



Biocarvão de Resíduos de Laranja como Suporte Sustentável para Nanopartículas de Paládio na Produção de Hidrogênio a Partir do Ácido Fórmico

Caio Silva de Lima*(G)¹, Noemí C. S. de Souza (PG)¹, Marcela De Olivera Brahim Cortez (PG)¹, Karina Sampaio da Silva (PG)¹, Renata P. L. Moreira (PQ)¹.

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa-MG.

*caio.s.lima@ufv.br¹

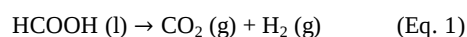
RESUMO

Neste trabalho, a casca e o bagaço da laranja, *Citrus sinensis* L. Osbeck, foram utilizados como matéria-prima para a obtenção de biocarvão (BC), por meio do processo de pirólise. O BC foi utilizado como suporte de nanopartículas de paládio e aplicado na produção de gás hidrogênio por meio da desidrogenação do ácido fórmico. O BC apresentou área superficial de 1139 m² g⁻¹, além de uma boa dispersão das NPs sobre o BC. A atividade catalítica avaliada pela frequência de rotatividade (TOF) foi comparável à literatura, 1302 h⁻¹. Ensaios envolvendo a variação de temperatura permitiram determinar a energia de ativação da reação, chegando a um valor de 28 kJ mol⁻¹. Esses resultados demonstram o elevado potencial do BC derivado de resíduos agroindustriais como suporte catalítico sustentável e eficaz, contribuindo para o desenvolvimento de rotas limpas e economicamente viáveis para a produção de hidrogênio.

Palavras-chave: sustentabilidade, armazenador de hidrogênio, biomassa, nanomateriais, desidrogenação.

Introdução

A utilização de combustíveis fósseis é reconhecida como uma das principais causas de diversos impactos negativos à saúde humana, incluindo intoxicação pulmonar provocada pela emissão de partículas¹. Logo a busca por energias limpas se faz necessário e o hidrogênio combustível surge como uma alternativa promissora. Há, no entanto, uma grande dificuldade na sua logística, devido a condições extremas de criogenia e pressão, fazendo-se necessário uso de armazenadores de hidrogênio diversos², como o ácido fórmico (AF). A cinética da desidrogenação desse composto químico, porém, é lenta, necessitando de catalisadores. Neste processo, os mais comuns são nanopartículas metálicas de metais nobres, atuando como catalisadores heterogêneos no meio reacional, como o paládio³, por exemplo. Esse material, porém, pode se aglomerar ao longo da reação, fazendo-se necessário o uso de suportes que são decorados por essas nanopartículas, aumentando assim a eficiência do processo. Neste trabalho, foi desenvolvido um biocarvão BC derivado de casca e bagaço de laranja decorado com nanopartículas de Pd (Pd NPs) para produção de H₂ a partir da desidrogenação do AF.



Experimental

Síntese do Pd NPs/BC

A biomassa, coletado de restaurantes e lanchonetes de Viçosa, foi seca em estufa a 105°C por 24 horas. Em seguida, foi triturada e peneirada a 32 mesh. Fez-se a ativação ZnCl₂, na razão 1:2, seguida de secagem a 105°C por 24 horas para promover a impregnação. O material seco foi submetido a pirólise, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min, até alcançar 600°C, mantendo-se nessas condições por 1 hora. O material foi adicionado a uma solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) e mantido sob agitação por 1 hora. Por fim, realizou-se uma filtração a vácuo e sucessivas lavagens com água deionizada, para secagem final.

Síntese do Pd NPs/BC

A síntese do material Pd NPs/BC foi realizada utilizando-se 20 mg de BC, previamente dispersos em 10 mL de água Milli-Q sob agitação. Em seguida, foram adicionadas soluções contendo 5 mmol% de paládio (em relação à dosagem de ácido fórmico), mantendo-se a agitação contínua. Posteriormente, adicionou-se 1,00 mL de solução de NaBH₄ (1,00 mol L⁻¹) ao sistema, com o objetivo de promover a redução dos íons metálicos na superfície do BC. Na sequência, o material foi centrifugado a 4000 rpm, lavado com água Milli-Q e submetido a mais duas etapas de lavagem e centrifugação nas mesmas condições.

Caracterização dos materiais

O BC e Pd NPs/BC foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), para determinação da morfologia do material. Além disso, eles foram submetidos a difratometria de raio x (DRX) e Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificação de grupos funcionais, estrutura química e composição do material.

Evolução de hidrogênio a partir do ácido fórmico

O material Pd NPs/BC foi disperso em 2,00 mL de água Milli-Q e introduzida no sistema reacional. Esse sistema era constituído por um tubo de Schlenk conectado a uma bureta preenchida com água, para que o gás gerado durante a reação, pudesse ser mensurado, com o deslocamento da coluna de água. Após a montagem do sistema, 1,00 mL de uma solução de AF (0,8 mol L⁻¹) e formiato de sódio (1:3) foi injetado com o auxílio de uma seringa através do septo. Durante todo o experimento, o sistema foi mantido sob agitação constante, à temperatura controlada de 60 °C (333,15 K). O volume de gás deslocado foi então convertido na quantidade de hidrogênio produzido.



Resultados e Discussão

Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas. A análise de DRX (Fig. 1a) do BC e Pd NPs/BC confirmou a presença das Pd NPs, por meio do pico relacionado ao plano (111) do paládio. As análises de FTIR (Fig. 1b) realizadas para o biochar (BC), na ausência e presença de nanopartículas de paládio (Pd NPs), evidenciaram bandas vibracionais características atribuídas a grupos funcionais aromáticos³, hidroxilas ($-\text{OH}$)⁴ e grupos carbonílicos ($\text{C}=\text{O}$)⁵. O material apresentou uma elevada área superficial específica, determinada pelo método BET foi de $1139 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, cujo resultado deve estar associado à ativação com ZnCl_2 . O Pd NPs/BC apresentou morfologia irregular, como observado nas imagens de MEV (Fig. 1c). Além disso, por meios das imagens de MET (Fig. 1d), foi possível identificar um diâmetro médio de partículas de 3,77 nm fundamental para o desempenho catalítico do material.

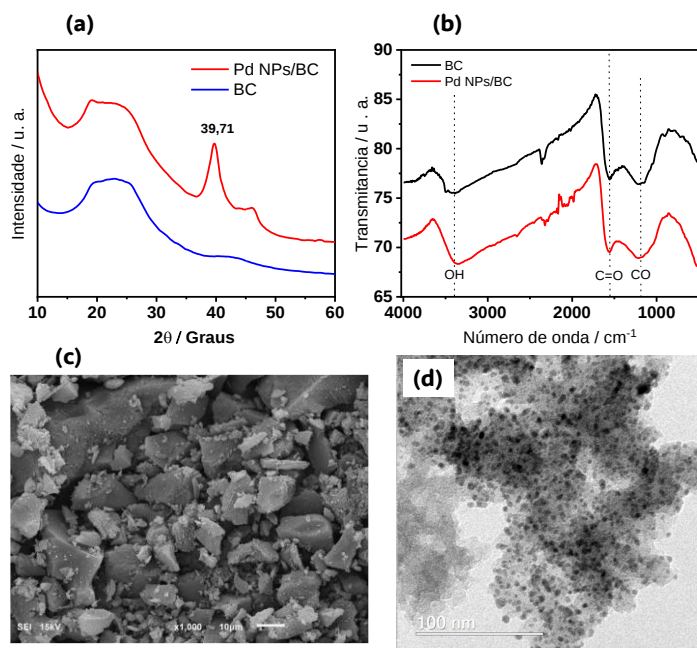


Figura 1. (a) DRX (b) FTIR (c) MET e (d) MEV dos materiais obtidos.

Os ensaios de evolução de hidrogênio foram inicialmente conduzidos utilizando o BC puro, como experimento controle. Nessas condições, não foi observada a formação de gás, confirmando a estabilidade do suporte no meio reacional. Além disso, NPs puras, sem BC, apresentaram um TOF (Turnover Frequency) igual a 80 h^{-1} . Por outro lado, o material Pd NPs/BC apresentou uma melhora para 600 h^{-1} , evidenciando o aumento do desempenho catalítico. Em seguida verificou-se a dosagem de catalisador, variando-se entre 2, 3, 4, 5 e 6 mmol%, obtendo melhor desempenho em 5 mmol%, com 664 h^{-1} . Além disso, avaliou-se a dosagem de BC, variando-se entre 10, 15, 20 e 25 mg (Fig. 2a), obtendo melhor desempenho a 20 mg, com TOF igual a 1072 h^{-1} . Em seguida, avaliou-se a dosagem de armazenador (AF), variando-se entre 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mmol, verificando uma saturação do catalisador a partir de 0,8 mmol de ácido fórmico. Nessa dose de AF, foi obtido um TOF igual a 1302 h^{-1} .

Por fim, foi possível a determinação da energia de ativação da reação, por meio da variação da temperatura (Fig. 2b). A partir dos dados experimentais, foi construído o gráfico de Arrhenius, resultando em uma energia de ativação de $28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor ligeiramente inferior ao reportado na literatura⁶.

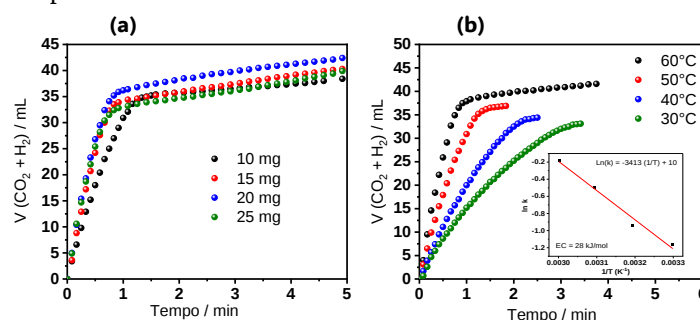


Figura 2. Evolução de H_2 mediada por Pd NPs/BC (a) Efeito da dose de BC (b) Efeito da temperatura. Condições: 0,8 mmol de AF; 5 mmol% de Pd.

Conclusões

Pode-se concluir que, após a realização dos experimentos, o catalisador final apresentou desempenho satisfatório em comparação com dados da literatura, promovendo a redução da energia de ativação da reação, além de aumentar a taxa de geração e o rendimento de hidrogênio. Esses resultados indicam que o material desenvolvido representa uma alternativa promissora para a produção sustentável de gás hidrogênio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Processos: 312400/2021-7; 405828/2022-5; 407799/2022-2), à FAPEMIG (APQ-01275-18; RED-00144-22, APQ-03572-23), à CAPES e Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Referências

- Guariero, L. L. N.; Vasconcellos, P. C.; Solci, M. C.; *Revista Virtual de Química* **2011**, 3.
- Niaz, S.; Manzoor, T.; Pandith, A. H.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 50, 457.
- Cao, Y.; Xu, D.; *Desalination Water Treat* **2023**, 316, 306.
- Ying, D.; Hong, P.; Jiali, F.; Qinqin, T.; Yuhui, L.; Youqun, W.; Zhibin, Z.; Xiaohong, C.; Yunhai, L.; *Biomass Bioenergy* **2020**, 142, 105772.
- Temesgen, F.; Gabbiye, N.; Sahu, O.; *Surfaces and Interfaces* **2018**, 12, 151.
- Duan, Z.; Wang, X.; Wei, R.; Lei, Q.; Chen, H.; *Appl Surf Sci* **2023**, 613, 156166.