189, 2008. HORI, Yoshio et al. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11-12, p. 1833-1839, 1994. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85172-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85172-7)

HORI, Yoshio et al. Enhanced formation of ethylene and alcohols at ambient temperature and pressure in electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 1, p. 17-19, 1988. <https://doi.org/10.1039/c39880000017>

HORI, Yoshio et al. Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chemistry Letters*, v. 15, n. 6, p. 897-898, 1986. <https://doi.org/10.1246/cl.1986.897>

HORI, Yoshio; KIKUCHI, Katsuhei; SUZUKI, Shin. Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chemistry letters*, v. 14, n. 11, p. 1695-1698, 1985. <https://doi.org/10.1246/cl.1985.1695>

HORI, Yoshio; MURATA, Akira; TAKAHASHI, Ryutaro. Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 85, n. 8, p. 2309-2326, 1989. <https://doi.org/10.1039/f19898502309>

HERZOG, Antonia et al. Time-resolved operando insights into the tunable selectivity of Cu-Zn nanocubes during pulsed CO₂ electroreduction. *Energy and Environmental Science*, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4EE02308K>

IMANAKA, Yoshihiko et al. Preface. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2017.

INGAVALE, Sagar et al. Starbon with Zn-N and Zn-O active sites: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in energy conversion devices. *Catalysis Today*, v. 370, p. 55-65, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.016>

JAIN, Navin; BHARGAVA, Apurva; PANWAR, Jitendra. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized "protein-capped" ZnO nanoparticles.

Chemical Engineering Journal, v. 243, p. 549-555, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.085>

JEON, Hyo Sang et al. Operando Evolution of the Structure and Oxidation State of Size-Controlled Zn Nanoparticles during CO₂ Electroreduction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 140, n. 30, p. 9383-9386, 2018. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05258>

JEON, Hyo Sang et al. Operando insight into the correlation between the structure and composition of CuZn nanoparticles and their selectivity for the electrochemical CO₂ reduction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 141, n. 50, p. 19879-19887, 2019. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10709>

JI, Lei et al. Highly Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Alcohols on an FeP Nanoarray *Angewandte Chemie*, v. 132, n. 2, p. 768-772, 2020. <https://doi.org/10.1002/ange.201912836>

JIANG, Xiaole et al. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide over reduced nanoporous zinc oxide. *Electrochemistry Communications*, v. 68, p. 67-70, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.05.003>

JIANG, Zhifeng et al. Nature-based catalyst for visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction. *Energy and Environmental Science*, v. 11, n. 9, p. 2382-2389, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8EE01781F>

JIMÉNEZ, Carlos et al. Deposition of Cu on CNT to synthesize electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO₂: Advantages of supercritical fluid deposition technique. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 166, p. 104999, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104999>

JOUNY, Matthew; LUC, Wesley; JIAO, Feng. General Techno-Economic Analysis of CO₂ Electrolysis Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 6, p. 2165-2177, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03514>

KANDEEPAN, Yamunadevi; CHEN, Shen-Ming. Cobalt zinc oxide electrocatalyst for effective electrochemical detection of 3-Nitro-L-tyrosine in biological samples. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 1020, p. 179315, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179315>

KANG, Mavis Pei Lin et al. The Role of Undercoordinated Sites on Zinc Electrodes for CO₂ Reduction to CO. *Advanced Functional Materials*, v. 32, n. 23, 2022. <https://doi.org/10.1002/adfm.202111597>

KARLILAR PATA, Selin; PATA, Ugur Korkut. Comparative analysis of the impacts of solar, wind, biofuels and hydropower on load capacity factor and sustainable development index. *Energy*, v. 319, p. 134991, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.134991>

KHAN, Pathan Mohsin et al. Chemometric modeling to predict air half-life of persistent organic pollutants (POPs). *Journal of Hazardous Materials*, v. 382, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121035>

KHANOM, Sayma; HAYASHI, Nobuya. Removal of metal ions from water using oxygen plasma. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-88466-3>

KHORSAND ZAK, Ali et al. XPS and UV-vis studies of Ga-doped zinc oxide nanoparticles synthesized by gelatin based sol-gel approach. *Ceramics International*, v. 42, n. 12, p. 13605-13611, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.155>

KIBRIA, Md Golam et al. Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design. *Advanced Materials Wiley-VCH Verlag*, 2019. <https://doi.org/10.1002/adma.201807166>

KIM, Jeong Eun et al. Electrochemical C-N Bond Formation for Sustainable Amine Synthesis. *Trends in Chemistry*, v. 2, n. 11, p. 1004-1019, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.09.003>

KIM, Jin Hyun et al. Toward practical solar hydrogen production-an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. *Chemical Society*, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8CS00699G>

KOUSER, Salma et al. Morphology effect on photocatalytic activity of self-doped ZnO nanoflowers. *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 20, n. 10, p. 2561-2568, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13738-023-02854-2>

KUHL, Kendra P. et al. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 40, p. 14107-14113, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja505791r>

KORTLEVER, Ruud et al. Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, n. 20, p. 4073-4082, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01559>

KRÓL, A. et al. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science Elsevier B.V*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.033>

KUHL, Kendra P. et al. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 40, p. 14107-14113, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja505791r>

KUMAR, Pawan et al. Graphene-Semiconductor Hybrid Photocatalysts and Their Application in Solar Fuel Production. In: *Advanced 2D Materials*. [S.l.]: wiley, p. 353-386, 2016. <https://doi.org/10.1002/9781119242635.ch9>

KUMAR, K. Deva Arun et al. Effect of Precursors on Key Opto-electrical Properties of Successive Ion Layer Adsorption and Reaction-Prepared Al:ZnO Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, v. 47, n. 2, p. 1335-1343, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5920-z>

LANDI, Salmon et al. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, v. 341, p. 114573, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>

LEE, Geonhui et al. Electrochemical upgrade of CO₂ from amine capture solution. *Nature Energy*, v. 6, n. 1, p. 46-53, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-00735-z>

LEE, Ji Eun et al. In situ FTIR study of CO₂ reduction on inorganic analogues of carbon monoxide dehydrogenase. *Chemical Communications*, v. 57, n. 26, p. 3267-3270, 2021. <https://doi.org/10.1039/D0CC07318K>

LEE, Jonghyeok et al. Electrochemical CO₂ reduction using alkaline membrane electrode assembly on various metal electrodes. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 31, p. 244-250, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.022>

LEITE, Vinicius Pazini; DEBONE, Daniela; MIRAGLIA, Simone Georges El Khouri. Emissões de gases de efeito estufa no estado de São Paulo: análise do setor de transportes e impactos na saúde. *Revista de Ciências da Saúde*, v. 32, n. 3, p. 143-153, 2020. <https://doi.org/10.14295/vittalle.v32i3.12220>

LI, Bo-Qiong; LI, Xin-Cheng; LU, Xing. Microstructure and compressive properties of porous Ti-Nb-Ta-Zr alloy for orthopedic applications. *Journal of Materials Research*, v. 34, n. 24, p. 4045-4055, 2019. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.361>

LI, Chenjie et al. An efficient ZnO/AC catalyst for selective decomposition of methyl formate to methanol and CO. *Catalysis Communications*, v. 177, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106648>

LI, Christina W.; CISTON, Jim; KANAN, Matthew W. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. *Nature*, v. 508, n. 7497, p. 504-507, 2014. <https://doi.org/10.1038/nature13249>

LI, Hong et al. Fundamental aspects in CO₂ electro-reduction reaction and solutions from in situ vibrational spectroscopies. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(22\)64095-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(22)64095-6)

LI, Mei et al. Construction of Highly Active and Selective Polydopamine Modified Hollow ZnO/Co₃O₄ p-n Heterojunction Catalyst for Photocatalytic CO₂ Reduction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 30, p. 11465-11476, 2020. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04829>

LI, Yu Hang et al. Sharp-Tipped Zinc Nanowires as an Efficient Electrocatalyst for Carbon Dioxide Reduction. *Chemistry - A European Journal*, v. 24, n. 58, p. 15486-15490, 2018. <https://doi.org/10.1002/chem.201803015>

LIAO, Yusen et al. Efficient CO₂ capture and photoreduction by amine-functionalized TiO₂. *Chemistry - A European Journal*, v. 20, n. 33, p. 10220-10222, 2014. <https://doi.org/10.1002/chem.201403321>

LIAO, Yusen et al. Amine-functionalized ZnO nanosheets for efficient CO₂ capture and photoreduction. *Molecules*, v. 20, n. 10, p. 18847-18855, 2015. <https://doi.org/10.3390/molecules201018847>

LIN, Jing et al. Electroreduction of CO₂ toward High Current Density. *Processes MDPI*, 2022. <https://doi.org/10.3390/pr10050826>

LIN, Shuyu et al. Synthesis and Mechanism of 1D ZnO Based on Alkaline Dissolution-Conversion Strategy of High Stable and Soluble ε-Zn(OH)₂. *Small*, v. 20, n. 31, 2024. <https://doi.org/10.1002/sml.202312006>

LIU, Hai et al. Ceria -Mediated Dynamic Sn⁰ /Sn^{δ+} Redox Cycle for CO₂ Electroreduction. *ACS Catalysis*, v. 13, n. 7, p. 5033-5042, 2023. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c06135>

LIU, Kaihua et al. Simultaneous Achieving of High Faradaic Efficiency and CO Partial Current Density for CO₂ Reduction via Robust, Noble-Metal-Free Zn Nanosheets with Favorable Adsorption Energy. *Advanced Energy Materials*, v. 9, n. 21, 2019. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900276>

LOPES, Carla Vanessa Alves; ALBUQUERQUE, Guilherme Souza Cavalcanti de. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. *Saúde em Debate*, v. 42, n. 117, p. 518-534, 2018. <https://doi.org/10.1590/0103-1104201811714>

LOPES, Osmando F. et al. Zinc hydroxide/oxide and zinc hydroxy stannate photocatalysts as potential scaffolds for environmental remediation. *New Journal of Chemistry*, v. 39, n. 6, p. 4624-4630, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00324E>

LOPES, Osmando F.; VARELA, Hamilton. Effect of Annealing Treatment on Electrocatalytic Properties of Copper Electrodes toward Enhanced CO₂ Reduction. *ChemistrySelect*, v. 3, n. 31, p. 9046-9055, 2018. <https://doi.org/10.1002/slct.201802102>

LÜ, Fang et al. Nitrogen dopant induced highly selective CO₂ reduction over lotus-leaf shaped ZnO nanorods. *Materials Chemistry Frontiers*, v. 5, n. 11, p. 4225-4230, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1QM00344E>

LU, Yu et al. Efficient electrocatalytic reduction of CO₂ to CO on an electrodeposited Zn porous network. *Electrochemistry Communications*, v. 97, p. 87-90, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.11.002>

LUM, Yanwei; AGER, Joel W. Stability of Residual Oxides in Oxide-Derived Copper Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction Investigated with ¹⁸O Labeling. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 57, n. 2, p. 551-554, 2018. <https://doi.org/10.1002/anie.201710590>

LUO, Sicheng et al. Enhanced ethanol sensing performance of mesoporous Sn-doped ZnO. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 41, p. 535-543, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.001>

LUO, Wen et al. Boosting CO Production in Electrocatalytic CO₂ Reduction on Highly Porous Zn Catalysts. *ACS Catalysis*, v. 9, n. 5, p. 3783-3791, 2019. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b05109>

LUO, Wen et al. Electrochemical reconstruction of ZnO for selective reduction of CO₂ to CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 273, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119060>

MA, Chao et al. Rapid flame synthesis of carbon doped defective ZnO for electrocatalytic CO₂ reduction to syngas. *Electrochimica Acta*, v. 411, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140098>

MA, Ke; ZHANG, Shiyu; NIE, Weixuan. Heterogeneous Electrocatalytic CO₂ Reduction by Supported Molecular Catalysts Well Dispersed on Electrode Surface. *ChemElectroChem*, v. 12, n. 13, 2025. <https://doi.org/10.1002/celec.202500074>

MA, Mengmeng et al. Engineering the photoelectrochemical behaviors of ZnO for efficient solar water splitting. *Journal of Semiconductors*, v. 41, n. 9, p. 091702, 2020. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/9/091702>

MA, Sichao et al. Silver supported on titania as an active catalyst for electrochemical carbon dioxide reduction. *ChemSusChem*, v. 7, n. 3, p. 866-874, 2014. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300934>

MARCANDALLI, Giulia et al. Electrolyte Effects on CO₂ Electrochemical Reduction to CO. *Accounts of Chemical Research*, v. 55, n. 14, p. 1900-1911, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00080>

MARCINIAK, Michal et al. Optimal synthesis of oxidized mesoporous carbons for the adsorption of heavy metal ions. *Journal of Molecular Liquids*, v. 276, p. 630-637, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.042>

MARINHO, J. Z. et al. Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, n. 1, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/427172>

MARINHO, Juliane Z. et al. On the influence of hydrothermal treatment pH on the performance of Bi₂WO₆ as photocatalyst in the glycerol photoreforming. *Photochemical and Photobiological Sciences*, v. 21, n. 9, p. 1659-1675, 2022. <https://doi.org/10.1007/s43630-022-00249-5>

MARRENJO, Gonçalves J. et al. Modification of ZnO gas-diffusion-electrodes for enhanced electrochemical CO₂ reduction: optimization of operational conditions and mechanism investigation. *Materials Advances*, v. 5, p. 9231-9242, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4MA00750F>

MAYRINCK, Caroline et al. Synthesis, properties and applications of nanostructured zinc oxide. *Revista Virtual de Quimica*, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140078>

MEDIOUNI, Nouha et al. Impact of structural defects on the photocatalytic properties of ZnO. *Journal of Hazardous Materials Advances*, v. 6, p. 100081, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100081>

MENG, Yichen et al. Recent Advances in Electrochemical CO₂ Reduction Using CopperBased Catalysts. *Acta Physico Chimica Sinica*, v. 0, n. 0, p. 2006034- 0, 2020. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202006034>

MISTRY, Hemma et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nature Communications*, v. 7, 2016. <https://doi.org/10.1038/ncomms12123>

MOHAMMAD, Akbar; KAPOOR, Kshipra; MOBIN, Shaikh M. Improved Photocatalytic Degradation of Organic Dyes by ZnO-Nanoflowers. *ChemistrySelect*, v. 1, n. 13, p. 3483-3490, 2016. <https://doi.org/10.1002/slct.201600476>

MONDAL, Praloy. Oxygen vacancy induced anomalous Raman mode in intrinsic ZnO film. *Vibrational Spectroscopy*, v. 103, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102939>

MOU, Shiyong et al. Boron Phosphide Nanoparticles: A Nonmetal Catalyst for High-Selectivity Electrochemical Reduction of CO₂ to CH₃OH. *Advanced Materials*, v. 31, n. 36, 2019. <https://doi.org/10.1002/adma.201903499>

MORADI, Masoud et al. Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.038>

NAZAROV, A. et al. An SKP and EIS investigation of amine adsorption on zinc oxide surfaces. *Surface and Interface Analysis*, v. 43, n. 10, p. 1286-1298, out. 2011. <https://doi.org/10.1002/sia.3710>

NAZ, Rabbia; TAHIR, Muhammad. Recent Developments in Metal-free Materials for Photocatalytic and Electrocatalytic Carbon Dioxide Conversion into Value Added Products. *Energy & Fuels*, v. 39, n. 13, p. 6127-6150, 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c00175>

NGUYEN, Dang Le Tri et al. Selective CO₂ Reduction on Zinc Electrocatalyst: The Effect of Zinc Oxidation State Induced by Pretreatment Environment. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, n. 12, p. 11377-11386, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02460>

NGUYEN, Tu N.; DINH, Cao-Thang. Gas diffusion electrode design for electrochemical carbon dioxide reduction. *Chemical Society Reviews*, v. 49, n. 21, p. 7488-7504, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0CS00230E>

NOGUEIRA, André E. et al. CuO Decoration Controls Nb₂O₅ Photocatalyst Selectivity in CO₂ Reduction. *ACS Applied Energy Materials*, v. 3, n. 8, p. 7629-7636, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01047>

NOSSOL, Arlene B. S. et al. Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito TiO₂/Óxido de grafeno. *Quimica Nova*, v. 39, n. 6, p. 686-690, 2016.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 11, n. 4, p. 157-178, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>

OOKA, Hideshi; HUANG, Jun; EXNER, Kai S. The Sabatier Principle in Electrocatalysis: Basics, Limitations, and Extensions. *Frontiers in Energy Research*, 2021. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.654460>

OVERA, Sean et al. Electrochemical Approaches for CO₂ Conversion to Chemicals: A Journey toward Practical Applications. *Accounts of Chemical Research*, v. 55, n. 5, p. 638-648, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00674>

PANDEY, Bhamini et al. Phyto-fabrication of zinc oxide nanoparticles using *Ficus religiosa* and its potential application in degradation of crystal violet dye. *Applied Chemical Engineering*, v. 6, n. 3, p. 2024, 2023. <https://doi.org/10.24294/ace.v6i3.2024>

PATIL, Santosh S. et al. Green approach for hierarchical nanostructured Ag-ZnO and their photocatalytic performance under sunlight. *Catalysis Today*, v. 260, p. 126-134, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.004>

PĂTRU, Alexandra et al. Design Principles of Bipolar Electrochemical Co-Electrolysis Cells for Efficient Reduction of Carbon Dioxide from Gas Phase at Low Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 166, n. 2, p. F34-F43, 2019. <https://doi.org/10.1149/2.1221816jes>

PORRAWATKUL, P. et al. Morphology-dependent photocatalytic performance of ZnO nanostructures in organic dye and antibiotic degradation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 21, n. 11, p. 7397-7414, 2024. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05530-x>

PUPPIN, Lara 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. <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.16>

PUPPIN, Lara G. et al. Effect of the oxidation state and morphology of SnO_x-based electrocatalysts on the CO₂ reduction reaction. *Journal of Materials Research*, v. 36, n. 20, p. 4240-4248, 2021. <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00250-1>

QAMAR, M. Tariq et al. Synthesis, characterization, and sunlight mediated photocatalytic activity of CuO coated ZnO for the removal of nitrophenols. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 7, n. 16, p. 8757-8769, 2015. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01273>

RAJKUMAR, S. et al. Enhanced electrochemical performance of aminophenol-modified ZnO as electrode material for supercapacitors. *Ionics*, v. 28, n. 2, p. 859-869, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04321-5>

RASMUSSEN, John W. et al. Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2010. <https://doi.org/10.1517/17425247.2010.502560>

RAUF, Muhammad A. et al. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2-3, p. 373-378, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.017>

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>

RESENDE LEITE, Ramon et al. Precursor effect on the hydrothermal synthesis of pure ZnO nanostructures and enhanced photocatalytic performance for norfloxacin degradation. *Chemical Engineering Journal*, v. 496, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154374>

REZAEI, A.; KATOUEIZADEH, E.; ZEBARJAD, S. M. Investigation of the parameters affecting the morphology of zinc oxide (ZnO) nanoparticles synthesized by precipitation method. *Materials Today Chemistry*, v. 26, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101239>

ROSEN, Jonathan et al. Electrodeposited Zn Dendrites with Enhanced CO Selectivity for Electrocatalytic CO₂ Reduction. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 8, p. 4586-4591, 7 ago. 2015. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00922>

SAKTHIVEL, Thangavel et al. Utilization of the internal electric field in semiconductor photocatalysis: A short review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.034>

SAXENA, Priyam et al. Sociodemographic drivers of waste management behaviors and public perceptions of environmental contaminants in coastal communities of Newfoundland, Canada. *Journal of Environmental Management*, v. 377, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.124654>

ŠĆEPANOVIĆ, M. et al. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, n. 9, p. 914-921, 2010. <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>

SERHAN, Michael et al. Total iron measurement in human serum with a smartphone. In: *American Institute of Chemical Engineers*, 2019.

SERRANO, J. et al. Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 69, n. 9, 2004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094306>

SHEN, Huidong et al. Photocatalytic Reduction of CO₂ by Metal-Free-Based Materials: Recent Advances and Future Perspective, 2020. <https://doi.org/10.1002/solr.201900546>

SILVA, Fernando B. F. et al. Tuning the Photocatalytic Activity of Tin Oxide through Mechanical Surface Activation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 33, n. 7, p. 725-733, 2022. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220009>

SILVA, Hugo et al. Simple hydrothermal synthesis method for tailoring the physicochemical properties of ZnO: Morphology, surface area and polarity. RSC Advances, v. 4, n. 59, p. 31166-31176, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA05002A>

SINGH, Chandra Kant et al. Managing the complexity of emerging contaminants in aquatic environments: exploring their ecotoxicological impacts, detection techniques, and the use of innovative technologies for their remediation. Discover Catalysis, v. 2, n. 1, 2025. <https://doi.org/10.1007/s44344-025-00013-8>.

SONG, Jiahe et al. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride with g-C₃N₄/Ag/AgBr composites. Frontiers in Chemistry, v. 10, 2022. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1069816>

SHRINIVAS, S.; REVANASIDDAPPA, M. Analytical Stability Indicative Method Development and Validation by High Pressure Liquid Chromatography for Assay in Ciprofloxacin hydrochloride Drug Substances. American Journal of Analytical Chemistry, v. 06, n. 09, p. 719-730, 2015. <https://doi.org/10.4236/ajac.2015.69069>

SONG, Yanpeng et al. Supporting information Boosting CO₂ Electroreduction via The Construction of A Stable ZnS/ZnO Interface. [S.l.: S.n.].

SPIES, Laura et al. Mn I -Functionalized Covalent Organic Framework as Efficient Electrocatalyst for CO₂ Reduction in a Catholyte-Free Zero-Gap Electrolyzer. Advanced Functional Materials, 2502953, 1-10, 2025. <https://doi.org/10.1002/adfm.202502953>

SPURGEON, Joshua M.; KUMAR, Bijandra. A comparative technoeconomic analysis of pathways for commercial electrochemical CO₂ reduction to liquid products. Energy and Environmental Science, v. 11, n. 6, p. 1536-1551, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8EE00097B>

STAMATELOS, Ilias et al. Zn-Based Catalysts for Selective and Stable Electrochemical CO₂ Reduction at High Current Densities. ACS Applied Energy Materials, v. 5, n. 11, p. 13928-13938, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02557>

SU, Xiaowen et al. Influence of Wurtzite ZnO Morphology on Piezophototronic Effect in Photocatalysis. Catalysts, v. 12, n. 9, p. 946, 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12090946>

SUBHASH KANASE, Rohini et al. Surface engineering of ZnO electrocatalyst by N doping towards electrochemical CO₂ reduction. Journal of Energy Chemistry, v. 88, p. 71-81, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.09.007>

WANG, Chong et al. Simultaneous preparation of ZnO/rGO composites through Zn(OH)₂ decomposition and graphite oxide reduction and their photocatalytic properties. *Environmental science and pollution research international*, v. 31, n. 3, p. 4881-4896, 2024. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-31459-8>

WANG, Hao et al. Recent insights on the use of modified Zn-based catalysts in eCO₂RR. *Nanoscale*, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3NR05344J>

WANG, Mingsong et al. Electronic structure and optical properties of Zn(OH)₂: LDA+U calculations and intense yellow luminescence. *RSC Advances*, v. 5, n. 106, p. 87496-87503, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA17024A>

WANG, Tiantian et al. Sub-nanometric Pt clusters supported Co aerogel electrocatalyst with hierarchical micro/nano-porous structure for hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 343, p. 123546, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123546>

WANG, Tianwei et al. Fe nanoparticles confined by multiple-heteroatom-doped carbon frameworks for aqueous Zn-air battery driving CO₂ electrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 655, p. 176-186, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.157>

WANG, Ying et al. An emerging direction for nanozyme design: from single-atom to dual-atomic-site catalysts. *Nanoscale*, v. 15, n. 45, p. 18173-18183, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3NR04853E>

WANG, Zhenkai et al. Oxone activation by UVA-irradiated FeIII-NTA complex: Efficacy, radicals formation and mechanism on crotamiton degradation. *Chemical Engineering Journal*, v. 408, p. 127324, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127324>

WEI, Tianran et al. Oxygen Vacancy-Rich Amorphous Copper Oxide Enables Highly Selective Electroreduction of Carbon Dioxide to Ethylene. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, v. 39, n. 2, p. 1-9, 2023.

XIE, Juan et al. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 15, p. 6358-6363, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.105>

XUE, Lei et al. Surface modification and reconstruction of ZnO hollow microspheres for selective electro-reduction of CO₂ to CO. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 882, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160703>

YANG, Chuanju et al. Electrocatalytic C-N coupling for urea synthesis: a critical review. *Green Chemistry*, v. 26, n. 9, p. 4908-4933, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3GC04920E>

YANG, Xiao-Mei et al. Polydopamine surface functionalized submicron ZnO for broadening the processing window of 3D printable PLA composites. *Journal of Polymer Research*, v. 30, n. 5, p. 165, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03540-w>

YOON, Jinsoo; OH, Seong Geun. Synthesis of amine modified ZnO nanoparticles and their photocatalytic activities in micellar solutions under UV irradiation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 96, p. 390-396, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.01.043>

YUAN, Lei et al. Advances and challenges of electrolyzers for large-scale CO₂ electroreduction. *Materials Reports: Energy*, v. 3, n. 1, p. 100177, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2023.100177>

ZENG, Juqin et al. A study of the effect of electrode composition on the electrochemical reduction of CO₂. *Catalysis Today*, v. 397-399, p. 463-474, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.014>

ZHANG, Tierui et al. Site-specific nucleation and growth kinetics in hierarchical nanosyntheses of branched ZnO crystallites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 33, p. 10960-10968, 2006. <https://doi.org/10.1021/ja0631596>

ZHANG, Xu et al. New trends in the development of CO₂ electrochemical reduction electrolyzer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 2, p. 112369, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112369>

ZHANG, Yangyang et al. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *Journal of Nanomaterials*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/624520>

ZHANG, Yuefeng et al. Electrochemical CO₂ reduction over nitrogen-doped SnO₂ crystal surfaces. *Journal of Energy Chemistry*, v. 33, p. 22-30, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.08.017>

ZHANG, Zheng et al. Electrocatalytic synthesis of C-N coupling compounds from CO₂ and nitrogenous species. *SusMat*, v. 4, n. 2, 2024b. <https://doi.org/10.1002/sus2.193>

ZHAO, Chenchen; WANG, Jianlong. Electrochemical reduction of CO₂ to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 293, p. 161-170, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.084>

ZHAO, Jing et al. Structure and photocatalytic activity of Ni-doped ZnO nanorods. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 8, p. 1207-1210, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.04.008>

ZHAO, Wenhao et al. Photocatalytic overall water splitting endowed by modulation of internal and external energy fields. *Chemical Science*, v. 15, n. 42, p. 17292-17327, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4SC05065G>

ZHENG, Min; WU, Jiaqing. One-step synthesis of nitrogen-doped ZnO nanocrystallites and their properties. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 11, p. 5656-5661, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.091>

ZHENG, Tingting et al. Large-Scale and Highly Selective CO₂ Electrocatalytic Reduction on Nickel Single-Atom Catalyst. *Joule*, v. 3, n. 1, p. 265-278, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.10.015>

ZHOU, Wei; LI, Mengmeng; ACHAL, Varennyam. A comprehensive review on environmental and human health impacts of chemical pesticide usage. *Emerging Contaminants* KeAi Communications Co, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2024.100410>

ZHU, Shuaikang et al. Core-shell ZnO@Cu₂O as catalyst to enhance the electrochemical reduction of carbon dioxide to C₂ products. *Catalyst* v. 11, n. 5, 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11050535>

ZOU, Yuqin; WANG, Shuangyin. An Investigation of Active Sites for electrochemical CO₂ Reduction Reactions: From In Situ Characterization to Rational Design. *Advanced Science* John Wiley and Sons Inc, 2021. <https://doi.org/10.1002/advs.202003579>

ZULFIQAR et al. Oxygen vacancies induced room temperature ferromagnetism and enhanced dielectric properties in Co and Mn co-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 32, n. 7, p. 9463-9474, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05610-5>

Wood, D. L.; Aboxatxies, B. L.; Hill, M.; Jersey, T.; Tauc, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors; v. 5, 1972. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>