

Produção eletroquímica aprimorada de peróxido de hidrogênio usando Hidróxidos Duplos Lamelares MgAl e ZnAl modificados com Pontos Quânticos de Carbono

Fernanda Garcia Corrêa¹, Felipe dos Santos Pereira², Eliane D'Elia², Pedro Nothaft Romano,^{3,4} João Monnerat Araújo Ribeiro de Almeida,⁵ Ana Clécia Santos de Alcântara¹, Marco Aurélio Suller Garcia^{4*}

¹Laboratório de Pesquisa em Materiais Híbridos e Bionanocompósitos (Bionanos) – Departamento de Química – Universidade Federal do Maranhão – UFMA. ²Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica – Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. ³Campus Duque de Caxias, UFRJ. ⁴Programa de Engenharia de Nanotecnologia (PENT) – COPPE – UFRJ. ⁵Instituto de Química, UFRJ.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho avalia hidróxidos duplos lamelares (HDLs) do tipo MgAl e ZnAl modificados com ponto quântico de carbono (PQCs) como eletrocatalisadores para a produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) via reação de redução de oxigênio (RRO). A modificação com PQCs melhorou a seletividade e o número de elétrons transferidos, especialmente nos sistemas ZnAl-PQC, indicando maior eficiência na via de dois elétrons. Esses resultados mostram que os PQCs influenciam positivamente a estrutura e propriedades eletrônicas dos HDLs, tornando-os promissores para produção sustentável de H₂O₂.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares; ponto quântico de carbono; RRO; H₂O₂.

ABSTRACT – This work evaluates layered double hydroxides (LDHs) of the MgAl and ZnAl types modified with carbon quantum dots (CQDs) as electrocatalysts for the electrochemical production of hydrogen peroxide (H₂O₂) via the oxygen reduction reaction (ORR). The modification with CQDs improved both selectivity and the number of electrons transferred, especially in the ZnAl-CQD systems, indicating higher efficiency through the two-electron pathway. These results demonstrate that CQDs positively influence the structure and electronic properties of the LDHs, making them promising candidates for sustainable H₂O₂ production.

Keywords: Layered double hydroxides; carbon quantum dots; ORR; H₂O₂.

Introdução

O H₂O₂ é um insumo químico de grande importância industrial, com aplicações que vão desde processos de branqueamento e tratamento de água até usos em sínteses orgânicas e em tecnologias ambientais. Atualmente, sua produção é majoritariamente realizada pelo processo de antraquinona, que envolve etapas complexas, elevado consumo energético e o uso de solventes orgânicos tóxicos, tornando-o ambientalmente desfavorável. Como alternativa mais limpa e segura, a produção eletroquímica de H₂O₂ por meio da RRO, via transferência de dois elétrons, tem atraído crescente interesse. No entanto, a eficiência desse processo depende fortemente do desenvolvimento de

eletrocatalisadores seletivos, estáveis e economicamente viáveis.¹

Nesse cenário, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) destacam-se por sua estrutura ordenada, versatilidade composicional e boa dispersão de sítios ativos, sendo considerados plataformas promissoras para aplicações eletrocatalíticas. A modificação da matriz de HDL com PQCS — nanomateriais com elevada área superficial, boa condutividade elétrica e grupos funcionais superficiais — pode aprimorar significativamente as propriedades catalíticas, favorecendo a via de dois elétrons e aumentando a seletividade para H₂O₂.^{2,3}

Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho eletrocatalítico de HDLs do tipo MgAl e ZnAl modificados

com PQC's na RRO, destacando o impacto da modificação na seletividade e na eficiência do processo.

Experimental

Síntese dos PQC's

Os PQC's foram sintetizados via método solvotérmico, utilizando 1 g de ácido cítrico e 2 g de ureia em 10 mL de dimetilformamida. A solução foi aquecida a 160 °C por 6 h em autoclave revestida de teflon. Após o resfriamento, adicionou-se solução de NaOH (50 g.L⁻¹), seguida de centrifugação, lavagem e liofilização por 72 h. O material obtido foi armazenado em dessecador para posterior uso.

Síntese do HDL-PQC's

A síntese do HDL foi realizada por coprecipitação a partir de soluções de MgCl₂·6H₂O e AlCl₃·6H₂O na proporção molar 2:1, gotejadas lentamente em água contendo 50 mg de PQC's, sintetizados por método solvotermal. O pH foi mantido entre 9 e 10 com NaOH 1 M durante o processo, sob agitação e fluxo de N₂. Após o gotejamento, a suspensão envelheceu por 24 horas, seguida de centrifugação, lavagem e secagem a 60 °C.

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

A partir das análises eletroquímicas realizadas por meio da técnica de disco-anel rotativo (RRDE), foi possível estimar o número de elétrons transferidos (n) e a seletividade para H₂O₂ durante a RRO. Os materiais baseados em HDL do tipo MgAl apresentaram valores de n entre 2,11 e 2,74, com seletividade variando de 94,47% a 63,21%, evidenciando a predominância parcial da via de dois elétrons. A incorporação de PQC's promoveu leve aumento em n (até 2,67) e seletividade superior a 66% para o mesmo sistema. Já os materiais do tipo ZnAl exibiram valores de n entre 2,03 e 2,59 e seletividade entre 98,09% e 70,43%. Após a modificação com PQC's, observou-se melhora significativa na seletividade (até 83,43%), com valores de n na faixa de 2,33 a 2,47. Esses resultados indicam que a presença de

PQC's favorece a seletividade da via de dois elétrons na RRO, especialmente nos sistemas HDL-ZnAl.

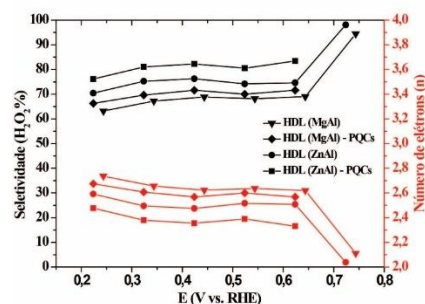


Figura 1. Seletividade (H₂O₂%) e número de elétrons (n) calculados para os eletrocatalisadores de HDL (MgAl), HDL (MgAl) – PQC's, HDL (ZnAl) e HDL (ZnAl) – PQC's.

Esses resultados podem ser atribuídos à atuação dos PQC's, que influenciam tanto a estrutura quanto a eletrônica dos materiais. Os grupos funcionais presentes nos PQC's, aliados à sua alta área superficial e boa condutividade, favorecem a adsorção de oxigênio e a estabilização de espécies intermediárias, promovendo a via de dois elétrons. Além disso, a interação entre os PQC's e a estrutura lamelar dos HDL pode contribuir para a formação de novos sítios ativos e melhorar a transferência eletrônica. Isso justifica o aumento da seletividade observado, especialmente nos sistemas HDL-ZnAl modificados.

Conclusões

Os HDLs do tipo MgAl e ZnAl apresentaram desempenho satisfatório na produção seletiva de H₂O₂ via reação de redução de oxigênio. A modificação com PQC's contribuiu para aumentar a seletividade e favorecer a via de dois elétrons, especialmente nos sistemas ZnAl-PQC's.

Agradecimentos

Programa de Pós-Graduação em Química – PGQu – UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Química/CCET – UFMA, Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica (LABEE) e ao Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise (LIPCAT-UFRJ).

Referências

1. Q. Jiang, Y. Ji, T. Zheng, X. Li, and C. Xia. *ACS Materials Au*, **2024**, 4 (2), 133-147.
2. Z. Zhang, P. Li, X. Zhang, C. Hu, Y. Li, B. Yu, N. Zeng, C. Lv, J. Song, M. Li. *Nanomaterials*. **2021**, 11(10), 2644.
3. J. Fragoso, A. Pastor, M. Cruz-Yusta, F. Martin, G. Miguel, I. Pavlovic, M. Sánchez, L. Sánchez. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2023**, 322, 122115.