

Nanoesferas de carbono dopadas com nitrogênio para produção sustentável de H_2O_2 via 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 - Nanoesferas de carbono dopadas com nitrogênio foram sintetizadas a partir de ureia e ácido cítrico e aplicadas na reação de redução de oxigênio (RRO) para produção seletiva de H_2O_2 . Os testes eletroquímicos indicaram alta seletividade (até 99,9%) e atividade superior em comparação ao carbono Vulcan, mesmo em potenciais mais negativos. O bom desempenho é atribuído à presença de nitrogênios ativos (piridínico e pirrólico) e à morfologia esférica, que favorecem a formação do intermediário OOH^* . Os resultados destacam o potencial das nanoestruturas como catalisadores sustentáveis para eletrossíntese de H_2O_2 .

Palavras-chave: Nanomateriais, carbono, RRO, H_2O_2 .

ABSTRACT - Nitrogen-doped carbon nanospheres were synthesized using urea and citric acid and applied in the oxygen reduction reaction (ORR) for the selective production of H_2O_2 . Electrochemical tests demonstrated high selectivity (up to 99.9%) and superior activity compared to Vulcan carbon, even at more negative potentials. The excellent performance is attributed to the presence of active nitrogen species (pyridinic and pyrrolic) and the spherical morphology, which promote the formation of the OOH^* intermediate. These results highlight the potential of the nanostructures as sustainable catalysts for the electrosynthesis of H_2O_2 .

Keywords: Nanomaterials, carbon, ORR, H_2O_2 .

Introdução

Materiais carbonáceos dopado têm emergido como materiais altamente promissores para aplicações em catálise eletroquímica, especialmente na produção seletiva H_2O_2 via RRO pela via de dois elétrons. A RRO desempenha um papel central em tecnologias limpas, como células a combustível, baterias metal-ar e, mais recentemente, na eletrossíntese descentralizada de H_2O_2 , uma alternativa ambientalmente amigável ao tradicional processo de antraquinona. Nesse contexto, os materiais carbonáceos ganham destaque devido à sua elevada área superficial, estabilidade química, condutividade elétrica e, principalmente, à possibilidade de serem funcionalizados para otimizar a atividade catalítica.

A dopagem com nitrogênio é uma das estratégias mais eficazes para melhorar o desempenho catalítico do carbono, uma vez que modifica sua estrutura eletrônica e introduz sítios ativos que favorecem a adsorção e ativação do O_2 , promovendo a formação do intermediário *OOH e direcionando a reação seletivamente para a formação de H_2O_2 . As diferentes configurações de nitrogênio, como o piridínico, pirrolítico e grafítico, exercem papéis distintos na

modulação da densidade eletrônica e na estabilidade dos sítios ativos.¹

Estruturas como nanoesferas oferecem vantagens adicionais, como maior uniformidade morfológica, melhor acessibilidade aos sítios ativos e maior eficiência no transporte de massa, resultando em desempenho catalítico superior. Dessa forma, os materiais carbonáceos dopados com nitrogênio representam uma plataforma versátil e eficiente para o desenvolvimento de eletrocatalisadores sustentáveis voltados à produção seletiva de H_2O_2 , contribuindo para o avanço de tecnologias limpas e descentralizadas de geração de oxidantes.²

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar materiais nanoesferas de carbono dopadas com nitrogênio, avaliando sua atividade e seletividade para a produção eletroquímica de H_2O_2 via RRO.

Experimental

Síntese das nanoesferas de carbono

Nanoesferas de carbono dopadas com nitrogênio foram sintetizadas a partir da mistura de ácido cítrico com ureia, submetida a aquecimento em banho de óleo a 200 °C por 60 minutos. Após o tratamento térmico, o material foi

purificado por diálise e posteriormente seco por liofilização, resultando em um pó de coloração amarronzada, utilizado como eletrocatalisador para a RRO.

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 μ L 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 por meio de experimentos utilizando eletrodo de disco-anel rotativo (RRDE) permitiram determinar o número de elétrons transferidos (n) e a seletividade para H_2O_2 durante a RRO nos diferentes eletrocatalisadores. As nanoesferas de carbono dopadas com nitrogênio apresentaram valores de n entre 2,00 e 2,33 na faixa de 0,73 a 0,22 V vs. RHE, com seletividade variando de 99,92% a 83,23%, indicando um favorecimento da via de dois elétrons. Em comparação, o carbono comercial Vulcan XC-72 apresentou valores de n entre 2,10 e 3,01, com seletividade para H_2O_2 entre 97,77% e 46,50% na janela de potencial de 0,72 a 0,22 V vs. RHE, pois em potenciais mais negativos, sua seletividade caía significativamente.

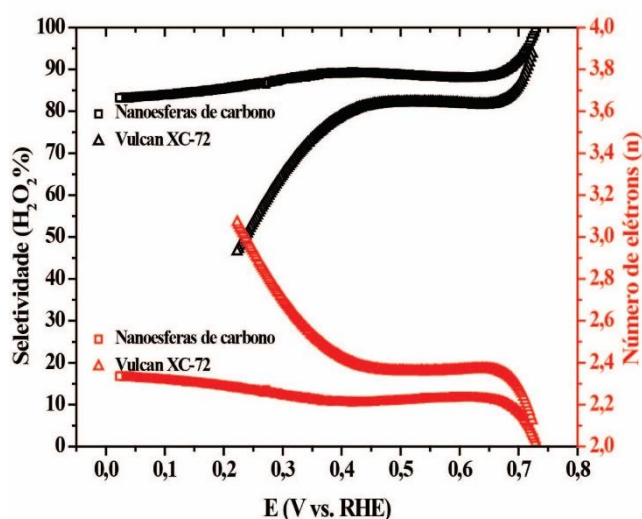


Figura 1. Seletividade ($H_2O_2\%$) e número de elétrons (n) calculados para as nanoesferas de carbono e o carbono comercial, Vulcan XC-72.

Esses resultados evidenciam a superioridade catalítica das nanoesferas dopadas com nitrogênio, atribuída à presença de sítios ativos do tipo N-piridínico e pirrólico, que favorecem a adsorção controlada de O_2 e estabilizam o intermediário OOH^* , promovendo a formação seletiva de H_2O_2 . Além disso, a morfologia esférica e homogênea contribui para uma distribuição eficiente dos sítios catalíticos, resultando em maior atividade e seletividade mesmo em potenciais mais negativos. Dessa forma, o material demonstra desempenho superior ao carbono comercial, sendo mais promissor para aplicações em eletrossíntese seletiva de peróxido de hidrogênio.

Conclusões

As nanoesferas de carbono dopadas com nitrogênio apresentaram alta seletividade e atividade na RRO via dois elétrons, superando o carbono comercial. O desempenho é atribuído aos sítios nitrogenados ativos e à morfologia esférica do material. Os resultados indicam um caminho promissor para a produção sustentável de H_2O_2 .

Agradecimentos

Programa Químico de Petróleo e Biocombustíveis (PRH-IQ/UFRJ), Programa de Pós-Graduação em Química – PGQu – 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

1. S. M. Parsa, Z. Chen, S. Feng, Y. Yang, L. Luo, H. H. Ngo, W. Wei, B. Ni, W. Guo. *Nano Energy*. **2025**, 134, 110537.
2. K. Sheoran, H. Kaur, S. S. Siwal, A. K. Saini, D. N. Vo, V. K. Thakur. *Chemosphere*. **2022**, 299, 134364.