

Aproveitamento de biomassa de semente de abóbora na síntese de pontos quânticos para modificação de Fe_2O_3 em reação de redução de oxigênio

Fellipe dos Santos Pereira^{*1}, Victor Magno Paiva¹, Eliane D'Elia¹.

¹Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica – Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

Resumo

RESUMO - Neste trabalho, microtubos de óxido de ferro (Fe_2O_3) foram funcionalizados com pontos quânticos de carbono derivados da biomassa de sementes de abóbora (PQCs), com o objetivo de aplicar na reação de redução de oxigênio (RRO) para produção seletiva de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os ensaios eletroquímicos mostraram que o Fe_2O_3 -PQCs apresentou maior densidade de corrente catódica, melhor seletividade para H_2O_2 e parâmetros cinéticos mais favoráveis do que os microtubos de Fe_2O_3 , indicando o favorecimento da via de dois elétrons. Os resultados sugerem uma interação sinérgica entre Fe_2O_3 e os PQCs, contribuindo para maior eficiência catalítica. Como continuidade, será investigada a influência da razão Fe_2O_3 :PQCs na atividade e seletividade da RRO.

Palavras-chave: Óxido de ferro, pontos quânticos de carbono, biomassa, RRO.

ABSTRACT - In this work, iron oxide (Fe_2O_3) microtubes were functionalized with carbon quantum dots (CQDs) derived from pumpkin seed biomass, aiming to apply them in the oxygen reduction reaction (ORR) for the selective production of hydrogen peroxide (H_2O_2). Electrochemical tests revealed that the Fe_2O_3 -CQDs composite exhibited higher cathodic current density, improved selectivity toward H_2O_2 , and more favorable kinetic parameters compared to pristine Fe_2O_3 microtubes, indicating a preference for the two-electron pathway. The results suggest a synergistic interaction between Fe_2O_3 and the CQDs, contributing to enhanced catalytic efficiency. As a next step, the influence of the Fe_2O_3 :CQD ratio on ORR activity and selectivity will be investigated.

Keywords: Iron oxide, carbon quantum dots, biomass, ORR.

Introdução

Atualmente, o Fe_2O_3 destaca-se como um semicondutor abundante, estável e de baixo custo, com potencial eletrocatalítico a ser otimizado. Fe_2O_3 possui boa estabilidade química, propriedades redox ajustáveis e sítios ativos que favorecem a adsorção de oxigênio e a formação de espécies reativas, sendo promissor para a geração seletiva de H_2O_2 . A funcionalização de sua superfície com PQCs derivados de biomassa, representa uma abordagem promissora para melhorar suas propriedades eletrônicas e sua atividade catalítica.¹

Os PQCs oriundos de fontes renováveis exibem elevada área superficial, rica funcionalização superficial e comportamento eletrônico ajustável, favorecendo a adsorção seletiva de oxigênio e a geração preferencial de H_2O_2 . A imobilização desses nanomateriais sobre Fe_2O_3 cria uma interface sinérgica capaz de promover a separação eficiente de cargas e reduzir a sobrepotencial da RRO, contribuindo para sistemas eletroquímicos mais seletivos,

sustentáveis e com potencial de aplicação em tratamento de águas, síntese verde e energia limpa.²

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar um material híbrido à base de Fe_2O_3 e pontos quânticos de biomassa visando sua aplicação como eletrocatalisador eficiente e seletivo para a geração eletroquímica de H_2O_2 via RRO.

Experimental

Síntese dos microtubos de Fe_2O_3

Nanopartículas de Fe_2O_3 foram sintetizadas por via hidrotérmica na presença de etilenoglicol. Para isso, 1,57 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 726 mg de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 70 mL de etilenoglicol e agitados por 10 min. Em seguida, adicionaram-se 70 mL de etanol, com agitação por mais 15 min. A mistura foi transferida para autoclave revestida com teflon e tratada a 160 °C por 16 h. O produto foi lavado com água e etanol, centrifugado (5000 rpm, 5 min) e seco a 60 °C

Síntese dos PQCs

Os PQCs foram sintetizados a partir de resíduos de biomassa utilizando um processo assistido por reator autoclave. A metodologia emprega condições controladas de temperatura e pressão, garantindo a formação das partículas de carbono com tamanho e morfologia uniformes. Após o tratamento térmico, os produtos foram purificados e secos pelo processo de liofilização.

Impregnação dos PQCs nos microtubos de Fe_2O_3

Em 20 mL de água deionizada, adicionou-se os microtubos de Fe_2O_3 e os PQCs em uma razão 1:1. A mistura resultante foi agitada durante 24h. Após o período de agitação, o material sólido foi recuperado por centrifugação e submetido à secagem em estufa a 50 °C por 12 horas.

Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula convencional de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado foi utilizado como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano como eletrodo de referência e o eletrodo de platina como contra-eletrodo. A suspensão catalítica foi preparada com Nafion, metanol, água deionizada e 2,5 mg do catalisador, seguida de sonicação por 1 h. Foram aplicados 20 μL da suspensão sobre o eletrodo previamente polido e seco à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas em solução 0,1M de KOH saturada com oxigênio.

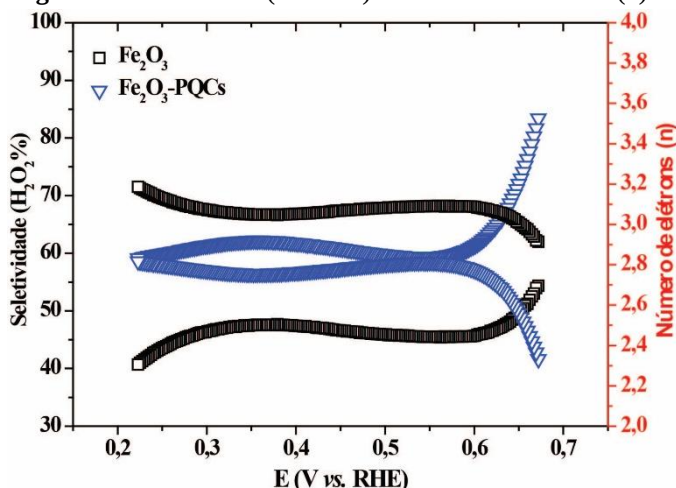
Resultados e Discussão

Os dados obtidos utilizando um eletrodo de disco-anel rotativo (RRDE) permitiram calcular o número de elétrons transferidos (n) e a seletividade para H_2O_2 durante a RRO nos diferentes eletrocatalisadores, como mostra a **Figura 1**. O material Fe_2O_3 apresentou valores de n entre 2,9 e 3,2 na faixa de 0,67 a 0,23 V vs. RHE, com seletividade praticamente constante entre 54% e 40%, indicando uma variação significativa no mecanismo de redução das moléculas de oxigênio. O Fe_2O_3 -PQCs apresentou n entre 2,3 e 2,8 e seletividade de 83% a 59%, sugerindo uma contribuição ligeiramente maior ao mecanismo de $2e^-$ em razão da maior seletividade quando comparado aos microtubos de Fe_2O_3 . Esses resultados evidenciam o efeito da composição e estrutura do catalisador na seletividade da RRO para H_2O_2 .

Observou-se também que, apesar de apresentarem mesmo potencial de início ($E_0 = 0,7$ V vs. RHE), o Fe_2O_3 -PQCs apresentou maior densidade de corrente catódica (1,12 mV.cm^{-2}), menor inclinação de Tafel (84 mV.dec^{-1}) e potencial de meia onda mais positivo ($E_{1/2} = 0,56$ V vs. RHE) em comparação aos microtubos de Fe_2O_3 (1,02 mV.cm^{-2} , 86 mV.dec^{-1} e $E_{1/2} = 0,55$ V vs. RHE). Esses

resultados indicam uma variação na cinética eletroquímica para a RRO, possivelmente associada à presença dos pontos quânticos, que provavelmente podem estar promovendo maior área superficial ativa, maior densidade de estados eletrônicos e melhor separação de cargas.

Figura 1. Seletividade ($\text{H}_2\text{O}_2\%$) e número de elétrons (n)



calculados para os eletrocatalisadores Fe_2O_3 e Fe_2O_3 -PQCs.

Conclusões

A modificação do Fe_2O_3 com pontos quânticos de biomassa aumentou significativamente a seletividade e a atividade eletrocatalítica para a RRO via mecanismo de $2e^-$, favorecendo a formação de H_2O_2 . Como perspectiva futura, propõe-se investigar diferentes razões entre Fe_2O_3 e PQCs para otimizar o desempenho do material.

Agradecimentos

Programa Químico de Petróleo e Biocombustíveis (PRH-IQ/UFRJ), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), ao Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica (LABEE – UFRJ) e ao Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise (LIPCAT-UFRJ).

Referências

- Chutia, B. & Bharali, P.. *Catal Commun.* **2022**, 164, 106432.
- Wang, N. *et al.*. *ACS Catal* **12**, 4156–4164 (2022)
N. Wang, X. Zhao, R. Zhang, S. Yu, Z. H. Levell, C. Wang, S. Ma, P. Zou, L. Han, J. Qin, L. Ma, Y. Liu, and H. L. Xin. *ACS Catalysis.* **2022**, 12 (7), 4156-4164.