

REMEDIÇÃO AMBIENTAL E VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DO ETILENOGLICOL: PRODUÇÃO DE H₂ VERDE VIA ELETRÓLISE HÍBRIDA COM ELETRODO DE Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb.

Matheus Bullmann - matheusws7.4@gmail.com, Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil

Ramaugusto Vieira - ramaugustolapec@gmail.com, Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), DEMET, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil

Renato Innocenti Filho - renatoinnocenti@outlook.com, Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), DEMET, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil

Célia de Fraga Malfatti - materiaisxenergia@gmail.com, Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), DEMET, PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil

Resumo: Este trabalho descreve um eletrodo bifuncional autossustentado de Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb, com um cocatalisador sintetizado por meio da Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO) para a produção de hidrogênio (H₂) via eletrólise híbrida do etilenoglicol (EG). As caracterizações obtidas por MEV/FEG destacaram a formação de uma morfologia de coral na superfície do suporte de óxido. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) mostraram que o suporte de óxido favorece a formação do estado de oxidação Pt⁰ durante a síntese solvotermal. A caracterização eletroquímica com três eletrodos demonstrou com sucesso a eletrooxidação do composto orgânico, com um potencial de início (*E*_{onset}) baixo de 290 mV e com uma densidade de corrente máxima de 312 mA mgPt⁻¹. O eletrodo também exibiu uma reação de evolução de hidrogênio eficiente (*E*_{onset} em -38 mV e uma inclinação de Tafel de 59,70 mV dec⁻¹). Em uma configuração de dois eletrodos (full cell) sem membrana, a eletrooxidação do EG ocorreu acoplada com a produção de H₂ (12,48 μmol h⁻¹), eficiência faradaica de 94% e exigindo um consumo específico de energia de 34,9 kWh kg⁻¹ de H₂. A espectroscopia infravermelha in situ (ATR-FTIR) elucidou os mecanismos de eletrooxidação específicos para o EG e revelou que um efeito sinérgico entre a Pt e o suporte de óxido mitiga o envenenamento por CO_{ads} nos sítios ativos do catalisador, enquanto oxida o composto orgânico até CO₂. Esses resultados oferecem uma abordagem versátil para a valorização de um resíduo potencialmente poluente, apoiando uma economia circular e a desfossilização global.

Palavras-chave: Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO); Eletrólise híbrida; Reação de evolução de hidrogênio; Hidrogênio verde; Eletrooxidação do etilenoglicol; Eletrodo bifuncional; Valorização de resíduos.

ENVIRONMENTAL REMEDIATION AND ENERGY VALORIZATION OF ETHYLENE GLYCOL: GREEN H₂ PRODUCTION VIA HYBRID ELECTROLYSIS WITH Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb ELECTRODE.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

Abstract: This work describes a self-supported bifunctional Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb electrode, with a cocatalyst synthesized via Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) for hydrogen (H₂) production through hybrid electrolysis of ethylene glycol (EG). Characterizations obtained by SEM/FEG highlighted the formation of a coral-like morphology on the oxide support surface. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses showed that the oxide support favors the formation of the Pt⁰ oxidation state during solvothermal synthesis. Electrochemical characterization with three electrodes successfully demonstrated the electrooxidation of the organic compound, with a low onset potential (E_{onset}) of 290 mV and a maximum current density of 312 mA mgPt⁻¹. The electrode also exhibited an efficient hydrogen evolution reaction (E_{onset} at -38 mV and a Tafel slope of 59.70 mV dec⁻¹). In a two-electrode configuration (full cell) without a membrane, ethylene glycol electrooxidation occurred coupled with H₂ production (12.48 $\mu\text{mol h}^{-1}$), with a Faradaic efficiency of 94% and requiring a specific energy consumption of 34.9 kWh kg⁻¹ of H₂. In situ infrared spectroscopy (ATR-FTIR) elucidated the specific electrooxidation mechanisms for EG and revealed that a synergistic effect between Pt and the oxide support mitigates CO_{ads} poisoning on the catalyst active sites while oxidizing the organic compound to CO₂. These results offer a versatile approach for the valorization of a potentially polluting residue, supporting a circular economy and global decarbonization.

Keywords: Plasma Electrolytic Oxidation (PEO); Hybrid electrolysis; Hydrogen evolution reaction; Green hydrogen; Ethylene glycol electro-oxidation; Bifunctional electrode; Waste valorization.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda global por energia, ainda suprida majoritariamente por combustíveis fósseis (83,1%), tem intensificado as emissões de gases de efeito estufa, gerando sérias mudanças climáticas (MARTÍNEZ DE LEÓN *et al.*, 2025). Nesse cenário, o hidrogênio (H₂) surge como uma alternativa de fonte de energia limpa e de alta densidade energética (142 MJ kg⁻¹) (Gao *et al.*, 2025).

Entretanto, a produção global de H₂, que ultrapassou 95 milhões de toneladas em 2022, ainda depende de processos de fabricação poluentes, como a reforma a vapor (Evro; Oni; Tomomewo, 2024). A eletrólise da água surge como uma rota alternativa mais limpa e ambientalmente promissora para a produção de H₂ verde, porém a tecnologia atual enfrenta limitações que impedem sua aplicação em larga escala. Dentre elas, a tensão termodinâmica mínima para a quebra da molécula de água requer um alto custo energético (1,23 V): na prática, a cinética inerentemente lenta da reação de evolução de oxigênio no ânodo exige um alto sobrepotencial, resultando em um elevado consumo de energia (DESSIE; SEIFU; DILEBO, 2025).

Uma abordagem inovadora para superar essa limitação energética da tradicional eletrólise da água é a eletrólise híbrida. Essa estratégia substitui a lenta reação de evolução de oxigênio pela oxidação anódica de pequenas moléculas orgânicas (ZHANG *et al.*, 2025). Uma vantagem fundamental dessa abordagem é que essas reações apresentam barreiras termodinâmicas inferiores, reduzindo significativamente a tensão total da célula necessária para a produção de H₂ (ALJOHANI *et al.*, 2024).

Para a eletrooxidação de álcoois e a evolução de hidrogênio, catalisadores a base de metais nobres, como a platina suportada em carbono (Pt/C), são tradicionalmente utilizados devido à sua alta atividade catalítica (TIAN *et al.*, 2025). No entanto, a viabilidade comercial de sistemas com esses tipos

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

de eletrodos ainda é influenciada por diversas limitações, tais como a baixa disponibilidade e o alto custo do metal nobre, a necessidade da deposição de altas cargas de platina em suportes em pó (como o carbono) e a suscetibilidade ao envenenamento por intermediários de reação, como o monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}), que desativa sítios ativos do catalisador e reduz sua vida útil (LEE *et al.*, 2026).

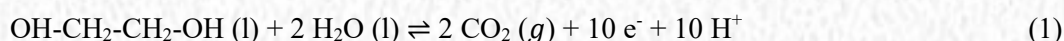
Uma abordagem tecnológica para superar essas limitações é o desenvolvimento de suportes avançados com arquiteturas tridimensionais e ramificadas. Essas morfologias permitem uma dispersão otimizada de nanopartículas de Pt, maximizando a exposição de sítios ativos e possibilitando uma redução significativa na carga de platina necessária no eletrodo (LI *et al.*, 2025). Uma técnica para a síntese desses óxidos é a oxidação eletrolítica por plasma (PEO), é um método eficaz para o crescimento de cocatalisadores óxidos autossustentados diretamente sobre um substrato metálico, provendo estabilidade mecânica para os eletrodos baseados em catalisadores metálicos (LEVINAS *et al.*, 2025).

Um aspecto importante a considerar nos sistemas de eletrólise híbrida é o tipo de substância orgânica a ser eletrooxidada no ânodo. Este estudo foca na eletrooxidação do etilenoglicol (EG) para a produção de H_2 em eletrólise híbrida.

O EG é um solvente orgânico de base fóssil amplamente empregado em diversas aplicações industriais e de consumo, sendo comumente encontrado em fluidos anticongelantes automotivos, solventes de tintas, agentes de transferência de calor, inclusive nos atuais e custosos sistemas de data centers de inteligência artificial (IA) (KONG *et al.*, 2024).

Como consequência dessa utilização em larga escala, volumes significativos de EG frequentemente adentram o meio ambiente por meio de descarte inadequado, escoamento superficial ou descargas em estações de tratamento de esgoto (RAJPUT *et al.*, 2025). Do ponto de vista da dinâmica ambiental, o EG apresenta alta solubilidade em água e baixa volatilidade, o que faz com que ele permaneça em corpos hídricos (STAPLES *et al.*, 2001). Embora seja extensivamente biodegradável e considerado de baixa toxicidade aguda para a maioria dos organismos aquáticos de vida livre, o EG é altamente perigoso para mamíferos (MOORE; KANEKAR; DHAMIJA, 2008). A toxicidade do EG não deriva do composto original, mas sim da sua biotransformação no fígado, que gera metabólitos severamente tóxicos, que podem causar disfunções cardiopulmonares, neurotoxicidade e lesão renal aguda severa, podendo evoluir rapidamente para falência de múltiplos órgãos e morte (AL-KASABERA *et al.*, 2024).

Nesse sentido, a conversão eletrocatalítica do EG em H_2 oferece uma rota promissora para a remediação ambiental e a valorização de um resíduo potencialmente poluente. Torna-se fundamental, promover a oxidação da molécula original até CO_2 para minimizar a formação de intermediários tóxicos e, ao mesmo tempo, maximizar a transferência de elétrons e a consequente geração de hidrogênio no processo. A eletrooxidação completa do EG a CO_2 é descrita na Equação 1:



Assim, esse trabalho propõe que o emprego de um eletrodo bifuncional e autossuportado, sintetizado por PEO a base de $\text{Pt/SnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ na eletrólise híbrida com a eletrooxidação do EG para geração de hidrogênio. Os resultados discutidos neste trabalho foram baseados em um trabalho anterior publicado pela nossa equipe (BULLMANN *et al.*, 2026). Neste artigo estão compilados e discutidos os

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

principais resultados relacionados à obtenção dos eletrodos Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb e seu potencial na produção de hidrogênio verde, visando discutir com a comunidade novos materiais para aplicação na produção de hidrogênio verde por eletrólise e valorização de poluentes orgânicos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese do eletrodo autossuportado

As chapas de Nb metálico (cedidas pela CBMM), foram cortadas em amostras quadradas de 1,5x1,5 cm. O pré-tratamento do substrato consistiu no lixamento das superfícies das amostras até a gramatura de #1200. Após isso foi realizada a limpeza das amostras em plasma de ar frio durante 1 minuto e 100 µatm.

O revestimento suporte foi sintetizado através da técnica de oxidação eletrolítica por plasma (PEO). O substrato de Nb previamente preparado foi utilizado como ânodo no processo de síntese. O eletrólito utilizado para a síntese do revestimento com morfologia tipo coral (SnO₂) consiste em uma solução aquosa de NaF, NaOH e Na₂SnO₃. A temperatura inicial foi mantida entre 23 e 25 °C. Os revestimentos foram obtidos por método potenciostático. O tempo de duração do processo PEO para obtenção do suporte (SnO₂/Nb₂O₅/Nb) foi de 2 segundos.

Para a obtenção do eletrodo final Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb, as amostras sintetizadas por PEO foram funcionalizadas com partículas de Pt por meio do processo de redução solvotermal.

Os detalhes específicos de ambos os processos, incluindo a composição do eletrólito, os parâmetros elétricos e as condições de reação, estão protegidos e descritos no pedido de patente BR 10 2025 013789 5.

2.2. Caracterizações químicas e morfológicas

Imagens de superfície foram obtidas com o modelo ZEISS EVO LS-10 por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG).

A análise de difração de raios X (XRD) foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Advance (Bruker, Alemanha) com radiação incidente Cu-Kα (λ = 0,15418 nm).

A concentração de platina nos eletrodos foi determinada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em um analisador Omicron-SPHERA, utilizando uma fonte de raios X de Al-Kα (hν = 1486,7 eV). Os espectros de XPS foram analisados utilizando o software CasaXPS com linha de base (background) do tipo Shirley. Os espectros foram corrigidos para efeitos de carregamento utilizando a posição do carbono adventício em 284,5 eV.

2.3. Caracterizações eletroquímicas e produção de H₂

Diversas medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato modelo Autolab PGSTAT204 a 25 °C. Os testes eletroquímicos foram

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

conduzidos em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, utilizando platina como contra eletrodo, Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência e o eletrodo autossuportado (Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb) como eletrodo de trabalho, com uma área geométrica de 1,22 cm².

A atividade catalítica para a eletrooxidação anódica dos compostos orgânicos foi avaliada por voltametria cíclica (VC), a uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Essas medidas foram realizadas utilizando uma solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 M como eletrólito suporte, tanto na ausência quanto na presença de uma solução 1 M do composto orgânico. Além disso, o desempenho do eletrodo em relação à reação de evolução de hidrogênio (HER) catódica foi investigado utilizando a voltametria de varredura linear, a uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

A configuração de célula completa sem membrana foi construída no laboratório para avaliar a oxidação seletiva de EG acoplada à produção de hidrogênio. Utilizando uma configuração de dois eletrodos, o eletrodo Pt/SnO₂/Nb₂O₅ foi utilizado como ânodo e cátodo (Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb || Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb), com distância entre os eletrodos de até 1 cm. Os ensaios foram realizados em um eletrólito aquoso de H₂SO₄ 0,5 M + 1 M do composto orgânico.

Para quantificar o hidrogênio produzido na configuração de célula completa, os experimentos foram realizados no mesmo reator de célula construído no laboratório. Antes dos experimentos, o reator foi desaerado com argônio por 60 minutos. Para os testes de eletrólise híbrida, uma corrente constante foi aplicada por duas horas. O hidrogênio desprendido foi quantificado por cromatografia gasosa (CG) utilizando um equipamento Shimadzu GC-2010 com detector de condutividade térmica.

2.3. Experimentos espectroeletroquímicos (ATR-FTIR *in situ*)

Os mecanismos da eletrooxidação do etanol foram investigados por Espectroscopia de Infravermelho *in situ* com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR) a 25 °C. As análises foram realizadas em um espectrômetro Bruker Vertex 70V equipado com detector MCT e uma janela de cristal Ge-ATR. Os espectros foram coletados na faixa de 4000 a 800 cm⁻¹ (resolução de 4 cm⁻¹, 32 interferogramas). Utilizou-se a mesma configuração de célula e eletrodos descrita anteriormente nos ensaios eletroquímicos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterizações físico-químicas

As microscopias de MEV-FEG da amostra Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb são apresentadas na Figura 1.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700

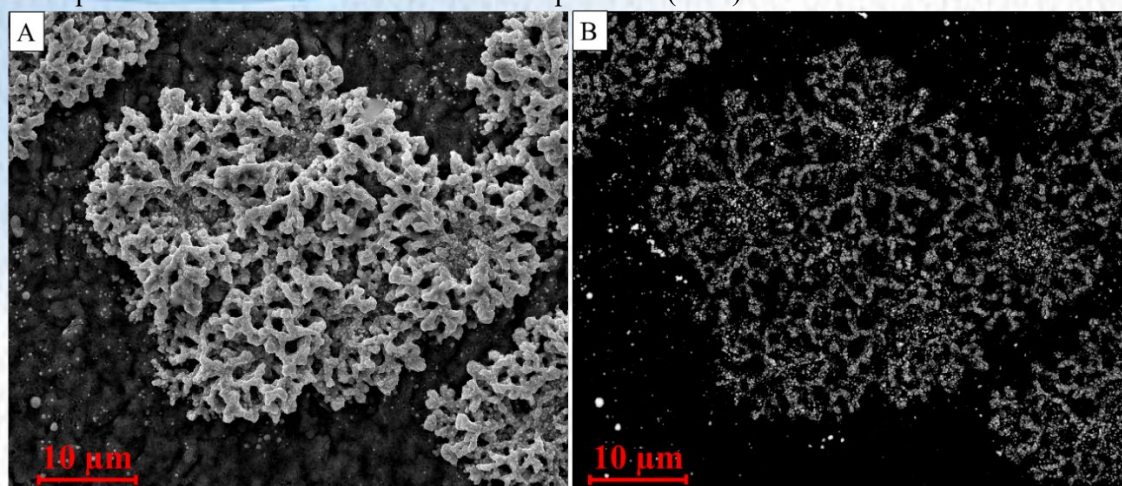


abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

Figura 1 - (A) Microscopia obtida por MEV-FEG da amostra Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb, a imagem (B) foi adquirida com o detector de elétrons retroespalhados (vCD).



A microscopia apresentada na Figura 1 revela que o revestimento formado por PEO possui uma morfologia tridimensional semelhante a corais, sendo porosa e com estruturas altamente ramificadas. Entre essas estruturas tridimensionais, é possível visualizar uma região de fundo onde, devido ao curto tempo de tratamento (2 segundos), não houve a nucleação e o crescimento dessas estruturas. A discussão detalhada sobre o crescimento do revestimento e o impacto do tempo de PEO sobre a eletrocatalise encontra-se disponível em um artigo previamente publicado por nosso grupo de pesquisa (BULLMANN *et al.*, 2026). Portanto, como o objetivo do presente trabalho é apresentar o sistema eletrocatalítico otimizado, essa discussão não será aprofundada.

A análise por elétrons retroespalhados (detector vCD, Figura 1(B)) evidencia o contraste composicional, onde as regiões mais claras (maior número atômico) indicam a presença de platina. A imagem demonstra que as nanopartículas de Pt estão distribuídas sobre toda a superfície do suporte 3D e na região de fundo.

As caracterizações químicas e estruturais da amostra foi realizada utilizando DRX e XPS, sendo apresentadas na Figura 2.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700

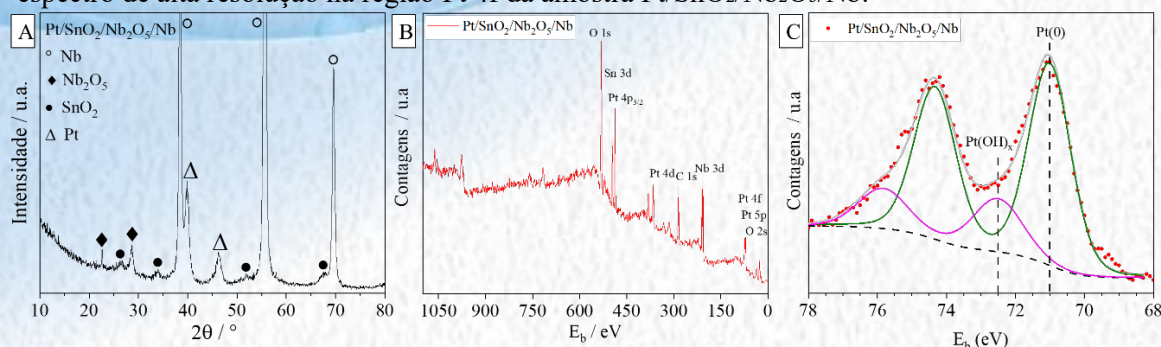


abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

Figura 2 - (A) Padrão de difração DRX, (B) espectro de varredura panorâmica (*long scan*) e (C) espectro de alta resolução na região Pt 4f da amostra Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb.



Na Figura 2A, os picos em $2\theta = 38,3$, $55,6^\circ$ e $69,5^\circ$ podem ser associados ao substrato metálico de nióbio (WADULLAH; TALIB MOHAMMED; KHALID ABDULRAZZAQ, 2022) e são observados em todas as amostras. Os picos característicos do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) foram identificados em $2\theta = 22,5^\circ$ e $28,5^\circ$, correspondentes à fase ortorrômbica do Nb₂O₅ (carta JCPDS nº 27–1003) (WU *et al.*, 2024). Também foram observados os picos característicos do SnO₂ em $2\theta = 26,6^\circ$, $33,9^\circ$, $51,8^\circ$ e $66,1^\circ$, correspondentes à estrutura tetragonal da fase policristalina cassiterita do óxido de estanho (SnO₂) (carta JCPDS nº 77–0452) (LUO *et al.*, 2014). A amostra Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb 2s também apresentou dois picos característicos de platina em $2\theta = 40,0^\circ$ e $46,6^\circ$, correspondentes aos planos (111) e (200) da estrutura cúbica de face centrada (FCC) da platina, respectivamente (carta JCPDS nº 04–1802) (ZHANG *et al.*, 2024).

O espectro de varredura panorâmica do XPS apresentado na Figura 2B confirma a presença dos elementos constituintes esperados no suporte PEO: C, O, Nb e Sn e da Pt proveniente da decoração solvotermal, corroborando com os resultados de DRX.

O espectro de XPS de alta resolução da região Pt 4f para a amostra Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb é apresentado na Figura 2C. O espectro exibe um componente claro em 71,0 eV, o qual é atribuído à platina metálica (Pt⁰) (SHANG *et al.*, 2018). Um segundo componente também é observado em energias de ligação mais elevadas (72,6 eV), indicando a presença de espécies de platina hidroxiladas (Pt(OH)_x) (LAI *et al.*, 2022). A deconvolução do espectro revela que a superfície é composta por uma elevada proporção da fase metálica ativa, com 76% de Pt⁰, e uma proporção menor de espécies hidroxiladas, com 24% de Pt(OH)_x.

Para finalizar, o teor de platina foi quantificado por ICP-OES e a massa média nas amostras de Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb foi determinada como sendo $0,052 \pm 0,012$ mg.

3.2. Caracterizações eletroquímicas e espectroeletroquímicas (FTIR *in situ*) em três eletrodos

O desempenho eletrocatalítico da amostra Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb em potenciais anódicos e catódicos (bifuncional) foi avaliado por voltametrias cíclicas e lineares, conforme apresentado na Figura 3.

Realização



Correalizadores



Apoio Institucional

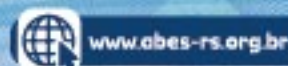
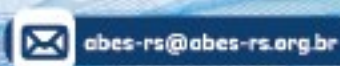
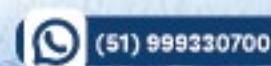
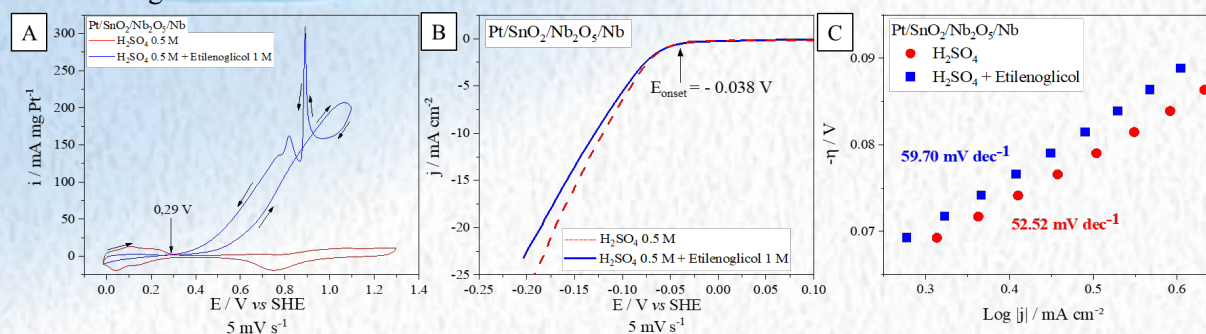


Figura 3 - Voltamogramas realizados em meio H_2SO_4 0,5 M + EG 1 M. (A) Voltamogramas cíclicos no ramo anódico, (B) Voltamogramas lineares no ramo catódico e (C) Gráficos de Tafel obtidos a partir dos voltamogramas lineares.



O voltamograma cíclico de varredura anódica (Figura 3(A)) na ausência de EG, somente H_2SO_4 (curva vermelha), apresenta o perfil voltamétrico característico da platina em meio ácido (SONG *et al.*, 2025). Com a adição do EG no eletrólito base de 0,5 M H_2SO_4 (Figura 3A, linha azul), surgem picos de oxidação bem definidos, o que confirma a atividade catalítica do material para a reação, desenvolvendo um potencial de início de oxidação (E_{onset}) em 0,29 V.

A eletrooxidação do EG gera densidades de corrente de aproximadamente 208 mA mgPt⁻¹ em 1,1 V na varredura direta. Na varredura reversa, observa-se um perfil complexo com três picos de reoxidação distintos, atingindo uma corrente máxima de 312 mA mgPt⁻¹ em 0,89 V. Esse comportamento sugere que diferentes espécies que permaneceram adsorvidas na interface eletrodo/eletrólito, como intermediários da classe dos aldeídos, ácidos carboxílicos e até mesmo moléculas de EG remanescentes, sofrem processos de reoxidação durante a varredura reversa de potencial (ZHENG *et al.*, 2023). A densidade de corrente máxima gerada com o EG foi superior à observada para o etanol (135 mA mgPt⁻¹) e para o glicerol (130 mA mgPt⁻¹) sob as mesmas condições, em um estudo recente (BULLMANN *et al.*, 2026), indicando uma cinética de oxidação mais favorável em relação aos demais álcoois de cadeia curta.

Os voltamogramas lineares da varredura catódica (que condizem a HER) para o eletrodo são ilustrados na Figura 3B. Ambas as curvas (sem e com EG) apresentam duas regiões distintas. Em potenciais mais positivos (0 V — 0,1 V vs. SHE), uma região de baixa densidade de corrente relativamente constante é atribuída à formação de uma dupla camada eletroquímica devido à eletroadsorção de íons H^+ (PRIETO *et al.*, 2024). Após o E_{onset} , a corrente aumenta rapidamente em direção a valores negativos, indicando o início da HER na superfície do eletrodo (PRIETO *et al.*, 2024). A partir desse momento, bolhas são observadas na amostra, indicando o desprendimento do gás hidrogênio. A presença do álcool deslocou levemente o E_{onset} para -38 mV.

Para investigar a cinética da reação, o correspondente gráfico de Tafel foi construído (Figura 3C). O catalisador exibiu uma inclinação de Tafel de 52,52 mV dec⁻¹ em H_2SO_4 puro. Na presença do EG, esse valor foi de 59,70 mV dec⁻¹. A similaridade entre esses valores de inclinação indica que o mecanismo fundamental da HER no cátodo permanece consistente e cineticamente

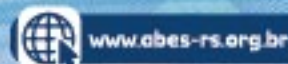
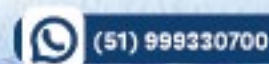
Realização



Apoio Institucional



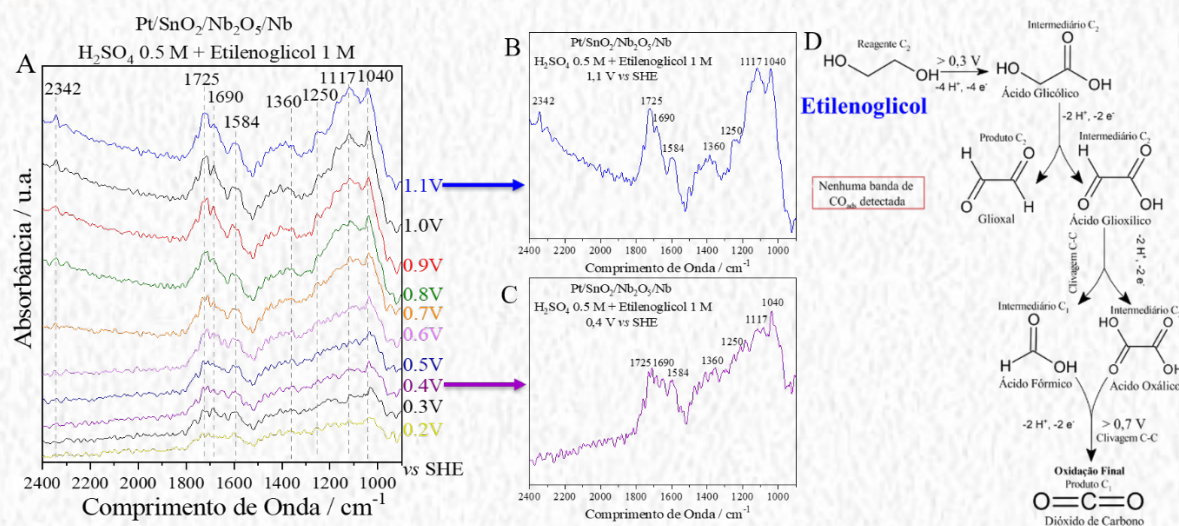
Correalizadores



favorável, independentemente da presença do álcool no eletrólito. As inclinações experimentais obtidas, sugerem que a HER sobre o catalisador Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb ocorre via mecanismo Volmer-Heyrovsky, sendo a etapa de dessorção eletroquímica (Heyrovsky) a etapa determinante da velocidade (WANG *et al.*, 2025). Na etapa de Volmer, os prótons do eletrólito são reduzidos e adsorvidos na superfície do eletrocatalisador, formando átomos de hidrogênio adsorvidos nos sítios ativos. Em seguida, na etapa limitante de Heyrovsky, um átomo de hidrogênio adsorvido reage com um próton em solução, aceitando um elétron e formando H₂ (JIN *et al.*, 2018).

Para uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos de eletrooxidação do EG que ocorrem na superfície do eletrodo quando atua como ânodo, foram realizados experimentos espectroeletróquímicos de FTIR *in situ* (Figura 4).

Figura 4 - (A) espectros foram coletados durante uma varredura de potencial no sentido positivo em uma solução de H₂SO₄ 0,5 M + 1 M de EG. (B) Espectro obtido em 1,1 V em destaque e (C) Espectro obtido em 0,4 V em destaque. (D) Mecanismo de reação proposto com base nas análises de FTIR *in situ* da eletrooxidação de EG.



Na eletrooxidação do EG, as primeiras alterações nos espectros surgem em potenciais baixos a partir de ~0,3 V, o que está de acordo com o E_{onset} de 0,28 V observado no voltamograma cíclico (Figura 3A). O surgimento dessas bandas iniciais indica o início de reações complexas para formar diferentes subprodutos. A rota principal de reação sugere ser a oxidação parcial do EG a ácido glicólico (picos em ~1725 e ~1250 cm⁻¹) (PECH-RODRÍGUEZ *et al.*, 2018). Subsequentemente, esta espécie C₂ pode ser oxidada a intermediários como o glioxal (pico em ~1040 cm⁻¹) e ao intermediário ácido glioxílico (pico em 1100 cm⁻¹) (LIU *et al.*, 2024).

A partir deste ponto, o mecanismo se ramifica em duas rotas competitivas principais, conforme sugerido na literatura: (i) uma via de quebra da ligação C-C, onde o ácido glioxílico é oxidado a produtos C₁, tais como o ácido fórmico (picos em ~1584 e ~1356 cm⁻¹) (WANG *et al.*, 2011), e finalmente a CO₂; e (ii) uma via de preservação da ligação C-C, envolvendo a oxidação do ácido

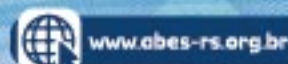
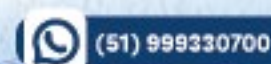
Realização



Correalizadores

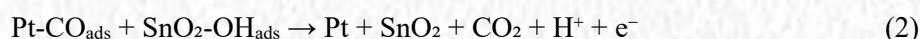


Apoio Institucional



glioxílico a ácido oxálico (picos em ~ 1584 e ~ 1306 cm^{-1}) (LIU *et al.*, 2024), que é então subsequentemente oxidado a CO_2 . Na eletrooxidação do EG, a banda de CO adsorvido em ~ 2050 cm^{-1} não é detectada em toda a faixa de potencial estudado.

Estudos mostram que, embora superfícies de metais como Pt, Ru e Rh sejam altamente ativas para a quebra da ligação C-C, esse processo também leva à formação de CO como um intermediário de envenenamento em potenciais baixos. Esse efeito pode impactar negativamente o desempenho catalítico em ciclos de oxidação subsequentes. Uma vez formado o CO_{ads} , sua oxidação e a concomitante reativação dos sítios catalíticos dependem da presença de espécies OH_{ads} na superfície de platina vizinha (ZHANG *et al.*, 2021). Essas espécies podem, então, reagir imediatamente com qualquer $\text{Pt-CO}_{\text{ads}}$ formado, oxidando-o rapidamente a CO_2 e regenerando o sítio ativo, seguindo um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood (LAVERDURE; HONKALA, 2025) (Equação 2).



Esse mecanismo sinérgico proposto é corroborado pelos resultados de XPS (Figura 2B e C). A análise confirmou a presença do cocatalisador SnO_2 e a existência de espécies superficiais de Pt(OH)_x , fornecendo uma fonte dupla de grupos hidroxila para a rápida remoção oxidativa do CO_{ads} , que não foi detectado nas condições estudadas por FTIR *in situ*.

Devido ao fato de a toxicidade de compostos como o EG derivar majoritariamente de seus produtos de oxidação parcial, processos de remediação ambiental baseados em oxidação precisam ser cuidadosamente avaliados. Nesse contexto, torna-se essencial compreender profundamente os mecanismos de reação e as rotas de clivagem das cadeias carbônicas. Neste trabalho, a espectroscopia FTIR *in situ* permitiu identificar a formação em tempo real de intermediários oxigenados (como ácidos glicólico e oxálico) e confirmar a sua subsequente conversão até CO_2 .

3.3. Desempenho em configuração de célula completa (dois eletrodos): curvas de polarização, quantificação de H_2 e análise de eficiência

Após a avaliação individual do desempenho do material como ânodo e cátodo em célula de três eletrodos, um eletrolisador de dois eletrodos sem membrana foi montado utilizando o catalisador em ambos os polos ($\text{Pt/SnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb} \parallel \text{Pt/SnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$), com uma distância de 1 cm entre os eletrodos (Figura 5).

Realização



Correalizadores



Apoio Institucional

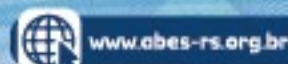
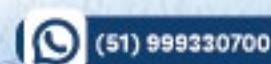
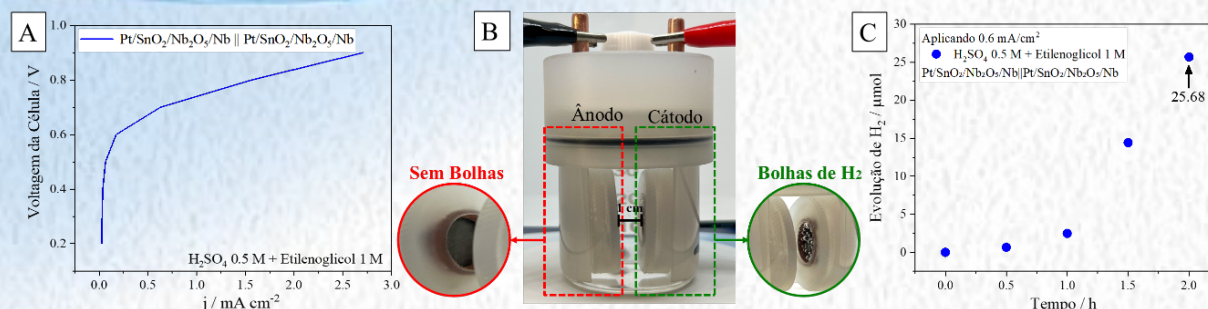


Figura 5 – (A) Curva de polarização de Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb || Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb para a eletrólise híbrida. (B) Registro fotográfico da célula eletroquímica em configuração de dois eletrodos durante o teste de eletrólise híbrida, evidenciando a geração de bolhas apenas no cátodo. (C) Produção de H₂ para o sistema.



Conforme mostrado na curva de polarização em dois eletrodos (Figura 5A), observa-se um aumento significativo na densidade de corrente, coincidindo com o desprendimento de bolhas no cátodo (Figura 5B), a partir de uma tensão de célula de aproximadamente 0,6 V. Esse valor de tensão está abaixo do potencial termodinâmico teórico necessário para a eletrólise da água (1,23 V) (JI *et al.*, 2025). Em termos de comparação prática, os eletrolisadores comerciais modernos operam em tensões entre 1,8 a 2,2 V para superar os elevados sobrepotenciais cinéticos envolvido nos sistemas tradicionais de eletrólise da água (ANAND *et al.*, 2025).

O desempenho quantitativo do eletrolisador bifuncional, com as eficiências e taxas de produção de H₂, foi determinado por cromatografia gasosa. Foi aplicada uma corrente constante de 0,6 mA/cm² para o EG, desenvolvendo uma tensão média de 1,20 V. A Figura 5C apresenta a produção de H₂ para o sistema, atingindo uma taxa de 12,84 μmol h⁻¹.

A partir desse valor é possível calcular a eficiência faradaica (FE) do sistema, que atingiu um valor de 94,0%. Este valor de FE é competitivo com outros sistemas de eletrólise híbrida de álcoois de cadeia curta relatados na literatura. Por exemplo, Zhou (2023) investigaram o sistema Ru₁-Pt₃Ni/NiF para a oxidação de etanol em meio alcalino, atingindo uma FE de 94,0%. Enquanto, Zhou (2025) relataram uma FE de 94,8% utilizando um ânodo de Pd-CoFe LDH/NF.

Além da FE, outra métrica que pode ser calculada é o consumo de energia específico (SEC) necessário para produzir 1 kg e 1 Nm³ de H₂. O sistema apresentou um SEC de 34,9 kWh kg⁻¹ de H₂ (3,14 kWh Nm⁻³). Para efeito de comparação, sistemas convencionais de eletrólise da água via PEM operam tipicamente com um consumo energético na faixa de 50-83 kWh kg⁻¹ de H₂ (KARTHIKEYAN *et al.*, 2025), o que torna o nosso sistema até 57% mais econômico do ponto de vista energético. No campo da eletrólise híbrida, Yan (2023) estudaram a produção de H₂ via eletrólise do EG com um sistema de dois eletrodos (Pt foil || Au/Ni(OH)₂) e obtiveram um valor de SEC de 36 kWh kg⁻¹ de H₂.

O sistema Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb || Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb demonstrou grande efetividade na produção eficiente de hidrogênio a partir da eletrooxidação do EG em meio ácido. Esse desempenho está relacionado à morfologia porosa e ramificada do suporte tipo coral, originada pelo crescimento de SnO₂ sobre a estrutura de Nb₂O₅. A porosidade do suporte reduz os caminhos de difusão iônica e

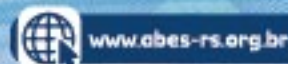
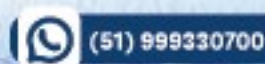
Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



molecular, permitindo que as moléculas orgânicas alcancem mais sítios catalíticos (IPADEOLA *et al.*, 2023). Adicionalmente, óxidos anfóteros, como o SnO_2 , podem interagir especificamente com grupos hidroxila dos polióis (como o EG), facilitando a adsorção e desidrogenação de grupos $-\text{OH}$ e consequentemente a cinética de eletrooxidação (DING *et al.*, 2025).

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, a síntese do revestimento com estrutura do tipo coral foi realizada por meio da técnica de PEO em um substrato metálico de nióbio, seguida de decoração com platina via solvotermal. A análise de ICP-OES indicou que uma baixa carga de platina foi depositada com sucesso ($0,052 \pm 0,012$ mg). O estado de oxidação das espécies, determinado por XPS, revelou que, durante o processo solvotermal, foi favorecida a formação de espécies como Pt^0 (76%) e $\text{Pt}(\text{OH})_x$ (24%).

Em uma configuração de três eletrodos o desempenho do eletrodo bifuncional foi avaliado. A caracterização anódica apresentou baixo E_{onset} de 290 mV e a densidade de corrente máxima de 312 mA mgPt^{-1} . O desempenho catódico exibiu uma eficiente reação de evolução de hidrogênio, apresentando valores de E_{onset} e coeficiente de Tafel de aproximadamente -38 mV e de 59,7 mV dec^{-1} , respectivamente.

Os mecanismos da reação de eletrooxidação foram demonstrados por ATR-FTIR *in situ*, revelando que o eletrodo possui um mecanismo sinérgico que mitiga o envenenamento dos sítios ativos de platina por CO_{ads} através da presença de grupos $-\text{OH}$ adsorvidos no suporte óxido e é capaz de oxidar o EG em subprodutos intermediários e CO_2 .

A produção de hidrogênio foi realizada em um reator bifuncional sem membrana, reduzindo a complexidade e o custo do sistema. Resultados obtidos por cromatografia gasosa demonstraram que o EG se mostrou o produtivo, com a taxa de geração de hidrogênio ($12,84 \mu\text{mol h}^{-1}$), FE de 94% e SEC de $34,9 \text{ kWh kg}^{-1}$ de H_2 ($3,14 \text{ kWh Nm}^{-3}$), sendo substancialmente mais econômico do que os sistemas tradicionais de eletrólise da água.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasil (Processo: 405721/2022-6 e Processo: 444112/2024-3), e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Brasil (PROEX 88881.844968/2023-01). Matheus Bullmann agradece ao CNPq (Processo: 350562/2026-1).

REFERÊNCIAS

ALJOHANI, Khalid et al. One dimensionally arranged CoMoO_4 an electrocatalyst for methanol assisted hydrogen production and supercapacitor applications. *Ceramics International*, [s. l.], 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884224053574>. Acesso em: 27 nov. 2024.

AL-KASABERA, Almothana et al. Severe Ethylene Glycol Toxicity: Multidisciplinary Management and Long-Term Renal Implications. *Cureus*, [s. l.], 2024. Disponível em: <https://www.cureus.com/articles/327652-severe-ethylene-glycol-toxicity-multidisciplinary-management-and-long-term-renal-implications>. Acesso em: 26 maio 2026.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

ANAND, C. et al. Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, [s. l.], v. 111, p. 319–341, 2025.

BULLMANN, Matheus et al. Hydrogen production from biomass-derived alcohols using a self-supported Pt/SnO₂/Nb₂O₅/Nb bifunctional electrocatalyst: energy efficiency and a comparative study of activity and mechanism. *Fuel*, [s. l.], v. 424, p. 139341, 2026.

DESSIE, Tesfaye Alamirew; SEIFU, Lemlem Seyoum; DILEBO, Woldesenbet Bafe. Waste to Wealth: Electrochemical Innovations in Hydrogen Production From Industrial Wastewater. *Global Challenges*, [s. l.], v. n/a, n. n/a, p. 2500043, 2025.

DING, Xuewei et al. Au-isolated Pt active site with enhanced C-H bond activation ability for selective oxidation of polyol to hydroxyl acid. *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 512, p. 162565, 2025.

EVRO, Solomon; ONI, Babalola Aisosa; TOMOMEWO, Olusegun S. Carbon neutrality and hydrogen energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, [s. l.], v. 78, p. 1449–1467, 2024.

GAO, Wenqi et al. Electrochemical Hydrogen Production Coupling with the Upgrading of Organic and Inorganic Chemicals. *Advanced Materials*, [s. l.], v. 37, n. 32, p. 2503198, 2025.

IPADEOLA, Adewale K. et al. Interfacial Engineering of Porous Pd/M (M = Au, Cu, Mn) Sponge-like Nanocrystals with a Clean Surface for Enhanced Alkaline Electrochemical Oxidation of Ethanol. *Langmuir*, [s. l.], v. 39, n. 39, p. 13830–13840, 2023.

JI, Haiyan et al. Bipolar hydrogen generation via furfural-water co-electrolysis over bifunctional CuPt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, [s. l.], v. 102, p. 856–865, 2025.

JIN, Huanyu et al. Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis. *Chemical Reviews*, [s. l.], v. 118, n. 13, p. 6337–6408, 2018.

KARTHIKEYAN, B. et al. Strategic optimization of large-scale solar PV parks with PEM Electrolyzer-based hydrogen production, storage, and transportation to minimize hydrogen delivery costs to cities. *Applied Energy*, [s. l.], v. 377, p. 124758, 2025.

KONG, Rui et al. Enhancing data center cooling efficiency and ability: A comprehensive review of direct liquid cooling technologies. *Energy*, [s. l.], v. 308, p. 132846, 2024.

LAI, Yuquan et al. Electronic modulation of Pt nanoclusters through tuning the interface of Pt-SnO₂ clusters for enhanced hydrogen evolution catalysis. *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 435, p. 135102, 2022.

LAVERDURE, Laura; HONKALA, Karoliina. Mechanistic Insights into Pt-Catalyzed Glycerol Oxidation: Effects of pH and Potential. *ChemCatChem*, [s. l.], v. 17, n. 10, p. e202402099, 2025.

LEE, Jiyeon et al. Ligand engineering at the precursor stage unlocks exceptional durability in PtCo@PtAu catalysts for heavy-duty PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, [s. l.], v. 381, p. 125887, 2026.

LEVINAS, R. et al. Enabling acidic-like hydrogen evolution reaction activity in alkaline media through Rh-decorated Cu/TiO₂ composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, [s. l.], v. 184, p. 152005, 2025.

LI, Ke et al. Design and catalytic performance of Ni catalyst for CO₂ methanation based on DIW-3D printing. *Fuel*, [s. l.], v. 380, p. 133129, 2025.

LIU, Yue et al. From Ethylene Glycol to Glycolic Acid: Electrocatalytic Conversion on Pt-Group Metal Surfaces. *Inorganic Chemistry*, [s. l.], v. 63, n. 31, p. 14794–14803, 2024.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

- LUO, Q. et al. Characterisation and photocatalytic activity of SnO₂ films via plasma electrolytic oxidation. *Advances in Applied Ceramics*, [s. l.], v. 113, n. 4, p. 228–233, 2014.
- MARTÍNEZ DE LEÓN, C. et al. Green hydrogen production's impact on sustainable development goals. *International Journal of Hydrogen Energy*, [s. l.], 2025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031992405568X>. Acesso em: 7 jan. 2025.
- MOORE, Michael M.; KANEKAR, Sangam G.; DHAMIJA, Rajiv. Ethylene Glycol Toxicity: Chemistry, Pathogenesis, and Imaging. *Radiology Case Reports*, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 122, 2008.
- PECH-RODRÍGUEZ, W.J. et al. Electrocatalysis of the Ethylene glycol oxidation reaction and in situ Fourier-transform infrared study on PtMo/C electrocatalysts in alkaline and acid media. *Journal of Power Sources*, [s. l.], v. 375, p. 335–344, 2018.
- PRIETO, N. et al. Synthesis and characterization of non-noble metal cathode electrocatalysts for PEM water electrolysis. *Electrochimica Acta*, [s. l.], v. 473, p. 143474, 2024.
- RAJPUT, Satyendra Kumar et al. Chapter 14 - Ethylene Glycol: Industrial application and risk assessment. In: CHAWLA, Malvika; SINGH, Jaspal; KAUSHIK, R. D. (org.). *Hazardous Chemicals*. [S. l.]: Academic Press, 2025. p. 205–217. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323952354000281>. Acesso em: 2 out. 2025.
- SHANG, Huishan et al. Ternary Composite of Biomass Porous Carbon/SnO₂/Pt: An Efficient Catalyst for Reduction of Aromatic Nitro Compounds. *ChemistrySelect*, [s. l.], v. 3, n. 18, p. 5066–5072, 2018.
- SONG, Kun-Ting et al. Influence of the Electrolyte pH on the Double Layer Capacitance of Polycrystalline Pt and Au Electrodes in Acidic Solutions. *ChemElectroChem*, [s. l.], v. 12, n. 4, p. e202400587, 2025.
- STAPLES, Charles A et al. Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol: a review. [s. l.], 2001.
- TIAN, Zihao et al. Biomass-derived carbon catalysts revolutionizing sustainable hydrogen production via water electrolysis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, [s. l.], v. 175, p. 151542, 2025.
- WADULLAH, Haitham M.; TALIB MOHAMMED, Mohsin; KHALID ABDULRAZZAQ, Tariq. Structure and characteristics of Nb₂O₅ nanocoating thin film for biomedical applications. *Materials Today: Proceedings*, [s. l.], v. 62, International Conference on Materials, Processing & Characterization (13th ICMPC), p. 3076–3080, 2022.
- WANG, Li-Dong et al. Co-Implementing Optimized Volmer and Heyrovsky Reactions in Hydrogen Production via Composite Active Sites on Electron-Withdrawing Carriers. *Advanced Materials*, [s. l.], v. n/a, n. n/a, p. 2501078, 2025.
- WANG, Lianqin et al. In situ FTIR spectroelectrochemical study on the mechanism of ethylene glycol electrocatalytic oxidation at a Pd electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 2667–2673, 2011.
- WU, Tianjiao et al. Ligand-induced reaction mechanism regulation on Sr/Nb₂O₅ for high-efficiency selective photocatalytic NO oxidation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, [s. l.], v. 345, p. 123688, 2024.
- YAN, Yifan et al. Electrocatalytic Upcycling of Biomass and Plastic Wastes to Biodegradable Polymer Monomers and Hydrogen Fuel at High Current Densities. *Journal of the American Chemical Society*, [s. l.], v. 145, n. 11, p. 6144–6155, 2023.

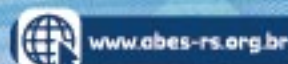
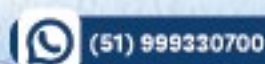
Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



ZHANG, Yu et al. Polythiophene-coated carbon nano boxes for efficient platinum-based catalysts for methanol electrooxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, [s. l.], v. 675, p. 24–35, 2024.

ZHANG, Wei-Yi et al. Recent Advances in Glycerol Electrooxidation on Pt and Pd: from Reaction Mechanisms to Catalytic Materials. [s. l.], 2021.

ZHANG, Xiaoyu et al. Recent advances in non-noble metal-based electrocatalysts for hybrid water electrolysis systems. *Carbon Energy*, [s. l.], v. 7, n. 3, p. e679, 2025.

ZHENG, Zhiping et al. (100) Preferentially Exposed Pt–Sn Nanosheets with Enhanced C–C Bond Scission as a High-Performance Catalyst for Ethanol Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, [s. l.], v. 127, n. 25, p. 11875–11882, 2023.

ZHOU, Chang-An et al. Membrane-free pure H₂ production over single dispersed Ru-anchored Pt₃Ni alloys via coupling ethanol selective electrooxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, [s. l.], v. 321, p. 122065, 2023.

ZHOU, Jingtao et al. Synergistic Pd-CoFe sites for efficient and selective electrooxidation of glycerol to glyceric acid coupled with H₂ evolution. *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 513, p. 163056, 2025.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br