

Valorização de Resíduos Plásticos Acoplada à Eletrólise de Água do Mar Poluída Utilizando um Eletrodo Bifuncional à Base de Ru-Ni-MnO₂

Jhonatam Pinheiro Mendonça,^{1,2} Santiago José Alejandro Figueroa,³ Pedro Nothaft Romano,^{2,4,5,6} João Monnerat Araújo Ribeiro de Almeida,^{1,2} Marco Aurélio Suller Garcia,^{2,6}

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro 21941-909, RJ, Brazil.

²LIPCAT (Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise), UFRJ, Rio de Janeiro 21941-594, RJ, Brazil.

³Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas, SP, Brazil.

⁴Programa de Pós-Graduação em Química (PGQu), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Rio de Janeiro, Brazil 21941-909.

⁵Campus Duque de Caxias, UFRJ, Rio de Janeiro 25025-010, RJ, Brazil.

⁶Nanotechnology Engineering Program, Alberto Luiz Coimbra Institute for Graduate Studies and Research in Engineering, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro 21941-972, RJ, Brazil.

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, propomos um eletrocatalisador bifuncional à base de Ru-Ni-MnO₂ crescido diretamente sobre espuma de níquel (NF), visando a produção sustentável de hidrogênio (H₂) acoplada à valorização de resíduos plásticos. A estrutura hierárquica foi sintetizada por via hidrotérmica e tratada termicamente, resultando em *nanosheets* interconectados com excelente dispersão dos metais. O material apresentou alto desempenho para a reação de evolução de oxigênio (OER) e para a oxidação de etilenoglicol (EGOR), com sobrepotencial de apenas 106 mV a 10 mA cm⁻², superando o RuO₂ comercial. O uso de etilenoglicol derivado da hidrólise alcalina de PET reduziu o sobrepotencial em 230 mV. Para a reação de evolução de hidrogênio (HER), o catalisador mostrou bom desempenho mesmo em água do mar poluída, com baixa taxa de corrosão (0,05 mm/ano). Os resultados demonstram que o Ru-Ni-MnO₂/NF é um catalisador promissor para sistemas eletroquímicos integrados, combinando geração de H₂ e reaproveitamento de resíduos plásticos.

Palavras-chave: HER, EGOR, PET, heteroestrutura, eletrólise em água do mar.

ABSTRACT - In this work, we propose a bifunctional Ru-Ni-MnO₂-based electrocatalyst directly grown on nickel foam (NF) for sustainable hydrogen (H₂) production coupled with plastic waste valorization. The hierarchical structure was synthesized via a hydrothermal route followed by thermal treatment, yielding interconnected nanosheets with excellent metal dispersion. The material showed high performance for the oxygen evolution reaction (OER) and ethylene glycol oxidation reaction (EGOR), reaching an overpotential of only 106 mV at 10 mA cm⁻², surpassing commercial RuO₂. The use of ethylene glycol derived from PET alkaline hydrolysis reduced the overpotential by 230 mV. For the hydrogen evolution reaction (HER), the catalyst performed well even in polluted seawater, showing a low corrosion rate (0.05 mm/year). These results demonstrate that Ru-Ni-MnO₂/NF is a promising electrocatalyst for integrated systems that enable simultaneous H₂ generation and plastic waste upcycling.

Keywords: HER, EGOR, PET, heterostructure, seawater electrolysis.

Introdução

O H₂ tem se destacado nas estratégias de descarbonização por sua versatilidade energética e aplicação em setores industriais e de transporte. Simultaneamente, a crescente poluição por resíduos plásticos, como o PET, impõe sérios impactos ambientais devido à sua alta persistência¹, sendo que a hidrólise alcalina do PET surge como alternativa promissora para sua valorização, gerando ácido tereftálico e etilenoglicol (EG), este último de recuperação desafiadora por métodos convencionais.² Nesse contexto, a utilização da

oxidação eletroquímica do etilenoglicol (EGOR) em eletrólise permite reduzir o sobrepotencial da produção de H₂ e aproveitar resíduos orgânicos.

Além disso, o uso de água do mar ou poluída surge como alternativa à água doce, embora envolva desafios como corrosão e contaminação. Nesse cenário, MnO₂ destaca-se por sua abundância e atividade redox, mas sua baixa condutividade requer melhorias estruturais. A dopagem com Ni e Ru tem mostrado avanços na atividade catalítica, tornando as heteroestruturas baseadas em MnO₂ soluções

promissoras para eletrólise em ambientes adversos.^{3,4} Assim, a engenharia de heteroestruturas contendo esses compostos representa uma estratégia promissora para viabilizar sistemas integrados de eletrólise que operem com elevada eficiência mesmo em ambientes complexos, como águas residuais ou salinas.

Experimental

Síntese do material

A heteroestrutura Ru-Ni-MnO₂ foi sintetizada diretamente sobre substrato de espuma de níquel (NF) por método hidrotérmico seguido de calcinação. Inicialmente, a espuma de níquel (1 cm²) foi tratada com solução de HCl 2 mol L⁻¹ para remoção de óxidos superficiais, lavada com água deionizada e etanol, e seca a 80 °C. Em seguida, uma solução aquosa contendo MnSO₄·H₂O, KMnO₄, NiCl₂·6H₂O e RuCl₃·xH₂O foi preparada e transferida, junto com o NF, para um autoclavo de aço inoxidável com revestimento de Teflon. A reação hidrotérmica foi conduzida a 120 °C por 12 h. Após resfriamento, o material foi lavado, seco a 80 °C e posteriormente calcinado a 350 °C por 4 h em ar, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Testes catalíticos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT 302N, empregando uma célula de três eletrodos, sendo Ag/AgCl e Folha de Platina como eletrodo de referência e contra-eletrodo, respectivamente. Os eletrodos de trabalho consistiram nos materiais sintetizados (MnO₂/NF, Ni-MnO₂/NF e Ru-Ni-MnO₂/NF), com área geométrica de 1 cm².

Resultados e Discussão

A caracterização morfológica da heteroestrutura Ru-Ni-MnO₂/NF por microscopia eletrônica revelou a formação de *nanosheets* interconectados com alta uniformidade (**Figura 1A**). As imagens de TEM (**Figura 1B**) mostraram folhas ultrafinas e franjas de rede cristalina bem definidas (**Figura 1C**), indicando elevada cristalinidade e potencial área superficial ativa.

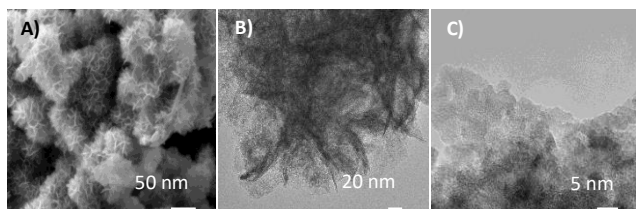


Figura 1. A) MEV, B) MET e C) MET de alta-resolução do catalisador Ru-Ni-MnO₂/NF.

No que tange ao desempenho catalítico, o eletrocatalisador Ru-Ni-MnO₂/NF apresentou excelente eficiência para OER em KOH 1 mol L⁻¹, com sobrepotencial de apenas 106 mV a 10 mA cm⁻² (Figura 2B), superando

MnO₂, Ni-MnO₂ e o RuO₂ comercial. Quando o etilenoglicol derivado de PET foi adicionado como agente doador de elétrons, o potencial caiu para 1,15 V (Figura 2C), refletindo a maior favorabilidade termodinâmica da EOR em relação à OER. Para HER, o Ru-Ni-MnO₂ também se destacou frente aos demais óxidos testados, com sobrepotencial de 324 mV (Figura 2E). Além disso, o desempenho manteve-se estável mesmo em eletrólitos contendo NaCl e água do mar (Figura 2F), reforçando a robustez do sistema para aplicação em eletrólise híbrida com aproveitamento de resíduos.

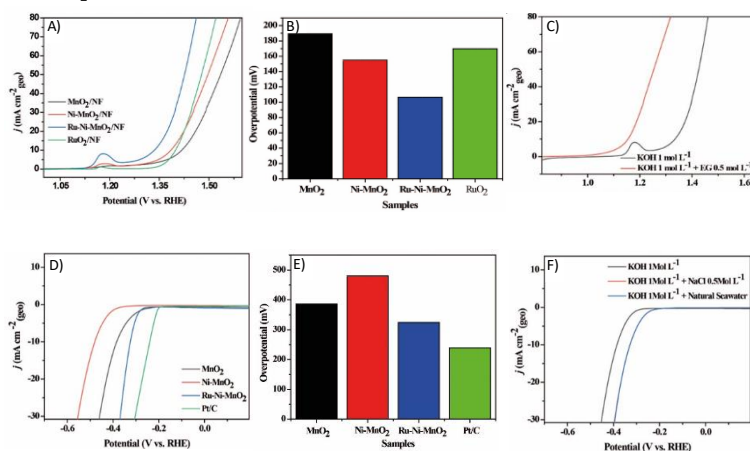


Figura 2. A) Curvas de voltametria linear para a OER em KOH 1 mol L⁻¹ dos materiais MnO₂, Ni-MnO₂, Ru-Ni-MnO₂/NF e RuO₂ comercial. B) Comparação dos sobrepotenciais de OER dos diferentes materiais a 10 mA cm⁻². C) Comparação do desempenho anódico em KOH 1 mol L⁻¹ puro e com adição de 0,5 mol L⁻¹ de etilenoglicol (EG). D) Curvas de LSV para a HER em KOH 1 mol L⁻¹. E) Comparação dos sobrepotenciais de HER dos diferentes materiais a 10 mA cm⁻². F) Avaliação da HER em diferentes eletrólitos: KOH, KOH + NaCl e água do mar natural.

Conclusões

A heteroestrutura Ru-Ni-MnO₂/NF apresentou morfologia hierárquica com nanosheets ultrafinos e cristalinos, favorecendo a atividade eletrocatalítica. Demonstrou baixo sobrepotencial para OER (106 mV a 10 mA cm⁻²) e desempenho ainda melhor com hidrolisado de PET, reduzindo o sobrepotencial em 230 mV. Os resultados indicam seu potencial como catalisador bifuncional para eletrólise eficiente e valorização de resíduos plásticos.

Agradecimentos

Agradecimentos à CAPES e FAPERJ.

Referências

- Jiang, M.; Wang, X.; Xi, W.; Yang, P.; Zhou, H.; Duan, J.; Ratova, M.; Wu, D. Chemical Catalytic Upgrading of Polyethylene Terephthalate Plastic Waste into Value-Added Materials, Fuels and Chemicals. *Sci. Total Environ.* **2024**, *912*, 169342. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169342>.
- Jin, H.; Xu, J.; Liu, H.; Shen, H.; Yu, H.; Jaroniec, M.; Zheng, Y.; Qiao, S.-Z. Emerging Materials and Technologies for Electrocatalytic Seawater Splitting. *Sci. Adv.* **2023**, *9* (42), <https://doi.org/10.1126/sciadv.ad7755>.
- Zhang, H.; Jia, Y.; Li, Y.; Wang, L.; Ouyang, C.; Zhong, S. Ni/Ce Co-Doping δ-MnO₂ Nanosheets with Oxygen Vacancy for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrog. Energy* **2023**, *48* (7), 2652–2662. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.124>.
- Lin, C.; Li, J.-L.; Li, X.; Yang, S.; Luo, W.; Zhang, Y.; Kim, S.-H.; Kim, D.-H.; Shinde, S. S.; Li, Y.-F.; Liu, Z.-P.; Jiang, Z.; Lee, J.-H. In-Situ Reconstructed Ru Atom Array on α-MnO₂ with Enhanced Performance for Acidic Water Oxidation. *Nat. Catal.* **2021**, *4* (12), 1012–1023. <https://doi.org/10.1038/s41499-021-00703-0>.