

Eletrooxidação da lignina utilizando eletrodo modificado de Ni-Mo-P para a cogeração de hidrogênio verde e ácidos carboxílicos

Maíra R. G. de França¹, Beatriz de P. Germano¹, José E. L. Santos¹, Letícia G. A. Costa¹,
Mayra K. Sales Monteiro¹, Elisama V. Dos Santos¹, Carlos A. Martínez-Huitle¹

¹*Institute of Chemistry, Environmental, and Applied Electrochemistry Laboratory, UFRN*

Palavras-Chave: Oxidação eletrocatalítica; Eletrodeposição; Economia circular.

Introdução

A lignina, uma das macromoléculas mais abundantes da biomassa vegetal, constitui cerca de 15% a 25% dessa composição lignocelulósica e representa um grande desafio ambiental devido à sua resistência à degradação e ao seu acúmulo como resíduo industrial (WATKINS *et. al.*, 2015; MORYA *et. al.*, 2022). Na indústria de papel e celulose, que processa milhões de toneladas de madeira anualmente, a lignina é removida durante o processo de polpação química, sendo separada da celulose para melhorar a qualidade do papel. Esse subproduto, no entanto, é amplamente descartado ou queimado como fonte de energia nas próprias fábricas, o que contribui significativamente para as emissões de dióxido de carbono e outros gases de efeito estufa. Estima-se que, globalmente, a produção de resíduos de lignina pela indústria de papel e celulose ultrapasse 50 milhões de toneladas por ano, com uma pequena fração sendo aproveitada para produtos de maior valor agregado. O descarte inadequado e a subutilização dessa biomolécula agravam o impacto ambiental do setor, evidenciando a necessidade de soluções mais sustentáveis (MORYA *et. al.*, 2022).

Desse modo, esforços científicos têm se concentrado em tratamentos e reaproveitamento da lignina, visando minimizar seu impacto ambiental e integrá-la a cadeias produtivas de maior valor agregado. Entre esses esforços, o conceito de economia circular ganha destaque, propondo a reutilização e transformação de resíduos em novos produtos. Embora promissores, esses processos enfrentam desafios como a complexidade tecnológica, altos custos operacionais e dificuldades na escalabilidade, limitando sua aplicabilidade em larga escala (MORYA *et. al.*, 2022). Nesse cenário, a eletrooxidação catalítica de biomassas, em particular da lignina, emerge como uma alternativa inovadora e eficiente. Essa técnica oferece vantagens como o curto tempo de tratamento, a produção de compostos de valor agregado, como ácidos carboxílicos, e a possibilidade de cogeração de hidrogênio verde, um combustível sustentável com potencial para reduzir a dependência de fontes fósseis (QI *et. al.*, 2024; CHENG *et. al.*, 2024). Além de fomentar a economia circular, a eletrooxidação catalítica contribui diretamente para os

Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, especialmente o ODS 6 (Água Limpa e Saneamento), o ODS 7 (Energia Acessível e Limpa) e o ODS 12 (Consumo e Produção Sustentáveis), consolidando-se como uma solução estratégica para a transição energética.

Portanto, este trabalho tem como objetivo principal a síntese de eletrocatalisadores contendo fósforo (P), níquel (Ni) e molibdênio (Mo) para aplicação na eletrólise da lignina. Com essa abordagem, busca-se a conversão eficiente da lignina em produtos de valor agregado, além da cogeração de hidrogênio verde, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e para a construção de uma matriz energética mais limpa.

Material e Métodos

Eletrodeposição

A eletrodeposição foi realizada em uma célula eletroquímica sob controle galvanostático, utilizando como eletrodo de trabalho um substrato retangular de Ni-Fe pré-tratado quimicamente por breve imersão em soluções de NaOH (10% m/v) e de H₂SO₄ (1% v/v), finalizando por lavagens com água destilada. O eletrodo de trabalho (cátodo) foi posicionado paralelamente a uma chapa de platina (ânodo) em um banho eletrolítico de composição detalhada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do banho eletrolítico

	Concentrações		Função
	mol/L	g/L	
Citrato de sódio	0,2	58,82	Agente complexante
Sulfato de Níquel	0,15	39,4275	Fonte de íons Níquel
Molibdato de Amônia	0,05	12,0975	Fonte de Molibdênio
Hipofosfito de Sódio	0,1	10,599	Fonte de Fósforo
Sacarina	0,0011	0,2	Redutor de tensão interna
Sulfato de Amônio	0,13	17,2	Complexante auxiliar
Dodecil Sulfato de Sódio	0,00026	0,075	Surfactante

Fonte: Adaptado de SANTOS (2014)

A eletrodeposição no eletrodo de Ni-Fe de área total de 67 cm² (frente e verso) foi realizada sob específicas condições de densidade de corrente (33 mA/cm²), temperatura (70°C)

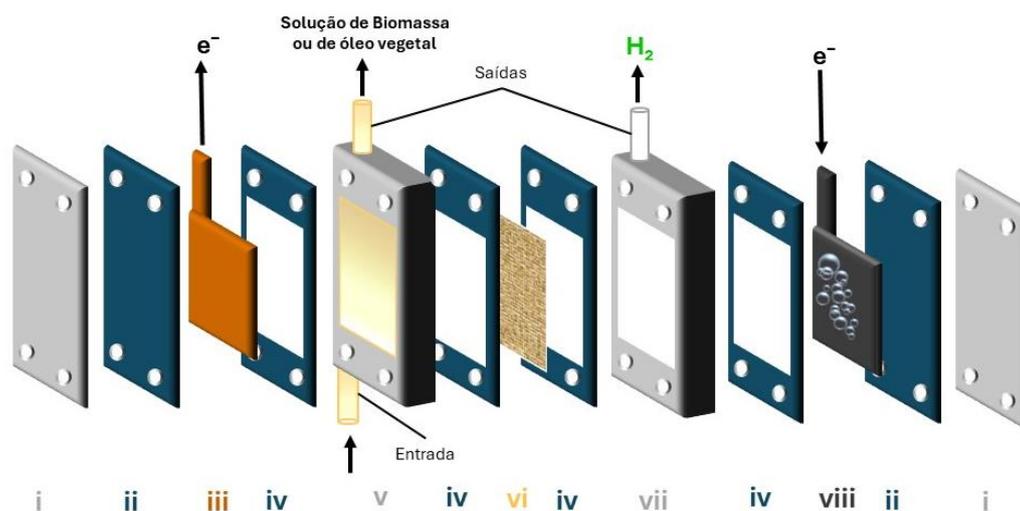
e pH (9,0) por 113 s, sendo controlados e ajustados por meio de um potenciostato/galvanostato, termostato e pHmetro e adição de solução de hidróxido de amônio (2% v/v), respectivamente.

Este revestimento foi caracterizado morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV/ EDS) no microscópio Shimatzu modelo SSX-550. Ademais, para os testes de caracterização eletroquímica do eletrodo modificado de Ni-Mo-P, realizou-se as técnicas de voltametria cíclica (VC) e análise de curvas de polarização, utilizando um sistema composto por um contra-eletrodo feito de platina, um eletrodo de referência sendo a malha de aço sem modificação, e dois eletrodos de trabalho constituídos pela malha modificada, tendo uma solução de NaOH 1M como eletrólito. Para a voltametria cíclica a velocidade de varredura foi de $0,1\text{Vs}^{-1}$ e número de scans igual a 5

Eletrooxidação da lignina e produção de hidrogênio verde

A eletrooxidação da lignina e simultânea produção de hidrogênio foi realizada em reator eletroquímico (Figura 1) em fluxo composto por dois compartimentos separados por uma membrana aniônica: um anódico e um catódico. No compartimento anódico, por meio de uma bomba e mangueiras, a solução de lignina foi continuamente alimentado em fluxo, sendo utilizado a malha de aço modificada como eletrodo para a eletrooxidação da matéria orgânica. Por outro lado, no compartimento catódico, foi introduzido um volume de eletrólito de aproximadamente 50mL, mantido estacionário. Uma mangueira conectada ao compartimento catódico foi responsável por captar e transportar o $\text{H}_2(\text{g})$ produzido na superfície do cátodo para uma proveta invertida, onde a produção do gás hidrogênio foi quantificada em intervalos de tempo definidos.

Figura 1 – Esquema de célula eletroquímica utilizada na eletrooxidação da *lignina*



Protótipo da célula combustível dividida constituída de i) placas de acrílico, ii) EVA, iii) ânodo, iv) EVA com abertura, v) recipiente de acrílico com aberturas de entrada e saída da solução de água residual, vi) membrana de troca prótiônica, vii) recipiente de acrílico com abertura de saída do gás hidrogênio e viii) cátodo.

Fonte: Autoria Própria (2024)

Nesse sistema eletroquímico, a eletrooxidação da lignina foi realizada sob variações de densidades de corrente ($40, 70$ e 100 mA cm^{-2}) e de concentrações de lignina ($500, 1000$ e 1500 mg L^{-1} / 1 M de NaOH), totalizando nove experimentos com duração total de 240 minutos por experimento. Nos intervalos específicos de $0, 15, 30, 60, 90, 120, 180$ e 240 min, foram coletadas amostras de lignina, anotados os volumes de H_2 , assim como do potencial que estava sendo aplicado na célula.

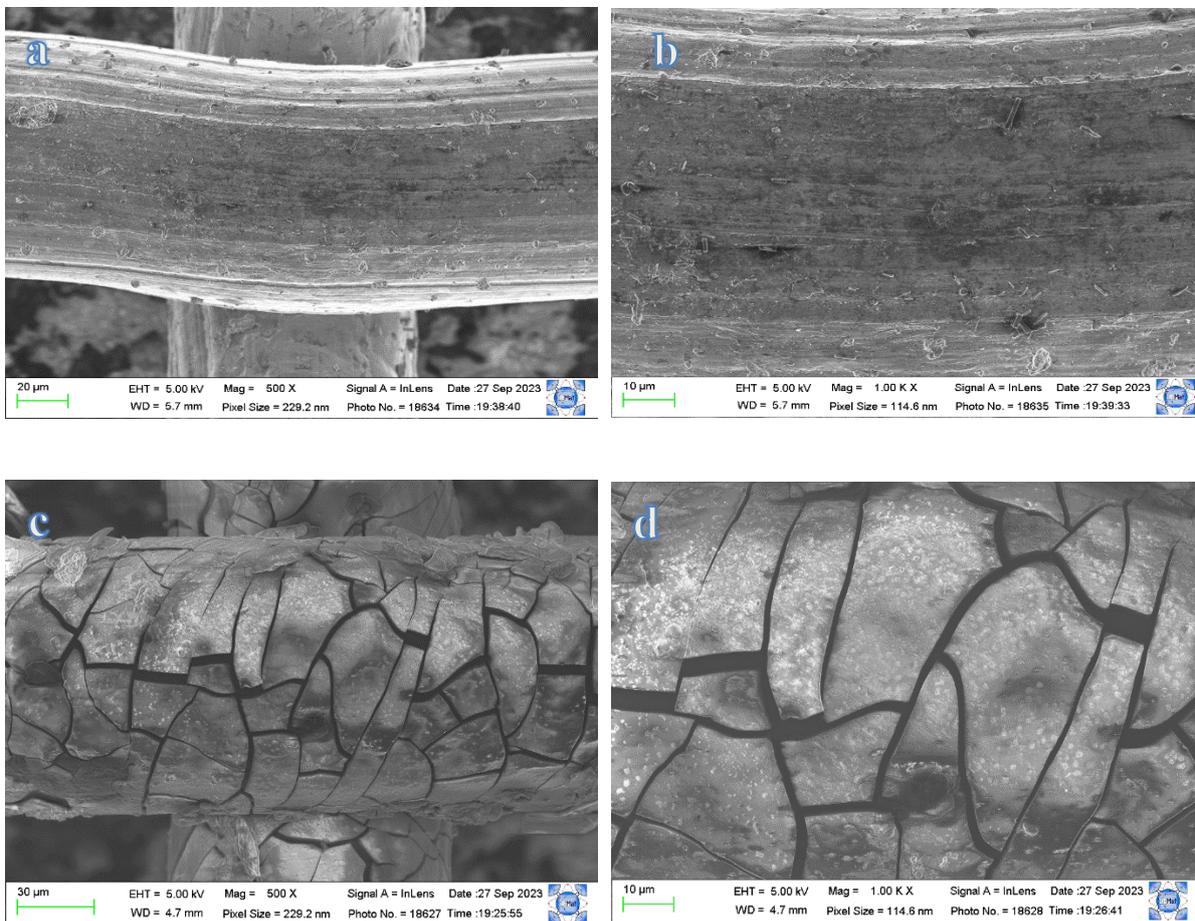
As soluções de lignina coletadas ao longo do tratamento eletroquímico foram analisadas por meio da e por meio de Cromatografia Líquida de Alta Performance (u-HPLC – Dionex ultimate 3000) para a qualificação e quantificação de possíveis obtenções de compostos de valores agregados, em específico ácidos carboxílicos como de ácidos fórmico e acético.

Resultados e Discussão

Caracterização do eletrodo de Ni-Mo-P

As morfologias superficiais dos eletrodos modificado como não modificado foram analisada usando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 2 mostra as micrografias superficiais desses eletrodos.

Figura 2 - MEV de (a-b) malha de aço inoxidável e (c-d) liga de NiMo sintetizada a 33 mA cm^{-2} , temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 9.



Fonte: Aatoria Própria (2024)

As micrografias obtidas mostram que a malha de aço inoxidável (Figura 2 (a-b)) apresenta boa uniformidade. É possível observar a partir da (Figura 2 (c-d)) que a camada eletrodepositada de NiMo apresenta muitas fissuras ramificadas na superfície do substrato devido ao estresse interno gerado pela co-deposição de molibdênio que altera a estrutura cristalográfica do níquel. A formação destas fissuras aumenta a superfície interna, o que promove maior contato com o eletrólito e conseqüente evolução de gás (TORRES; MALFATTI, 2014)

Para conhecer a distribuição dos elementos químicos presentes nas camadas eletrodepositadas de Ni-Mo, foi realizado um mapeamento por EDS, gerando mapas composicionais dos elementos desejados.

Tabela 2 - Conteúdos dos elementos SS, Ni e Mo nos eletrodos SS e NiMo/SS sintetizada por condições de densidade de corrente 33 mA cm^{-2} , temperatura de 70°C e pH 9.

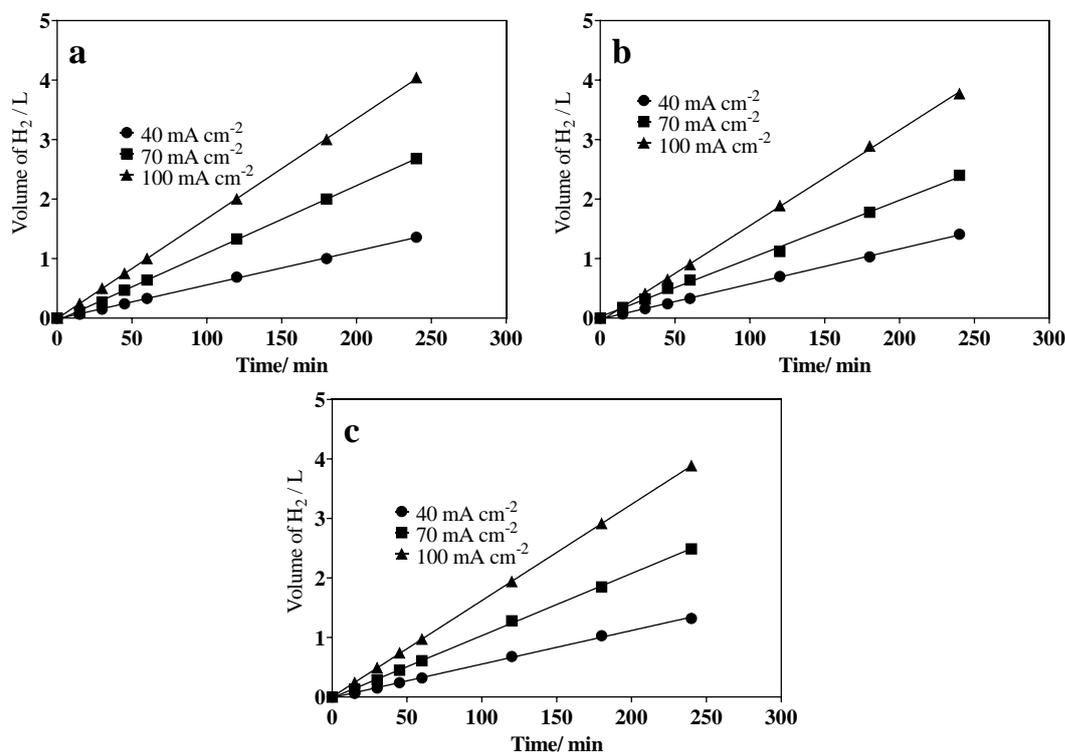
Eletrodo	$j/\text{mA cm}^{-2}$	$T/^\circ\text{C}$	pH	Fe/atom %	Cr/atom %	C/atom %	Ni/atom %	Mo/atom %
SS	-	-	-	64	18	13	6	-
NiMo/SS	33	70	9	12	5	46	4	33

Fonte: Autoria própria (2024)

Cogeração de hidrogênio verde e ácido

A eletrooxidação da lignina gera compostos carboxílicos na região anódica, enquanto simultaneamente ocorre a produção de gás hidrogênio na região catódica. A Figura 2 ilustra os volumes de H_2 seco obtidos nas concentrações de lignina de 500, 1000 e 1500 mg L^{-1} , sob densidades de corrente de 40, 70 e 100 mA cm^{-2} , ao longo de 240 minutos.

Figura 2 - O volume de H_2 seco produzido em função do tempo em diferentes densidades de corrente aplicadas: 40 mA cm^{-2} , 70 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} em 1 M NaOH a partir da eletrooxidação de (a) 500 mg L^{-1} de lignina, (b) 1000 mg L^{-1} e (c) 1500 mg L^{-1} .

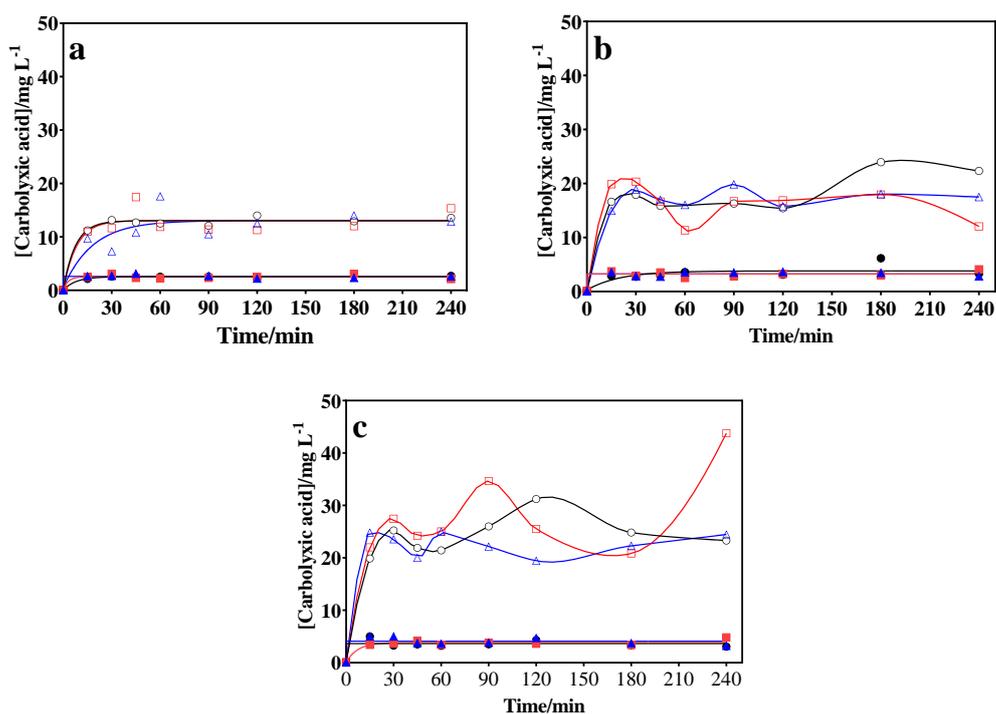


Fonte: Autoria Própria (2024)

A partir dos resultados, é possível inferir que a mudança de concentração da lignina não modificou a produção do gás hidrogênio, confirmando que a geração eletroquímica de H_2 depende unicamente da corrente aplicada e do tempo de reação.

A formação de ácidos carboxílicos (ácido acético e ácido fórmico), foram plotados para as mesmas concentrações de lignina e mesmas densidades de corrente, como podemos observar na Figura 3:

Figura 3 - Formação de ácidos carboxílicos em função do tempo em diferentes concentrações de lignina: a) 500 mg L⁻¹, b) 1000 mg L⁻¹ e c) 1500 mg L⁻¹. Densidades de corrente: ● 40 mA cm⁻², ■ 70 mA cm⁻², ▲ 100 mA cm⁻². Símbolos preenchidos: ácido fórmico; Símbolos vazios: ácido acético. Eletrólito de suporte: 1 mol L⁻¹ de NaOH.



Fonte: Autoria própria (2024)

A formação dos ácidos carboxílicos aumentou nos primeiros 30 minutos de eletrólise e depois permaneceu constante para todas as densidades de corrente e concentrações de lignina investigadas. É possível perceber que a mudança de concentração de lignina, juntamente com a densidade de corrente foi importante para uma maior concentração de ácidos carboxílicos gerados. A concentração máxima de ácido fórmico produzido foi de 4,82 mg L⁻¹ e 43,76 de ácido acético a 70 mA cm⁻² com 1500 mg L⁻¹ de lignina após 240 minutos de eletrólise.

Conclusões

Neste estudo, o revestimento de Ni-Mo-P foi galvanizado em aço inoxidável para a eletrooxidação da lignina em ácidos carboxílicos e produção de hidrogênio. Este revestimento foi caracterizado por SEM/EDX, voltametria cíclica e análise de curvas de polarização. Foi analisado morfológicamente que os filmes de Ni-Mo-P continham muitas rachaduras ramificadas na superfície do substrato devido ao estresse interno gerado pela codeposição de

molibdênio que altera a estrutura cristalográfica do níquel. Ademais, as curvas de voltametria de varredura linear mostraram que a incorporação de Mo na matriz de NiP diminui o potencial de início da reação de evolução de hidrogênio.

A eletrooxidação da lignina usando um eletrolisador de água de membrana de troca aniônica foi analisada sob a influência das densidades de corrente (40, 70 e 100 mA cm⁻²) e concentrações de lignina diferentes (500, 1000 e 1500 mg L⁻¹), medindo o volume de H₂ produzido no cátodo. Foi observado que a produção de hidrogênio foi influenciada apenas pela densidade de corrente e tempo de eletrólise. A oxidação eletrocatalítica da lignina forneceu compostos de alto valor, demonstrando ser um processo potencial para converter essa biomassa em combustíveis e produtos químicos de alto valor sob condições operacionais moderadas com produção simultânea de hidrogênio. Dessa forma, a eletrooxidação catalítica desse resíduo da indústria de papel e celulose mostrou-se como uma metodologia atrativa ao converter tal resíduo em produtos comercialmente mais desejáveis, colaborando para uma economia circular. Ademais, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 6 (Água Limpa e Saneamento), 7 (Energia Acessível e Limpa) e 12 (Consumo e Produção Sustentáveis) foram contemplados, uma vez que houve a degradação da matéria poluidora de forma simultânea a produção de ácidos fórmico e acético e de hidrogênio verde, gerando uma energia alternativa sustentável.

Agradecimentos

Ao PRH 37.1/ANP e a FINEP pela doação prestada, aos laboratórios LEAA e NUPPRAR/LABPROBIO pela estruturação e análises do trabalho.

Referências

Dereca Watkins, Md. Nuruddin, Mahesh Hosur, Alfred Tcherbi-Narteh, Shaik Jeelani. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, 4 (1), 26-32, 2015.

L. Cheng, S. Wang, H. Lu, J. Ye, J. Xu, K. Wang, J. Jiang. Selective activation of CC bonds in lignin model compounds and lignin for production of value-added chemicals. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, 2024.

Raj Morya, Madan Kumar, Isha Tyagi, Ashutosh Kumar Pandey, Jungsu Park, Tirath Raj, Ranjna Sirohi, Vivek Kumar, Sang-Hyoun Kim. Recent advances in black liquor valorization. **Bioresour Technol**, 350, 2022.

SANTOS, J. E. Efeito dos parâmetros operacionais na eletrodeposição da liga Ni-Mo-P. 2014. Monografia (Licenciatura em Química) – Curso de Licenciatura em Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.

TORRES, C. S.; MALFATTI, C. F. Eletrodos de Ni-Zn para produção de hidrogênio por eletrólise ácida. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, 2014.

Y. Qi, H. Guo, J. Li, L. Ma, Y. Xu, H. Liu, C. Wang, Z. Zhang. Recent advances in the electrocatalytic oxidative upgrading of lignocellulosic biomass. **ChemPhysMater**, 3 (2), 157-186, 2024.