Produção de H2 por foto reforma do glicerol sobre catalisadores de TiO2@Cu: Estudo de variáveis reacionais por metodologia de superfície de resposta

Emanoel Jessé Rodrigues Sousa1, Mayara Mara Rocha de Oliveira1, Antônio Mateus Pires da Silva1, Rinaldo dos Santos Araújo1, Bruno César Barroso Salgado1\*

1Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Avenida Parque Central, 1315, Distrito Industrial I, Maracanaú, Ceará, CP: 61.939-140.

*\*brunocesar@ifce.edu.br*

Resumo/Abstract

RESUMO - O aumento da demanda energética mundial durante as próximas décadas e o iminente esgotamento dos combustíveis fósseis têm pressionado o desenvolvimento de fontes alternativas de energia. O H2 é uma das alternativas complementares à crescente demanda por energia. O desenvolvimento de rotas alternativas de síntese é, portanto, essencial para implementação de uma economia a base de H2. Catalisadores eficientes e de baixo custo tornam a fotocatalise um método promissor. O glicerol como subproduto do biodiesel é um substrato adequado que auxilia na produção de H2. O trabalho tem por objetivo avaliar um sistema fotocatalítico de produção de H2 a partir de uma metodologia de otimização de superfície de resposta utilizando catalisadores de TiO2@Cu. A metodologia empregada permitiu definir quais parâmetros influenciaram significativamente o sistema. O planejamento empregado apresentou resultados significativos de ajuste (R2 = 0,945) e resultados de otimização satisfatórios sob TiO2@Cu0,45, pH = 9,0, dosagem de catalisador = 1,0 g.L-1 e concentração de glicerol = 10%, com performance de produção de hidrogênio de 12,03 mmol H2.gcat-1.

*Palavras-chave: Hidrogênio, Fotocatalise, Otimização, Cobre.*

ABSTRACT - The increase in world energy demand over the next few decades and the imminent depletion of fossil fuels have put pressure on the development of alternative energy sources. H2 is one of the complementary alternatives to the growing demand for energy. The development of alternative synthesis routes is, therefore, essential for the implementation of an H2-based economy. Efficient and low-cost catalysts make photocatalysis a promising method. Glycerol as a byproduct of biodiesel is a suitable substrate that helps in the production of H2. The objective of this work is to evaluate a photocatalytic system to produce H2 based on a methodology for optimizing the response surface using TiO2@Cu catalysts. The methodology employed allowed defining which parameters significantly influenced the system. The methodology employed in this study yielded significant results, with a determination coefficient of R2 = 0.945 and satisfactory optimization results achieved under TiO2@Cu0.45, pH = 9.0, catalyst loading = 1.0 g.L-1 and glycerol concentration = 10%, with a production of 12.03 mmol H2.gcat-1.

*Keywords: Hydrogen, Photocatalysis, Optimization, Copper.*

## Introdução

Cerca de 120 Mt de H2 são produzidos anualmente a partir da reforma do CH4 e carvão, apesar das tecnologias atualmente disponíveis possuírem capacidade de captura e armazenamento de 830 Mt de CO e CO2 anualmente emitidas à atmosfera (1). Novas rotas tecnológicas para obtenção de H2 são estudadas em ordem de transformá-lo em uma fonte energética acessível e um produto que atenda ao setor químico sem comprometer o meio ambiente. Apesar de ser considerado promissor, as principais fontes de obtenção de H2, que atendem principalmente a indústria, são alvo de grande debate devido as demandas de ordem climática (2,3).

Com a redução das atividades econômicas em 2020, o consumo de H2 foi arrefecido, mas já em 2021 a demanda aumentou para cerca de 94 Mt, um crescimento de cerca de 5% em relação ao ano anterior, sendo o setor químico e de refino seu maior consumidor (3).

As características físico-químicas do H2 o tornam um forte competidor a outras fontes energéticas. No entanto, tal processo enfrenta dificuldades principalmente devido a sua disparidade de preços, baixa concorrência e ausência de tecnologias compatíveis (4).

Como tema de gestão pública, é esperado que políticas de incentivo auxiliem o setor privado a torná-lo mais competitivo, a partir de certificações por redução de CO2, desenvolvimento de um eixo tecnológico a base de H2 e redução de riscos de investimento na sua implementação (5).

A fotocatálise é uma técnica conhecida e aplicável à produção de H2, baseando-se na separação de H2O e valoração de um reagente de fácil oxidação a partir da atividade catalítica de semicondutores sob irradiação, como o TiO2.

O glicerol é um poliálcool de fácil oxidação, atualmente considerado um rejeito de biorefinarias, capaz de aumentar a atividade de um semicondutor na produção fotocatalítica de H2. Sua polaridade, potencial redox e estrutura molecular o torna suscetível a atividade fotocatalítica, e dentre os coprodutos oriundos de sua conversão destacam-se o gliceraldeído, ácido glicólico e dihidroxiacetona(6,7).

Apesar do TiO2 ser proeminente em aplicações fotocatalíticas e apresentar características cristalinas favoráveis à evolução de H2, o semicondutor ainda apresenta baixa eficiência. Dentre as dificuldades de sua aplicação estão o seu valor do *band-gap*, cujo limite de banda está no espectro de luz UV (3,32 eV), além da rápida recombinação do par elétron/lacuna (*e–*/*h+*).

Tais obstáculos têm impacto significativo sobre a produção de H2. A fotocatalise heterogênea, como um fenômeno de superfície, depende das características texturais dos catalisadores, que contribuem com a absorção da luz e transporte de cargas. A promoção de elétrons da camada de valência (CV) para a de condução (CC) e subsequente redução dos íons H+ para H2 dependem substancialmente dos sítios ativos para evolução de H2.

Estes sítios atuam como escoadores de *e–* e quando os íons H+ estão adsorvidos sobre a superfície do catalisador, o elétron excitado o reduz a H2, em contrapartida o glicerol é oxidado pela espécie oxidante (*h+*).

Catalisadores metálicos a base de Pt, Ru e Pd são utilizados para a promoção fotocatalítica de H2, isso se dá principalmente às suas funções de trabalho superiores ao TiO2 (0,71 eV), tornando-os excelentes sítios ativos para a reação. No entanto, dado o custo, o desenvolvimento de catalisadores a base de metais menos nobres é desejável (8).

O Cu é um metal cuja função de trabalho de 4,65 eV (9) assumindo potencial como um sítio de promoção de H2 sobre TiO2. Alguns trabalhos já relatam a utilização da espécie cúprica para produção de H2 a partir de diferentes rotas de síntese.

Este trabalho propõe a síntese de catalisadores de TiO2 e Cu para produção de H2 a partir do método de fotodeposição metálica. O trabalho ainda investiga o efeito das variáveis reacionais na produção fotocatalítica de H2: percentual de Cu, concentração de glicerol, pH inicial e dosagem de catalisador.

## Experimental

*Síntese de catalisadores.*

A dopagem de Cu foi realizada a partir da adsorção de Cu2+ (Cu(NO3)2.3H2O) sobre 500 mg de TiO2 (Aeroxide® P25 Evonik Degusa) dispersos em 25 ml de metanol (Êxodo Científica) em tempo de contato de 2h sob agitação a 160 rpm, seguida por fotodeposição por irradiação com lâmpada de xenônio de 300 W durante 3h. Por fim, o sólido foi submetido a lavagem, centrifugação e secagem a 80°C por 24h. O material obtido foi denominado genericamente de TiO2@Cux (onde x = 0,20, 0,45 e 0,70%).

A avaliação do teor de Cu dos catalisadores foi realizada por espectroscopia de absorção atômica. Cerca de 30 mg do material foi dissolvida em solução HF: H2SO4 (6:2, v/v) e diluídos em água destilada até 25 mL. As soluções foram analisadas em equipamento Thermo Scientific iCE 3000 em mistura ar/acetileno com fluxo de 0,9 L.min-1.

*Estudos fotocatalíticos de H2.*

As reações de produção de H2 foram realizadas em reator fotocatalítico de múltiplas reações simultâneas (10) durante 3h. O volume das soluções de glicerol (Êxodo Científica) foi mantido em 25 mL e temperatura de 40°C sob irradiação de lâmpada de xenônio de 300 W. O pH das soluções foi ajustado por soluções aquosas de H2SO4 e NaOH 0,01 M.

**Figura 1.** Reator de múltiplas reações simultâneas (MRS).

Para os estudos das variáveis do sistema foi empregado um planejamento fatorial fracionado de três níveis e quatro fatores. O percentual de Cu (Cu%), concentração de glicerol (Gli., %), pH inicial e dosagem de catalisador (Cat., g.L-1) foram definidos como variáveis independentes. A quantidade de H2/grama de catalisador foi escolhida como resposta de interesse (YH2, mmol H2.gcat-1).

## Resultados e Discussão

*Análise do teor de Cu*

O teor de Cu dos catalisadores foi determinado por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram que o método de fotodeposição escolhido foi satisfatório para imobilização do metal sobre TiO2, cujos valores são muito próximos aos teorizados pelo planejamento estatístico.

**Tabela 1.** Percentual de Cu para catalisadores TiO2@Cu determinados por espectroscopia absorção atômica.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Amostras | %Cu teórico | %Cu real |
| TiO2 | - | 0,00 |
| TiO2@Cu0,20 | 0,20 | 0,15 |
| TiO2@Cu0,45 | 0,45 | 0,44 |
| TiO2@Cu0,70 | 0,70 | 0,67 |

*Estudo estatístico de variáveis*

O gráfico de Pareto (Figura 2) exibe a distribuição das variáveis significativas (*p* = 0,05) para o modelo do sistema e auxilia na análise da contribuição dos fatores. Os resultados obtidos para o planejamento fatorial demonstram que a dosagem de catalisador é a principal variável responsável pelas mudanças da resposta (YH2) de produção de H2, seguida pelo percentual de Cu, bem como a interação entre ambas as variáveis.

**Figura 2.** Gráfico de Pareto de efeitos padronizados das variáveis de evolução fotocatalítica de H2 por catalisadores TiO2@Cu.



O modelo proposto para evolução de H2 do sistema fotocatalítico pode ser representado pela Equação 1:

$Y\_{H2}=7,12+1,15x\_{1}-2,04x\_{1}^{2}+0,43x\_{2}-0,75x\_{2}^{2}+0,51x\_{3}-0,21x\_{3}^{2}-2,77x\_{4}+1,23x\_{4}^{2}-0,35x\_{1}x\_{2}-0,09x\_{1}x\_{3}-0,97x\_{1}x\_{4}-0,17x\_{2}x\_{3}-0,25x\_{2}x\_{4}-0,49x\_{3}x\_{4}$ (01)

O modelo matemático de produção de hidrogênio apresentado na Equação 01 permite prever a quantidade de H2 produzido frente a diferentes condições reacionais dentro dos limites de cada parâmetro testado. A partir da análise de variância (ANOVA) foi avaliado o ajuste entre os dados da produção teórica de hidrogênio em função dos valores observados. A Figura 3a apresenta os valores preditos e observados, sendo perceptível uma forte correlação entre os valores, com um coeficiente de determinação (R2) que explica cerca de 94,5% da variabilidade do sistema, que é corroborada pela probabilidade normal de resíduos (Figura 3b), a qual avalia os resíduos padronizados. É esperado que se a distribuição dos resíduos adquire uma distribuição quase linear, o modelo pode ser interpretado como de acurácia significativa e de baixo ruído.

**Figura 3.** Gráficos de modelo do estudo fatorial da evolução de H2 (a) Respostas previstas versus observadas (b) Probabilidade normal de resíduos.



(a)



(b)

A interação entre Cu(%) e Cat. da Figura 4a demonstra que as variáveis aumentam a produção de H2 de forma inversamente proporcional. O crescimento do percentual de Cu sobre TiO2 aumenta significativamente a produção de H2, enquanto o aumento da dosagem de TiO2@Cu produz um efeito negativo sobre a resposta.

Em um baixo percentual de Cu (0,2%) a produção máxima de H2 é inferior a 9,0 mmol.gcat-1, no entanto o acréscimo do metal (0,45 – 0,7%) depositado sobre TiO2 eleva a produção para cerca de 12,0 mmol.gcat-1, o que demonstra o importante papel de Cu na produção de H2. A aplicação de TiO2 de forma isolada nas mesmas condições reacionais confirma a influência do metal dopante no desempenho do processo fotocatalítico, com resultado inferior a 1,5 mmol de H2.gcat-1. O efeito significativo de Cu sobre a produção de H2 se dá pela formação de sítios ativos de evolução de H2. A irradiação de fótons sobre TiO2 favorece a formação de pares elétron/lacuna (*e–*/*h+*) que são responsáveis pelos processos de redução e oxidação na superfície do catalisador, respectivamente.

**Figura 4.** Superfícies de contorno para produção de H2 em função de Cu% e pH (Glicerol: 10% e catalisador = 1,0 g.L-1).



(a)



(b)

Resultados preliminares sugerem que o glicerol é o principal responsável pela geração de íons H+ necessários a reação, onde não foi identificado qualquer traço de H2 em reação realizada apenas com H2O. O desempenho observado para o sistema fotocatalítico pode ser justificado pelo baixo potencial de oxidação da molécula, sua polaridade e grupos –OH que são os principais sítios de interação interfacial. Além disso, o glicerol tem em sua estrutura hidrogênios alfas (α – H) que favorecem a evolução de H2. No entanto, a origem dos íons H+ gerados urge por uma investigação criteriosa.

A produção de H2 como fenômeno de superfície é governada preferencialmente pela adsorção dos íons H+ sobre TiO2@Cu. As espécies desse íon sobre a superfície do catalisador são posteriormente reduzidas a H2. Cu, como sítio ativo de captura e escoamento de *e–*,atua como uma barreira energética que impossibilita a recombinação dos pares *e–*/*h+*e aumenta a eficiência de produção de H2. Isso se deve principalmente à função de trabalho de Cu (4,65 eV) superior a TiO2, (0,71 eV).

A dosagem de catalisador como variável mais influente (Fig. 2) sobre a produção de H2 apresenta efeito negativo sobre a resposta avaliada. A superfície de contorno (Fig. 4b) demonstra que o aumento sucessivo da concentração de TiO2@Cu reduz significativamente a evolução de H2. Sob um ponto ótimo de Cu de 0,45% a produção de H2 cai sucessivamente de 12 > YH2 > 11 mmol.gcat-1 sob dosagem de TiO2@Cu de 1,0 g.L-1, para 7,5 > YH2 > 6,4 mmol.gcat-1 em 2,0 g.L-1 e 5,3 > YH2 > 4,2 mmol.gcat-1 em 3,0 g.L-1, uma redução estimada em cerca de 60% da produção de H2. Esse efeito decorre do aumento da turbidez e espalhamento da luz que reduzem a taxa de geração de H2 (11).

A partir da avaliação da superfície de contorno (Fig. 4a) é observado que a dopagem de Cu em 0,45% apresenta a melhor performance na evolução de H2 sob dosagem de catalisador de 1,0 g.L-1.

O teste de otimização foi conduzido nas condições reacionais destacadas na superfície de contorno (Fig. 4a) e teve como resultado a produção de 12,03 mmol.gcat-1 , com erro tolerável de 3,39% dentro do nível de significância adotado (*p* = 5%). Posteriormente ensaios sucessivos foram realizados em ordem de avaliar a estabilidade do catalisador na produção de H2.

*Estudo de estabilidade*

A Figura 5 apresenta o desempenho catalítico de TiO2@Cu0,45. O catalisador apresenta uma performance estável para produção de H2 até o terceiro ciclo, com redução da resposta a 10 mmol.gcat-1 na sua quarta rodada e produção de H2 em cerca de 9 mmol.gcat-1 no sexto ciclo.

**Figura 5.** Gráficos do teste de estabilidade para catalisador TiO2@Cu0,45. Gli. = 10%, pH = 9,0 e Cat. = 1,0 g.L-1.



Apesar da redução, o material apresenta uma estabilidade satisfatória para produção de H2. Estima-se que a lixiviação do metal seja a principal responsável pela queda na performance e, dado o baixo teor de Cu do catalisador, a redução da produção de H2 em ciclos consecutivos tende a maior perda de eficiência. Foi observada a acidificação da fase aquosa ao fim de cada ciclo, com valores de pH no intervalo de 3,5 a 4,0, o que no mecanismo reacional da reforma fotocatalítica do glicerol tende à formação de coprodutos ácidos.

## Conclusões

O método de fotodeposição escolhido mostrou-se satisfatório de acordo com a análise química e do desempenho fotocatalítico experimental. A partir do gráfico de Pareto observou-se que as variáveis mais significativas para a produção de H2 são a dosagem de catalisadores e o percentual de Cu fotodepositado.

Os resultados ainda demonstraram que Cu aumentou significativamente a eficiência de TiO2 como catalisador para produção de H2, o que confirma o potencial do metal como sítio para produção de H2.

A resposta otimizada obtida apresentou uma produção de H2 em cerca de 12,03 mmol.gcat-1 demonstrando ser um resultado satisfatório dentro do nível de significância de 5%. O resultado confirma a acuracidade do modelo e o ajuste dos dados observados.

A estabilidade do catalisador de melhor performance foi avaliada e demonstrou comportamento satisfatório para o processo, com redução da produção de H2 a 9,0 mmol H2.gcat-1 apenas no sexto ciclo de reuso. As características observadas indicam que Cu é um componente promissor para a produção de H2.

## Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro da Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) e da Indra Comercializadora de Energias LTDA.

## Referências

1. M. Van der Spek.; C. Benet; C. Bauer; P. Gabrielli; W. Goldthorpe; M. Marco; S. T. Munkejod; N. A. Rokke; N. Shah; N. Sunny; D. Sutter; J. M. Trusler; M. Gazzani. Perspective on the hydrogen economy as a pathway to reach net – zero CO2 emissions in Europe, *Energy Environmental Science*. **2022***, 15*, 1034 – 1077.
2. A. G. Olabi; M. A. Abdelkareem. Renewable energy and climate change, *Renewable and Sustainable Energy*. **2022**, *158*, 112111.
3. N. Rambhujun; M.S. Salman; T. Wang; C. Pratthana; P. Sapkota; M. Costalin; Q. Lai; K. F. Aguey – Zinsou. Renewable Hydrogen for the Chemical industry, *MRS Energy and Sustainability.* **2020***, 7,* E33.
4. O. Joy; J. Al – Zaili. On effectiveness of current energy policy instruments to make H2 production projects financially viable for developers: Case of the UK, *International Journal of Hydrogen Energy*. **2021**, *46,* 32735 – 32749.
5. M. Schenckery; C. A. Bollino; J. G. Carton; Y. Chae; A. Fargere; B. Kolodziejczyk. Adaptive Policy to leverage hydrogen in the energy transition**.** Disponivel emhttps://www.g20-insights.org/policy\_briefs/adaptive-policy-to-leverage-hydrogen-in-the-energy-transition/>. Acesso em: 25 abr. 2023.
6. P. Panagiotopoulou.; E. E. Karamerou; D. I. Kondarides. Kinectics and mechanis of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reaction in aqueous TiO2 and Pt/TiO2 suspensions, *Catalysis Today***,** **2013,** 209, 91 – 98.
7. V. Maslova; A. Fasolini; M. Offidani; Alboneti, S.; F. Basile. Solar-driven valorization of glycerol towards production of chemicals and hydrogen, *Catalysis Today.* **2021**, 380, 147 – 155.
8. Kashiwaya, S.; Morasch, J.; Streibel, V.; Toupance, T.; Jaergermann, W.; Klein, A. The Work Function of TiO2. *Surfaces*. **2018**, *1*, 73 – 89.
9. V. Kuramavel; S. Mathew; J. Barlett; S. C. Pillai. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO2: A review of recent advances, *Applied Catalysis B: Environmental*. **2019*,*** *244*, 1021 – 1064.
10. A. M. P. Silva, B. C. B. Salgado, J. Q. Lopes, A. C. S. Silva, C. V. P. Pascoal. Patente BR 1020210170980, **2022**, *2729*, 1 – 36*.*
11. T. D. Munusamy, S. Y. Chin, M. M. R. Khan. Optimization of process parameters for photoreforming of hydrogen evolution via response surface methodology (RSM): A study using Carbon@exfoliated g-C3N4, *Chemical Engineering Research and Design*. **2022**, *177,* 513 – 525.