Foto(eletro)reforma de resíduo bruto de glicerol utilizando Bi2WO6 modificado com níquel

Rafael Aparecido Carvalho Souza1, Lucas Leão Nascimento1, Antonio Otávio de Toledo Patrocinio1

1 Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 38408-100, Uberlândia, MG, Brasil. otaviopatrocinio@ufu.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A busca por fontes energéticas alternativas e renováveis tem se tornado cada vez mais necessária pelo contexto de instabilidade no cenário energético global. Os resíduos agroindustriais derivados de biomassa oferecem enorme potencial energético, contudo, o seu processamento ainda é complexo e pouco explorado. O presente trabalho apresenta uma abordagem fotoeletrocatalítica para a fotoreforma do glicerol, a partir do Bi2WO6 hidrotérmico puro e modificado com Ni2+. O Bi2WO6-Ni foi capaz de degradar até 26% no ensaio de fotocatálise sob luz visível. Na fotoeletrocatálise, a degradaçao foi de 19 % utilizando o Bi2WO6-Ni enquanto o Bi2WO6 foi capaz de degradar até 25%, ambos utilizando luz solar simulada. Assim, a metodologia proposta nesse trabalho apresenta uma alternativa promissora e sustentável para o tratamento de efluentes industriais derivados de biomassa.

*Palavras-chave: Fotoeletroreforma, glicerol, biomassa.*

ABSTRACT – The search for alternative and renewable energy sources has increased in importance due to the instability in the global energy scenario. Biomass-derived agro-industrial waste offer enormous energy potential, however, their processing is still complex and not fully explored. The present work presents a photoelectrocatalytic approach for the photoreforming of glycerol, from pure hydrothermal Bi2WO6 and modified with Ni2+. Bi2WO6-Ni was able to degrade up to 26% in the photocatalysis test under visible light. In photoelectrocatalysis, the degradation was 19% using Bi2WO6-Ni while Bi2WO6 was able to degrade up to 25%, both using simulated sunlight. Thus, the methodology proposed in this work describes a promising and sustainable alternative for the treatment of industrial effluents derived from biomass.

*Keywords:* *Photoelectroreform, glycerol, biomass.*

## Introdução

Nos últimos anos, o uso de fontes de energia alternativas e renováveis tem se tornado cada vez mais relevante devido a vários fatores. O principal deles é a diminuição das reservas de petróleo, que impulsionou a necessidade de buscar alternativas sustentáveis e de longo prazo para suprir a crescente demanda energética da sociedade atual. Além disso, as flutuações no preço dos derivados de petróleo aliadas ao cenário de instabilidade política associadas à sua exploração e comercialização, mostram a necessidade imediata de se diversificar as matrizes energéticas mundiais através de fontes renováveis e previsíveis (1-3).

Os resíduos agroindustriais derivados de biomassa, especialmente aqueles provenientes das indústrias sucroalcooleira, de biodiesel e óleos vegetais, e de papel e celulose, desempenham um papel fundamental no contexto brasileiro. Esses resíduos derivados de biomassa, tem um potencial energético enorme, sendo a maior fonte de carbono não-alimentícia disponível, o que os torna uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis (4). O desenvolvimento de novas tecnologias eficientes para a conversão de energia a partir de recursos sustentáveis, inevitavelmente, passa pela valorização da biomassa (5,6).

Dentre os processos utilizados para a conversão de materiais derivados de biomassa em combustíveis e produtos químicos, podemos destacar a fotocatálise heterogênea, que envolve a ativação de um semicondutor por irradiação com teor energético suficiente para vencer a sua energia de “*band gap*”. Nesse processo, a separação do par elétron/buraco (e-/h+) fornece a energia termodinâmica para promover as reações de interesse na interface substrato/fotocatalisador, contudo, a cinética de conversão é limitada pela rápida recombinação dos portadores de carga.

Uma abordagem promissora para superar as limitações cinéticas da fotocatálise, se dá pelo uso de dispositivos fotoeletroquímicos (PECs). Nesses dispositivos, o material fotocatalisador é imobilizado na forma de um eletrodo, geralmente um fotoanodo, de modo que, enquanto a energia termodinâmica para conduzir os processos faradaicos ainda provém da irradiação, a eficiência de separação do par e-/h+ é drasticamente aumentada pela aplicação de um potencial elétrico, permitindo com que as reações de interesse, como a evolução de H2, ocorram com cinética favorecida.

O Bi2WO6 nanocristalino é um material promissor que tem sido intensamente estudado para essa finalidade. O material pode ser obtido facilmente por via hidrotérmica, apresenta uma energia de *band gap* de aproximadamente 2,8 eV, e pode ser modificado quanto às suas propriedades estruturais, morfológicas e optoeletrônicas pela simples variação das condições físico-químicas de síntese (7). Além disso, o nosso grupo obteve resultados promissores para a fotorreforma seletiva da glicerina em H2 e ácido fórmico a partir do Bi2WO6 (7,8).

Assim, o presente trabalho apresenta a foto(eletro)reforma do glicerol bruto com diferentes teores de impurezas (Figura 1), que se trata do principal resíduo gerado pela indústria de óleos vegetais e biodiesel, utilizando Bi2WO6 nanocristalino puro e modificado com níquel para produção de H2 verde e subsequente valorização do glicerol, sob irradiação visível e luz solar simulada.



**Figura 1.** Diferentes resíduos de glicerol utilizados nos testes de foto(eletro)reforma. **(a)** Glicerol 0, **(b)** Glicerol 1, **(c)** Glicerol 2, e **(d)** Glicerina P.A.

## Experimental

*Sintese e caracterizaçao do Bi2WO6*

O Bi2WO6 foi sintetizado pelo método hidrotérmico, conforme descrito na literatura (7). Resumidamente, 2 mmol de Bi(NO3)3.5H2O foram dissolvidos em HNO3 1M junto com 1 mmol de Na2WO4.2H2O e transferidos à um reator hidrotérmico, permanecendo à 200 ºC por 3 h. A dopagem com Ni2+ foi realizada adicionando 1 mmol de Ni(NO3)2.H2O solubilizado em NH4OH (pH = 10) à mistura descrita anteriormente.

Os difratogramas de raios x (DRX) foram obtidos por um Shimadzu XRD-6000 equipado com irradiação CuKα, e as análises de reflectância difusa foram realizadas em um espectrofotômetro Avantes AvaSpec-ULS2048CL-EVO equipado com esfera de integração. Os espectros de espectroscopia no infravermelho (ATR-FTIR) foram realizados em um espectrômetro PerkinElmer MIR spectra. As análises de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), por um espectrômetro Thermo Scientific K-alpha equipado com uma fonte de raios-x monocromática de Al e um analisador hemisfério de alto desempenho. A energia do feixe foi de 1486,6 eV e o pico residual C1s em 284.6 eV foi usado como padrão interno.

*Ensaios de fotocatálise e fotoetrocatálise*

Os ensaios de fotoreforma do glicerol foram realizados à 20º C sob atmosfera inerte (Ar) em um reator de borosilicato contendo 50 mL glicerol aquoso 5% v/v e 50 mg do fotocatalisador (1 mg/mL). Os experimentos foram conduzidos sob irradiação visível (λ > 400 nm) e luz solar simulada (filtro AM 1,5G) usando um simulador solar Newport Xe 300 W. Em ambas as condições de iluminação, o feixe de luz foi calibrado para 100 mW cm-2, com o auxílio de um powermeter (Newport 1916-R) equipado com um sensor óptico (818-UV/DB), descontando-se a iluminação ambiente. As amostras de glicerol foram submetidas a análise de HPLC para quantificação da degradação do glicerol. Além disso, durante os experimentos de foto(eletro)catálise, no início do experimento e a cada 1 h, alíquotas de 0,50 mL foram coletadas do volume morto do reator (headspace) com uma seringa e injetadas diretamente em um cromatógrafo gasoso marca PerkinElmer modelo Clarus 580, equipado com uma coluna empacotada (porapak N 2mm) e uma peneira molecular, e com um detector de condutividade térmica (TCD), a fim de se monitorar a produção de H2.

As cronoamperometrias de longa duração foram feitas com o auxílio de uma célula fotoeletroquímica (*photoelectrochemical cells* - PECs) customizada no formato H, com uma membrana de Nafion separando o católito no anólito e, usando um fio de platina como contraeletrodo e Ag/AgCl como referência. A fotoeletrocatálise do glicerol aquoso 10% v/v em K2SO4 0.1M foi realizada aplicando-se 0,8 V vs Ag/AgCl com irradiação solar simulada (filtro AM 1,5G; 100 mW/cm2). O potencial foi escolhido com base estudo publicado anteriormente pelo grupo no qual verificou-se que nesse potencial o glicerol poderia ser convertido em produtos de alto valor agregado e H2 verde com cinética apreciável (7).

Três tipos de resíduo de glicerol foram empregados nesse estudo. O “glicerol 0” foi submetido a um processo prévio de destilação, comumente chamado de glicerina loira, contendo um maior teor de glicerina. O “glicerol 1” contém um teor maior de impurezas, sendo o derivado bruto da produção de óleo de soja. Por fim, o “glicerol 2” é o resíduo bruto da produção do óleo diesel, sendo assim a matriz mais complexa, contendo elevado teor de impurezas, especialmente metanol, compostos fenólicos, catalisadores e sais inorgânicos.

## Resultados e Discussão

Os materiais baseados no Bi2WO6 foram caracterizados por DRX (Figura 2) e indexados adequadamente ao Bi2WO6 ortorrômbico (ICCD 39-0256). No difratograma do Bi2WO6 modificado com níquel observa-se apenas um deslocamento dos picos para ângulos 2θ maiores, indicativo de que houve uma dopagem com os íons Ni2+. Além disso, os espectros de XPS (Figuras 3) corroboram os difratogramas, mostrando a presença de íons Ni2+ na estrutura do material referido como Bi2WO6-Ni, o que pode ser observado pelo pico Ni2p3/2 com energia de ligação de 856,2 eV, e um deslocamento de 17,6 eV devido ao acoplamento spin-órbita entre os orbitais 2p3/2 e 2p1/2. Além disso, ambos os orbitais apresentam picos satélites bem definidos e com maiores energias de ligação, o que é característico do níquel com estado de oxidação 2+.

Nas análises de reflectância difusa (Figura 4) é possível observar um perfil semelhante no comportamento dos materiais no UV, contudo a amostra de Bi2WO6 modificada com Ni2+ apresenta uma banda de absorção centrada em 530 nm, indicando que a modificação realizada foi capaz de conferir absorção no visível para o material.



**Figura 2.** Difratogramas das amostras sintetizadas de Bi2WO6-Ni e Bi2WO6 ambos indexados à ficha cristalográfica ICCD 39-0256 (Bi2WO6 ortorrômbico).

**(a)**





**(b)**

**Figura 3.** **(a)** Espectro de XPS do Bi2WO6-Ni e **(b)** de alta resolução do Ni 2p indicando a presença de íons Ni2+ no material.



**Figura 4.** Reflectância difusa do Bi2WO6-Ni e Bi2WO6.

Resíduos de glicerol com diferentes teores de impureza foram utilizados nesse estudo. Optou-se por trabalhar apenas com o Glicerol 0 nos experimentos fotocatalíticos, por se tratar da matriz com menor complexidade, com o intuito de facilitar a extração e recuperação do fotocatalisador após os experimentos e maximizar a interação entre o glicerol e os fotocatalisadores, bem como a produção de H2. Já nos ensaios fotoeletrocatalíticos, que oferecem cinética aumentada com a obtenção dos produtos de oxidação e redução em interfaces isoladas, utilizou-se também os resíduos de glicerol 1 e 2.

Nos testes de fotocatálise (Tabela 1), o Bi2WO6-Ni foi capaz de degradar o glicerol 0 em 26% após 5 horas de irradiação (λ > 400 nm), com produção significativa de H2, atingindo velocidade de evolução de 1.9 mmol g-1 h-1, Figura 5. O material também foi testado sob irradiação solar simulada (Air Mass 1.5G), atingindo 8% de consumo de glicerol após 5 horas de irradiação. O Bi2WO6 puro não foi capaz de produzir H2 nos ensaios fotocatalíticos em nenhuma das condições de iluminação. O Bi2WO6 foi então recoberto com Pt0 pelo método de fotorredução *in situ* da platina (7) e o material resultante, Bi2WO6-Pt, foi utilizado como referência nos ensaios de evolução de H2. Mesmo com a platina atuando como co-catalisador, o Bi2WO6 não apresentou atividade devido à sua absorção limitada ao UV, mostrando que a modificação com Ni2+ foi responsável pela fotoatividade no espectro visível.

**Tabela 1.** Testes de fotocatálise de Bi2WO6 e Bi2WO6-Ni com Glicerol 0 (5% v/v).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **Catalisador** | **Filtro** | **Degradação (%)** |
| Glicerol 0 | Bi2WO6 | WG400 | -- |
| Glicerol 0 | Bi2WO6 | WG1,5G | -- |
| Glicerol 0 | Bi2WO6-Pt | WG400 | -- |
| Glicerol 0 | Bi2WO6-Ni | WG400 | 26,2 |
| Glicerol 0 | Bi2WO6-Ni | AM1,5G | 8,4 |

**Tabela 2.** Testes de fotoeletrocatálise de Bi2WO6 e Bi2WO6-Ni com Glicerol 0, glicerol 1 e glicerol 2 (10% v/v) usando irradiação solar simulada.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Amostra** | **Catalisador (Filme)** | **Degradação (%)** |
| Glicerol 0 | Bi2WO6 | 17,0 |
| Glicerol 1 | Bi2WO6 | 24,7 |
| Glicerol 2 | Bi2WO6 | 14,5 |

##

**Figura 5.** Evolução de H2 referente aos ensaios fotoreforma do glicerol 0 com o Bi2WO6-Ni e Bi2WO6-Pt. λ > 400 nm; 100 mW cm-2

Fotoanodos dos materiais sintetizados foram confeccionados para que os mesmos fossem aplicados numa célula fotoeletroquímica. Resumidamente, filmes finos foram depositados sobre substratos vítreos condutores (FTO), a partir de uma pasta a base de terpineol e etilcelulose, pelo método de serigrafia, seguido de sinterização à 500 ºC para conferir maior contato elétrico entre o fotocatalisador e o FTO, melhorar a adesão do filme e para a remoção das impurezas orgânicas. Contudo, verificou-se que o Bi2WO6-Ni não é termicamente estável acima de 200 ºC, de modo que os seus fotoanodos perdem fotorresposta após serem submetido ao processo de sinterização. Esse fenômeno inviabilizou a aplicação fotoeletroquímica do Bi2WO6-Ni.

Nos ensaios fotoeletrocatalíticos sob irradiação solar simulada e 0.8 V vs Ag/AgCl, os fotoanodos de Bi2WO6 apresentaram fotorresposta em toda a faixa de potencial analisada (Figura 6), e se mantiveram estáveis ao longo das 5 horas de experimento, o que pode ser verificado pela manutenção da densidade de corrente. As análises de HPLC constataram um consumo de 17% do glicerol 0. Além disso, testes de fotoeletrocatálise usando os resíduos 1 e 2 mostraram degradação de 24,7% e 14,5% respectivamente (Tabela 2). Portanto, o experimento fotoeletroquímico não só viabilizou a reforma dos resíduos com maior teor de impurezas, como também propiciou produção de H2 verde em condições de iluminação solar, (Figura 7).



**Figura 6.** (a) Voltametria linear com iluminação transiente para o filme de Bi2WO6 e (b) cronoamperometrias de longa duração sob 0.8V vs Ag/AgCl para os filmes de Bi2WO6 em glicerol 0 10% v/v em K2SO4 0.1M. λ = AM 1.5G; 100 mW cm-2

##

**Figura 7.** Evolução de H2 referente ao ensaio de fotoeletroreforma do glicerol 0 com o fotoanodo de Bi2WO6. λ = AM 1.5G; 100 mW cm-2.

O glicerol tem baixíssimo valor de mercado, uma vez que a sua oferta supera em muito a demanda no mercado internacional, de modo que o resíduo acaba sendo incinerado ou descartado de forma inadequada. Os sistemas estudados propiciaram a produção de H2 verde a partir da foto(eletro)reforma do glicerol bruto advindo da cadeia de produção de biodiesel, promovendo assim, a valorização e remediação desse resíduo com geração concomitante de um combustível limpo e sustentável.

## Conclusões

A modificação proposta no Bi2WO6 usando íons Ni2+ foi bem sucedida ao conferir atividade fotocatalítica no espectro visível ao material. Enquanto o Bi2WO6 puro não apresentou atividade frente a oxidação fotocatalítica do glicerol em nenhuma das condições de iluminação estudadas, o Bi2WO6-Ni foi capaz de reduzir em 26% a concentração da suspensão de glicerol 0 após 5 horas de fotocatálise sob luz visível (λ > 400 nm), com produção concomitante de H2 à uma velocidade de 1.9 mmol g-1 h-1.

Os ensaios fotoeletrocatalíticos possibilitaram a reforma do glicerol com diferentes teores de impureza a partir de fotoanodos de Bi2WO6, sob irradiação solar simulada. Atingiu-se uma degradação de 24,7% do glicerol 1 e 17% de degradação do glicerol 0 com produção de H2 de aproximadamente 1,5 umol h-1. Contudo, foi verificado que o Bi2WO6-Ni é inviável para a aplicação fotoeletrocatalítica devido à sua baixa estabilidade térmica, o que impossibilita a obtenção de fotoanodos de forma reprodutiva.

Portanto, a metodologia descrita nesse trabalho apresenta uma abordagem promissora para a remediação de resíduos industriais derivados de biomassa aliada à geração de H2 verde a partir de materiais abundantes.

## Agradecimentos

UNESCO, CAPES, FAPEMIG, GMIT e PPGQUI-UFU pelo apoio e aporte estrutural e financeiro.

## Referências

1. R. Cassia; M. Nocioni; N. Correa-Aragunde; L. Lamattina, *Front. Plant Sci.* **2018**, *9*, 273.
2. P.C. Jain, *Renew. Energ.* **1993**, *3(4)*, 403–420.
3. S. Manabe, *Tellus A: Dyn. Meteorol. Oceanogr.* **2019**, *71(1)*, 1620078.
4. J. Yu; Z. Chen; L. Zeng; Y. Ma; Z. Feng; Y. Wu; H. Lin; L. Zhao; Y. He, *Sol. Energy Mater Sol. Cells* **2018**, *179*, 45–56.
5. X. Wu; N. Luo; S. Xie; H. Zhang; Q. Zhang; F. Wang; Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, (17), 6198-6223.
6. M.E. Souza; G. Fuzaro; A.R. Polegato, *Water Sci. Technol.* **1992**, *27(7)*, 213–222.
7. J.Z. Marinho, L.L. Nascimento, A.L.R. Santos, A.M. Faria, A.E.H. Machado, A.O.T. Patrocinio. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2022**, *21(9),* 1659–1675.
8. L.L. Nascimento, J.Z. Marinho, A.L.R. dos Santos, A.M. de Faria, R.A.C. Souza, C. Wang, A.O.T. Patrocinio, *Appl. Catal. A: Gen.* **2022**, *646*, 118867.