

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE LIGNINA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
LIMPO E COMPOSTOS DE ALTO VALOR AGREGADO**

Leticia Cristina Fernandes de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Co-orientador: Dr. André Dourado

Universidade de São Paulo

leticia.f2@usp.br

Introdução

No cenário tecnológico mundial atual, a demanda por energia renovável se faz importante, devido a emissão de gases poluentes, como o dióxido de carbono. Esse poluente é um dos principais gases relacionados com as mudanças climáticas, sendo sua principal fonte antropogênica a utilização de combustíveis fósseis. Assim, o uso de fontes energéticas limpas, como a eólica, fotovoltaica e hidrelétrica, é desejável. Porém, por estarem sujeitas a sazonalidade, a necessidade de estratégias de armazenamento de energia, como a produção de combustíveis solares ou elétricos é mister.

O H₂ é um gás de alto poter energético que pode ser produzido por vias eletroquímicas, como através da eletrólise da água. Dessa forma, classificando-o como uma alternativa para o armazenamento químico de energia. Sua produção é limitada pela elevada energia de ativação da reação de desprendimento de O₂ (RDO) no anodo. Uma alternativa a essa limitação é a substituição da reação de oxidação por outra, que pode inclusive apresentar menor potencial termodinâmico para o dispositivo.

A lignina, uma macromolécula abundante na biomassa, é um subproduto rejeitado da indústria de papel e celulose.¹ Além disso, seu

esqueleto é composto por diversos anéis benzênicos, possibilitando que seja uma fonte renovável de compostos químicos aromáticos de alto valor agregado. A obtenção desses compostos pode ser realizada através de despolimerização (eletro)oxidativa, fazendo dessa reação uma potencial substituta a RDO. Assim, o presente trabalho propõe-se a investigar a produção de hidrogênio a partir da eletro-oxidação de lignina a compostos de alto valor agregado².

Métodos e Procedimentos

Os experimentos foram realizadas usando uma célula eletroquímica encamisada de três eletrodos, sendo o de trabalho uma placa de Ni, o auxiliar um tarugo de grafite, e o referência uma bolha encapsulada de H₂ (RHE).

O eletrólito foi uma lignina kraft de eucalipto 10 g L⁻¹ em KOH 1 mol L⁻¹.

Todos os experimentos foram realizados após o borbulhamento de Ar por 30 minutos, diminuindo a presença de oxigênio no sistema e a temperatura variando entre 12°C a 80°C, controlada por um banho termostático.

Resultados

Realizou-se perturbações triangulares de potencial entre -0,1 a 1,5 V_{RHE} a velocidade de

varredura de $0,01\text{ Vs}^{-1}$. Na Figura 1 apresentam-se os perfis I/E obtidos a diferentes temperaturas ($12\text{ a }80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

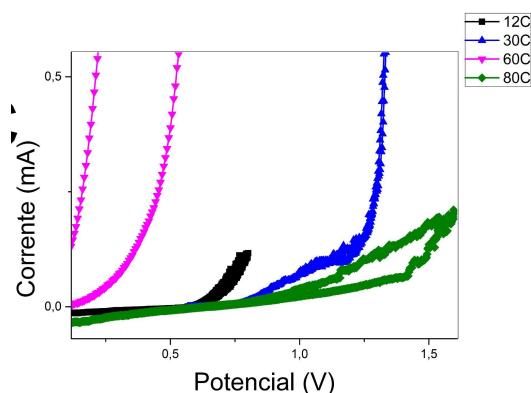


Figura 1: Perfil I/E para oxidação de lignina kraft 10 g L^{-1} em $\text{KOH } 2\text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de Ni entre $-0,1$ e $1,5\text{ V}_{\text{RHE}}$ a 10 mV s^{-1} , nas temperaturas mostradas na figura.

A $12\text{ }^{\circ}\text{C}$, a RDO é observada a partir de $1,3\text{ V}_{\text{RHE}}$, e com uma baixa atividade em toda a janela utilizada. Quando a solução é submetida a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, observa-se que a $0,7\text{ V}_{\text{RHE}}$ uma corrente de oxidação fica aparente, porém não é relacionada a RDO, que é observada por volta de $1,3\text{ V}_{\text{RHE}}$. Dessa forma, assume-se que o primeiro processo faradaico observado está relacionado a oxidação da lignina.

A $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, observa-se o início da reação de oxidação da lignina por volta de $0,32\text{ V}_{\text{RHE}}$, possuindo um pico bem definido, relacionado a geração de NiOOH , sugerido como espécie oxidante do processo, e o início do desprendimento de oxigênio em $0,55\text{ V}_{\text{RHE}}$. Potencial muito mais negativo do que o esperado, já que o potencial termodinâmico da reação é de $1,23\text{ V}_{\text{RHE}}$, evidenciando um deslocamento do eletrodo de referência, provavelmente relacionado a um gradiente de temperatura entre esse eletrodo e o de trabalho. Porém, essa temperatura apresentou elevada atividade e potencial de início mais negativo que as demais, utilizando a RDO como comparação. A $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, nota-se um decréscimo na atividade do eletrodo como um

todo e o potencial de início da RDO mais próximo do observado para $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Comparando as diferentes condições de temperatura empregadas, a diferença entre os potenciais de início da oxidação da lignina e da RDO, conclui-se que a temperatura ótima para o processo é a de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ tem ocorrendo uma diferença de potencial menor e maiores correntes

Conclusões

Pelos dados apresentados, conclui-se que o Ni é um eletrodo ativo para a reforma eletrocatalítica da lignina e que essa reação é fortemente afetada pela temperatura. A reação não mostrou um crescente de atividade constante com a temperatura, mostrando que a temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresenta a melhor atividade catalítica.

Referências Bibliográficas

¹PARPOT, P.; BETTENCOURT, A.p.; BELGSIR, A. C. A. E. Biomass conversion: attempted electrooxidation of lignin for vanillin production. **Journal of Applied Electrochemistry**, Portugal, França, v. 30, n. 2000, p. 727-731, jun./2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1004003613883>. Acesso em: 17 mai. 2021.

²M. Garedew, F. Lin, B. Song, T. M. DeWinter, J. E. Jackson . Greener Routes to Biomass Waste Valorization: Lignin Transformation Through Electrocatalysis for Renewable Chemicals and Fuels Production. **ChemSusChem**, v. 13, n. 17, p. 4214-4237, set./2020. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.202000987>. Acesso em: 17 mai. 2021.