

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
LABORATÓRIO INTERDISCIPLINAR DE ELETROQUÍMICA E CERÂMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

LAUREN DOS SANTOS MORETI

**OXIDAÇÃO FOTO-ELETROQUÍMICA COMO ROTA
ALTERNATIVA PARA A PRODUÇÃO DE DERIVADOS
DA BIOMASSA**

**SÃO CARLOS – SP
2021**

LAUREN DOS SANTOS MORETI

**OXIDAÇÃO FOTO-ELETROQUÍMICA COMO ROTA ALTERNATIVA PARA A
PRODUÇÃO DE DERIVADOS DA BIOMASSA**

Monografia apresentada ao
Departamento de Química da
Universidade Federal de São Carlos,
para obtenção do título de bacharel
em Química.

Orientador: Elton Sitta

**SÃO CARLOS – SP
2021**

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado força e a oportunidade de correr atrás dos meus sonhos.

Agradeço à minha mãe, Dina Márcia, por sempre me ouvir, me aconselhar e sempre me estimular a estudar e buscar conhecimento e que jamais desistiu de mim.

Agradeço ao meu pai, Edgar Moreti, que lutou por mim e fez o possível e o impossível para que eu alcançasse meus sonhos,

Agradeço ao meu irmão e minha cunhada, Wesley e Jaque, pelos conselhos e broncas, risadas e brincadeiras, e, principalmente, por trazerem ao mundo dois motivos para eu não desistir de tudo, Lívia e Júlia.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Elton Sitta, por ter me dado a oportunidade de aprender com seus ensinamentos, por sempre estar disposto a ensinar, a orientar e a me escutar em momentos de desespero.

Agradeço à Kaline Nascimento, Cristian Hessel, Gabriel Melle e a todos do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, por me orientarem e guiarem desde os meus primeiros dias na pesquisa.

Agradeço à Alice Lima, que desde os nossos 11 anos esteve ao meu lado, me aguentando, me fazendo rir, chorar, me ouvindo a cada surto e que se tornou uma pessoa essencial na minha vida.

Agradeço à Carolina Rossoni, que foi uma luz na escuridão, que me apoiou durante os piores momentos e jamais desistiu de mim, me fazendo ser um ser humano melhor e mais feliz.

Agradeço a Fernando Moraes, por ter se tornado um amigo nessa quarentena e me incentivado – com comida – a não desistir.

Agradeço a Pierre Jácome, por me fazer rir em todos os momentos, e compartilhar dos meus devaneios.

Agradeço à Letícia Thomazini, Lara Thomazini, Yago Tumburus e Douglas Seiti por sempre me oferecerem um abraço apertado e risadas leves.

Agradeço à minha psicóloga, Heloisa Robles, por me fazer enxergar aquilo que eu precisava, quando eu precisava.

E, por fim, agradeço à minha avó, Aidê, que este ano virou estrelinha, mas sempre teve orgulho e acreditou em mim.

RESUMO

A necessidade de substituição dos combustíveis fósseis como fonte energética é urgente. Uma vez que a luz solar tem alta incidência na Terra, ela pode ser usada como uma fonte de energia alternativa para ser diretamente convertida em energia elétrica ou ser armazenada como ligações químicas. Nesse sentido, a produção de hidrogênio molecular em células fotoeletroquímicas (*photoelectrochemical cells* – *PEC*) poderia fornecer um portador de energia interessante para ser aplicado na indústria química ou em dispositivos de célula de combustível. A PEC pode ser alimentada com água (um processo chamado *water splitting*) ou, alternativamente, com moléculas orgânicas como fonte de elétrons e prótons. A molécula orgânica abre a possibilidade de alcançar produtos de valor agregado no anodo, além de H₂ no cátodo. Como exemplo, o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), um derivado da glicose, pode ser oxidado a ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), uma importante molécula na produção de combustível e síntese de polímeros. Atualmente, a produção de FDCA é realizada por meio de derivados do petróleo, o que é extremamente indesejado. A literatura traz diversos catalisadores capazes de realizar a oxidação do 5-HMF a FDCA baseado em dispositivos eletro e fotoeletroquímico permitindo à produção de H₂.

Palavras-chave: 5-hidroximetilfurfural. Fotoeletroxidação. Biomassa.

ABSTRACT

The need of fossil fuel replacement as energy source is urgent. Once the solar light has high incidence on Earth, it can be used as an alternative energy source to be directly converted into electric energy or to be stored as chemical bonds. In this sense, the molecular hydrogen production in photoelectrochemical cells (PEC) could provide an interesting energy carrier to be employed in chemical industry or in fuel cells devices. The PEC can be fed with water (the so-called water splitting process) or alternatively, with organic molecules as electron and protons sources. The organic molecule oxidation opens the possibility to achieve added-value products in the anode, besides the H₂ in the cathode. As an example, the 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), a derivative from glucose, can be oxidized to 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), an important molecule in the fuel production and polymers synthesis. Nowadays, the FDCA production is performed through petroleum derivatives, which is extremely undesired. The literature brings several catalysts able to perform the 5-HMF oxidation to FDCA based on electro or photoelectrochemical devices allowing the H₂ production.

Keywords: 5-hydroxymethylfurfural; Photoelectrooxidation, Biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aumento da demanda energética mundial.

Figura 2 – Sistema alimentado por combustíveis fósseis (a) e energia solar (b).

Figura 3 – Comparação entre os band gaps (E_g) de: (a) metal, (b) semicondutor e (c) isolante.

Figura 4 – Esquema de um sistema fotoeletroquímico utilizando um fotoanodo e um cátodo metálico para o processo de *water splitting*.

Figura 5 – Relação entre o valor de produção de químicos, considerando as reações catódica e anódica e o preço de mercado para obtenção prática e econômica a partir de um sistema fotoeletroquímico.

Figura 7 – Alguns produtos derivados da celulose com potencial uso como moléculas.

Figura 8 – Etapas da oxidação do 5-HMF até obtenção do FDCA.

Figura 9 – Esquema do eletrolisador utilizando Ni₂P NPA/NF como catalisador para oxidação de HMF acoplada com produção de H₂.

Figura 10 – Voltamograma de varredura linear de Co-P/CF em 1,0 M de KOH na ausência (preto) e presença (vermelho) de 50 mM de HMF com *scan rate* de 2 mV s⁻¹.

Figura 11 – Voltamograma de varredura linear de CoP, CoB, CoTe, Co₂Si, CoAs modificado e Ni RDEs para (a) OER e (b) oxidação de HMF (10 mM) em 1 M KOH, à 2 mV s⁻¹.

Figura 12 – Sistema eletroquímico de oxidação de HMF mediado por TEMPO. EF: energia de Fermi.

Figura 13 – Sistema fotoeletroquímico de oxidação de HMF mediado por TEMPO. CB: banda de condução, VB: banda de valência, EF: energia de Fermi.

LISTA DE SIGLAS

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

WS – *water splitting*

PEC – *photoelectrochemical cell*

CB – banda de condução

VB – banda de valência

EF – energia de Fermi

UV - ultravioleta

5-HMF/HMF – 5-hidroximetilfurfural

THF – dihidroximetil-tetrahidrofurano

DFF – 2,5-diformilfurano

DMF – 2,5-dimetilfurano

PET – polietilenoftalato

FDCA – ácido 2,5-furandicarboxílico

RHE – eletrodo reversível de hidrogênio

TEMPO – 2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-oxil

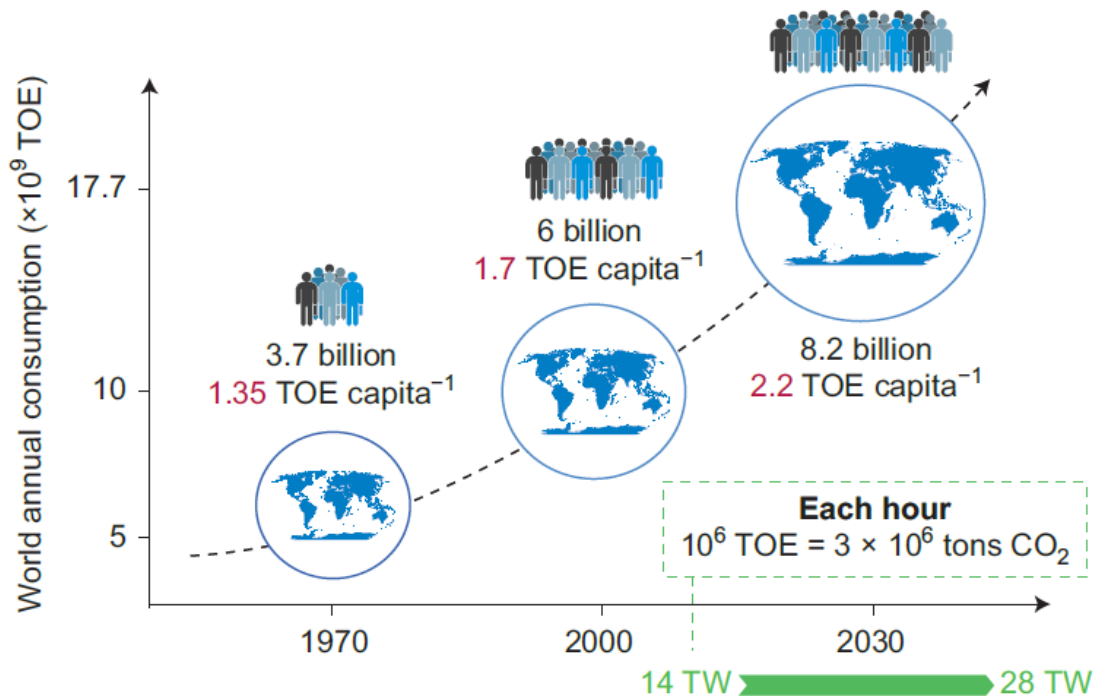
SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	10
3. USO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO NA MATRIZ ENERGÉTICA	10
4. SEMICONDUTORES PARA CAPTURA DE ENERGIA SOLAR	14
5. FOTOELETROXIDAÇÃO DE BIOMASSA PARA GERAÇÃO DE H ₂	17
6. CONCLUSÃO.....	29
7. REFERÊNCIAS BICLIOGRÁFICAS	31

1. INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, a demanda energética mundial vem crescendo exponencialmente. A Figura 1 mostra o aumento da demanda energética mundial (calculada em toneladas de óleo equivalente – TOE, em tradução livre do inglês) nos anos de 1970, 2000 e a perspectiva para 2030. Além do aumento da demanda energética esperado devido ao aumento populacional, a quantidade de energia per capita também vem crescendo. Entretanto, desde o século XIX, combustíveis fósseis são a principal fonte de energia, sendo eles derivados do petróleo, do carvão e do gás natural,¹ e com prazo para terminar, uma vez que são uma fonte não renovável e que vem causando vários danos ambientais. Várias alternativas são propostas para substituir a atual matriz energética por métodos mais eficientes e menos danosos ao meio ambiente, porém, apesar dos vários esforços, a conversão e armazenamento de energia em larga escala é um grande desafio para a humanidade.

Figura 1 - Aumento da demanda energética mundial.



Fonte: referência 5.

O armazenamento de energia na forma de ligações químicas tem sido proposto como um método eficaz de se utilizar energia proveniente de fontes renováveis, porém são formas muitas vezes sazonais ou de baixa eficiência. Esta proposta tem como base converter a energia vinda dessas fontes em ligações químicas, por meio de uma reação não espontânea, e utilizá-la quando necessário por meio da reação inversa, isto é, reações espontâneas. Tal proposta já faz parte do nosso dia-a-dia, como a utilização de baterias recarregáveis ou a combustão do etanol, porém ainda há muitas outras fontes e processos que podem ser explorados para este fim, como os processos que envolvem hidrogênio molecular. Sob este contexto, enuncia-se o objetivo desta monografia.

2. OBJETIVOS

A presente monografia visa compreender o potencial uso de derivados da biomassa, especificamente o 5-hidroximetilfurfural, em reações anódicas para produção de hidrogênio molecular. Mais que meros fornecedores de prótons e elétrons, estes derivados da biomassa podem fornecer produtos de alto valor agregado substituindo derivados do petróleo na indústria química.

Inicialmente, será feito uma pequena revisão do uso do petróleo na matriz energética mundial e de como o hidrogênio pode suprir essa demanda. Na sequência é explorado formas renováveis de obtenção de hidrogênio e, por fim, como derivados da biomassa podem potencializar a eficiência desses processos renováveis.

3. USO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO NA MATRIZ ENERGÉTICA

Combustíveis fósseis são classificados como uma fonte energética não renovável, uma vez que eles têm origem em material vegetal e animal que foram soterrados e hoje fazem parte das camadas mais baixas da crosta terrestre. O processo de formação destes combustíveis leva milhões de anos, mostrando que é impossível ser renovado no período de tempo de uma vida humana.

A extração desses materiais também causa vários danos ambientais, como por exemplo, o vazamento de petróleo em áreas marinhas sensíveis, como na foz do rio Amazonas, que possui um recife de corais com características únicas antes

desconhecidas pela ciência, mas que se encontra ameaçado pela possibilidade da exploração petrolífera na área.²

Outro problema relacionado aos combustíveis fósseis é o impacto ambiental causado por eles, uma vez que sua extração – e consumo – leva a emissão de gases do efeito estufa, afetando a composição da atmosfera e aumentando o nível de poluição do ar, o que pode levar a problemas relacionados à saúde humana.³ Em 2019 foi revelado um estudo corroborando esse fato, informando que as vinte maiores empresas petroleiras emissoras de carbono foram responsáveis por 35% da emissão total de CO₂ na atmosfera, um montante de 1,35 trilhão de toneladas.⁴

A grande quantidade de CO₂ (mostrado na Equação 1, para a combustão do CH₄) produzido por esses combustíveis, desde as frações mais leves até as mais pesadas, juntamente com CO (Equação 2), NO_x e até materiais particulados (Equação 3) liberados na atmosfera, aumentando ainda mais a quantidade de carbono na atmosfera, vem prejudicando a qualidade do ar e intensificando o efeito estufa.



Apesar dos problemas causados pelo uso de combustíveis fósseis, esses continuam sendo a base na matriz energética mundial por razões financeiras e de eficiência, entretanto, as suas reservas devem se esgotar nas próximas décadas, sendo urgente a necessidade do uso de fontes de energia renováveis.

Alternativas ao uso de combustíveis fósseis são o uso da energia solar, eólica e pluvial, porém tais processos são sazonais e/ou intermitentes.⁵ Tais fontes são menos poluidoras que o uso de combustíveis fósseis, porém também apresentam desvantagens que podem ser minimizadas. Uma dessas desvantagens é no caso das usinas eólicas, que podem causar a morte de animais da região, como morcegos e aves que se chocam com as pás,⁶ ou também no caso das usinas hidrelétricas, que podem causar a morte da fauna e flora na região alagada para construção da barragem ou no leito do rio até o mar.⁷

A energia solar tem se mostrado uma fonte com poucas consequências negativas para o meio ambiente, sendo uma das principais candidatas para substituir

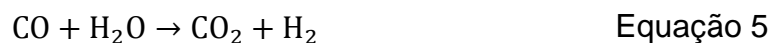
os combustíveis fósseis. Entre os fatores relevantes para sua escolha, está a sua alta disponibilidade⁸ – a energia solar irradiada na Terra por ano equivale à $1,3 \times 10^5$ TW, enquanto o consumo humano anual é de 16.6 TW.⁹ Os principais pontos negativos dessa tecnologia são a baixa emissão de luz no inverno em regiões afastadas da linha do equador e a baixa eficiência de conversão em sistema com possibilidade de operar em larga escala. Para converter energia solar em energia elétrica, utilizam-se células fotovoltaicas,¹⁰ sendo o mecanismo desses dispositivos explicado posteriormente quando for introduzido o conceito de semicondutor.

Mimetizando os sistemas baseados em combustíveis fósseis, uma forma atraente de armazenar energia produzida por sistemas que operam de forma sazonal é a sua conversão em energia química, isto é, na forma de ligações químicas, como na produção de hidrogênio molecular ou moléculas orgânicas pequenas como metanol e etanol, que podem ser armazenadas e utilizadas posteriormente. A reação de oxidação dessas espécies por oxigênio do ar é espontânea e quando realizada em um dispositivo chamado célula à combustível, é capaz de produzir trabalho útil na forma de energia elétrica.¹¹ Além disso, a maior parte da formação de hidrogênio molecular (95%) para a indústria química é baseado em métodos poluentes, como na reforma a vapor do gás natural, tornando a produção desta molécula por métodos ambientalmente amigáveis de grande interesse.

A reforma a vapor do gás natural ocorre por meio da reação deste gás (constituído principalmente por metano) com água em altas temperaturas (700°C - 1000°C), sob pressão de 3-25 bar e na presença de um catalisador. Neste processo endotérmico produz-se H_2 e CO , como visto na Equação 4.¹²



Em um processo posterior ainda é possível aproveitar o CO formado para produzir ainda mais hidrogênio. Essa etapa é conhecida como *water-gas shift*, onde o vapor de água reage com o monóxido de carbono na presença de um catalisador (Equação 5).¹²

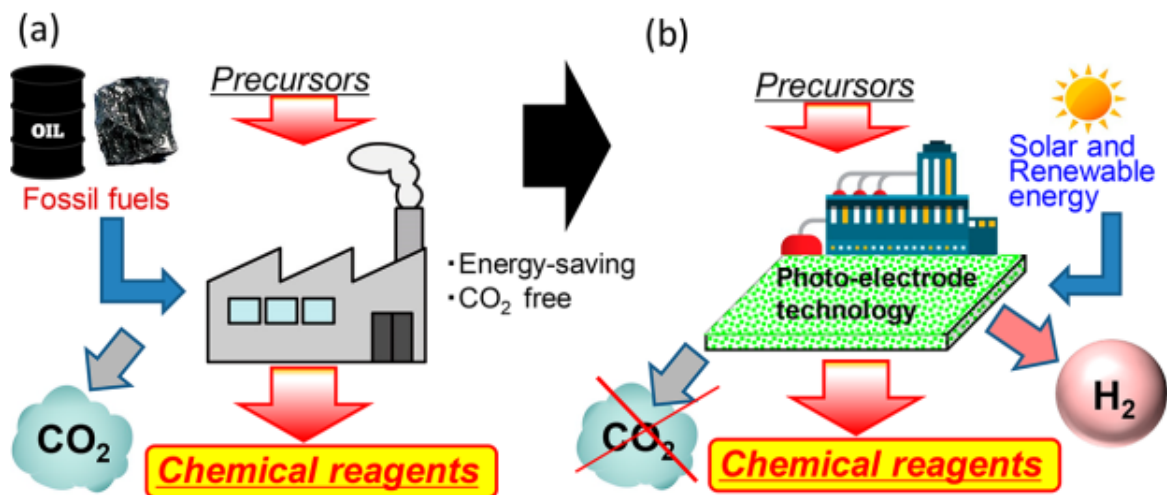


Por último, o hidrogênio é purificado, retirando o dióxido de carbono e outras impurezas acumuladas durante o processo.¹² Entretanto, esse processo de

purificação não é 100% eficiente, e os compostos de carbono remanescentes no gás podem contaminar as células combustíveis, diminuindo sua eficiência e vida útil.

Uma alternativa para a produção de hidrogênio molecular é utilizar a irradiação da luz solar para causar a quebra catalítica da molécula de água em hidrogênio e oxigênio (*water splitting* – *WS*). O hidrogênio produzido desta forma é um ótimo substituto para aquele obtido através do gás natural, pois é renovável, possui um maior grau de pureza e com menor impacto ambiental.¹³ A Figura 2 faz uma comparação entre um sistema industrial alimentado por combustíveis fósseis, onde há a liberação de CO₂ para obtenção de reagentes químicos; e um sistema industrial alimentado por energia solar e renovável, onde tem-se a produção de H₂ juntamente com a produção de substratos químicos, sem ter a liberação de CO₂.

Figura 2 – Sistema alimentado por combustíveis fósseis (a) e energia solar (b).



Fonte: referência 14.

No *WS*, a energia é estocada na ligação química da molécula de hidrogênio (Equação 6) por meio da redução dos prótons e oxidação do oxigênio da molécula de água. O hidrogênio possui alta densidade energética mássica (39,5 kWh.kg⁻¹) e não polui o ambiente após sua queima, uma vez que há formação de água (Equação 6 no sentido inverso).



A energia para realizar o *WS* pode ser elétrica, como no caso da eletrólise da água, solar ou de forma híbrida, com parte elétrica e parte solar. Para tanto é necessário montar um sistema reacional chamado de células fotoeletroquímicas

(*photoelectrochemical cell* – PEC). Como todo sistema eletroquímico, tais células são compostas de no mínimo dois condutores eletrônicos (eletrodos) e um condutor iônico (eletrólito). Nos sistemas foto e fotoeletroquímico os eletrodos, ou pelo menos um deles, é composto por um semicondutor.

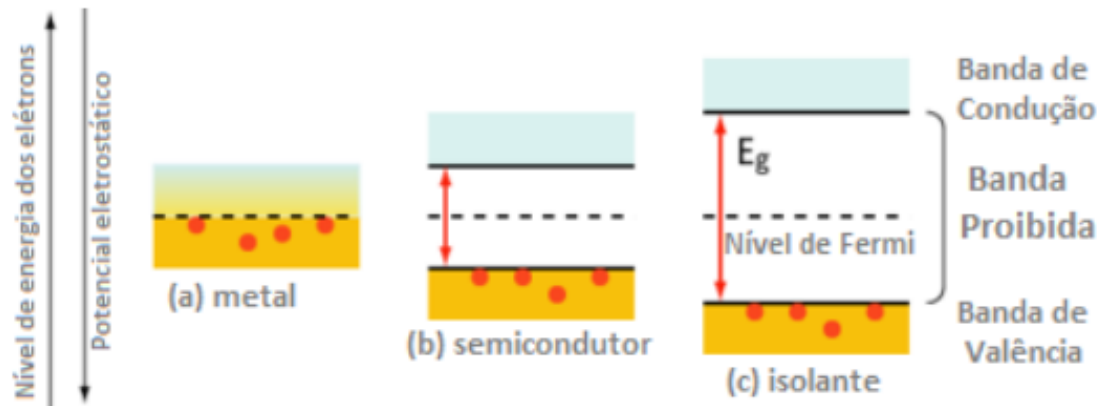
4. SEMICONDUTORES PARA CAPTURA DE ENERGIA SOLAR

Segundo Atkins,¹⁵ para formação de ligações químicas, N orbitais atômicos se combinam, gerando N orbitais moleculares (divididos entre ligantes e antiligantes). Em sólidos condutores, como os metais, o processo é essencialmente o mesmo, porém N é muito grande (devido ao grande número de elétrons), conseqüentemente, tem-se muitos orbitais moleculares, todos com níveis de energia muito próximos, sendo considerados uma banda quase contínua. Quando ocorre a ligação química, os N elétrons dos N átomos que se combinam preenchem os N orbitais ligantes inferiores, de acordo com o princípio da construção.¹⁵

Se há uma banda vazia ou incompleta de orbitais moleculares, esta pode servir como transportadora de elétrons e é denominada banda de condução (CB), enquanto uma banda preenchida de maior energia é chamada de banda de valência (VB). A diferença de energia dessas bandas é conhecida como *band gap* (E_g). Nos metais, a quantidade de energia para um elétron passar de uma banda preenchida para uma banda vazia é pequena, ou seja, CB e VB possuem quase o mesmo valor e os elétrons podem transitar livremente pelo sólido. Quando esse trânsito é direcionado em uma direção, observa-se o fenômeno chamado de corrente elétrica.¹⁵

Em um material dito isolante, a energia da CB é muito superior a energia da VB, não sendo possível a transferência de elétrons de uma banda para outra. Em um semicondutor, o valor de E_g é pequeno suficiente para que a transferência de elétrons seja possível por meio da inserção de energia sob a forma de calor ou radiação. Portanto, quando os elétrons da VB são excitados para a CB, eles podem transitar livremente pelo sólido.¹⁵ O efeito de condutividade nesses materiais pode ser alcançado não só com o aumento de temperatura, mas também o irradiando com energia na região do visível ou UV próximo.¹⁶ Na Figura 3 traz a comparação entre os *band gaps* de um metal, um semicondutor e um isolante.

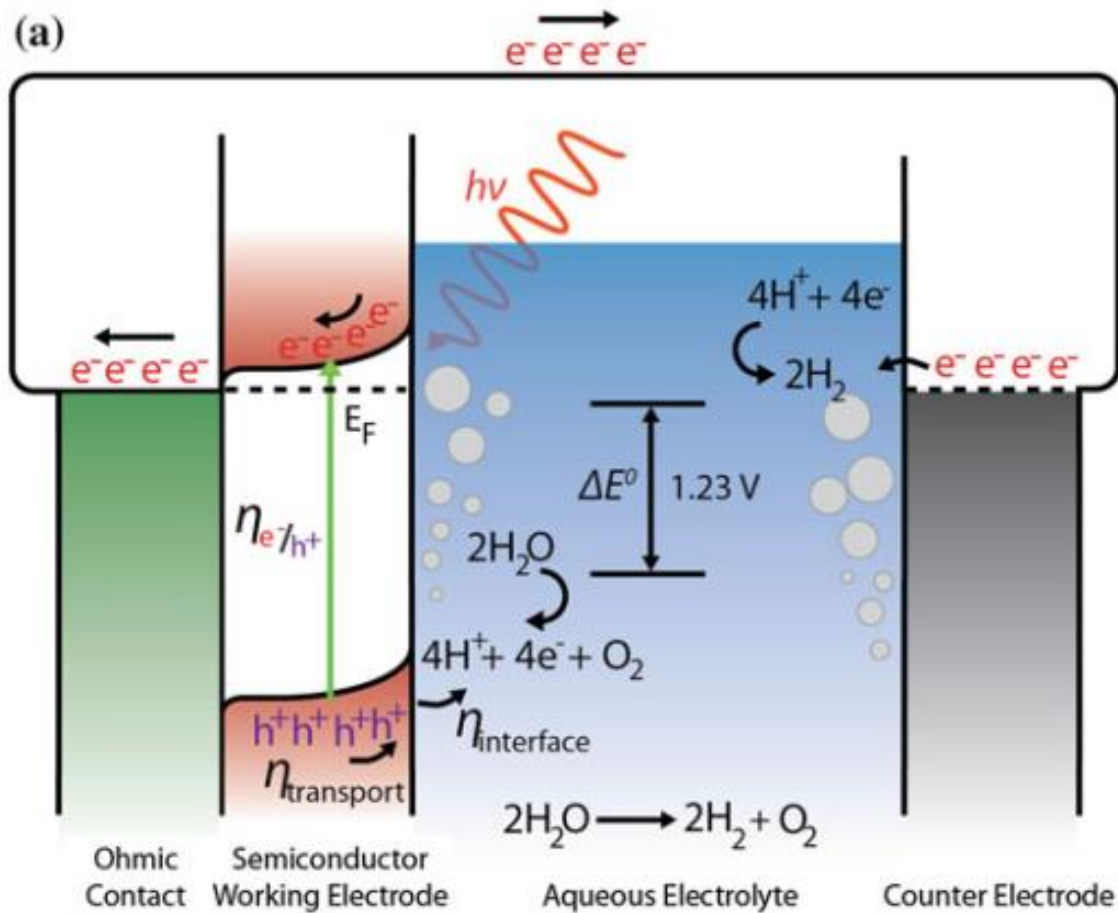
Figura 3 – Comparação entre os band gaps (E_g) de: (a) metal, (b) semicondutor e (c) isolante.



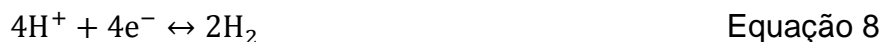
Fonte: referência 10.

A Figura 4 mostra o funcionamento fundamental de uma *PEC* utilizada para o *WS*. considerando um sistema com dois eletrodos, sendo o ânodo um semicondutor. Ao incidir os fótons no sistema, há a excitação dos elétrons para um nível de maior energia, causando a separação do par elétron/buraco (e^-/h^+) como mostrado na Equação 7. Salienta-se que o buraco não é físico, mas sim um excesso de carga positiva deixado no material. Os elétrons são direcionados para o cátodo via um circuito externo, que pode ser potencializado por meio da aplicação de uma diferença de potencial (sistema fotoeletroquímico) e serão utilizados para redução dos prótons de água ou diretamente prótons em meio ácido e formar H_2 (Equação 8). Os buracos são instáveis e reagem com espécies da solução próxima ao anodo a fim de capturar elétrons e tornarem-se neutros novamente, tal processo de captura de elétrons consiste na oxidação da espécie em solução, com formação de O_2 no caso da água (Equação 9). A soma das equações resulta no *WS* (Equação 10), com absorção de energia e formação de H_2 e O_2 .

Figura 4 – Esquema de um sistema fotoeletroquímico utilizando um fotoanodo e um cátodo metálico para o processo de *water splitting*.



Fonte: referência 17.



A quebra catalítica da água é um processo de grande interesse, mas depende de vários fatores, principalmente referentes ao semicondutor utilizado, que deve atender a alguns requisitos. O semicondutor deve gerar (mediante a incidência de radiação) potencial suficiente para causar a quebra da água, que é de 1,229 V (que correspondem à energia de 237 kJ mol⁻¹). Isso dependerá da posição das bandas de condução e de valência do semicondutor. O sistema deve se mostrar estável perante

corrosão em eletrólitos aquosos, uma vez que a alta reatividade dos buracos, pode causar danos ao material (ao invés de oxidar a espécie em solução, o material do fotocátodo é oxidado e dissolvido para solução).¹⁷

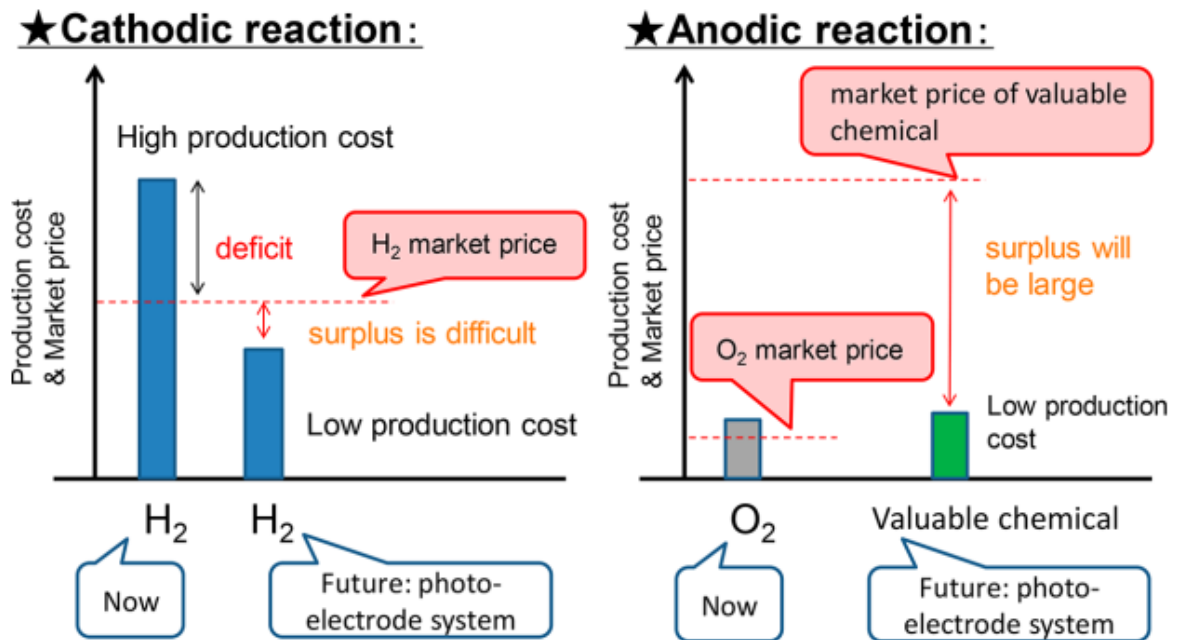
Como visto, o semicondutor é fundamental para o funcionamento da PEC. Há células que operam com fotocalisadores tanto para oxidação quanto para redução, entretanto a cinética de redução de prótons é bastante eficiente em metais nobres, sendo Pt um catalisador bastante utilizado para este fim. No fotoanodo, a cinética de oxidação é mais lenta e sistemas baseados em semicondutores são essenciais para o WS.

5. FOTOELETROXIDAÇÃO DE BIOMASSA PARA GERAÇÃO DE H₂

Apesar de a reação de WS ser muito visada como solução para o problema energético mundial, a produção de H₂ produzido diretamente através de PEC possui baixa eficiência (alto custo energético).¹⁸ Em 1980 foi reportado o uso de derivados da biomassa e água para a produção de hidrogênio. O trabalho feito por Kawai *et al.* mostrou que H₂ poderia ser gerado a partir de açúcar, celulose em um fotocalisador de RuO₂/TiO₂/Pt sob a irradiação de uma lâmpada de Xe de 500 W.¹⁹ A partir desses resultados, foi possível iniciar pesquisas com diversos outros derivados da biomassa como processo anódico para produção de hidrogênio.

Uma das vantagens desse processo pode ser vista na Figura 5, onde é feita a comparação entre o custo de produção de hidrogênio e oxigênio pelos métodos atuais e o custo que teriam pelo processo fotoeletroquímico. É possível ver que o valor gasto necessário para produção de hidrogênio molecular seria muito menor, tendo vantagem sobre o processo atual. Analisando a reação anódica, nota-se que utilizando derivados da biomassa é possível produzir moléculas de interesse e alto custo de mercado de forma barata (quase o mesmo custo da produção atual de oxigênio). Sendo assim, substituir a reação de oxidação da água pela oxidação da biomassa seria vantajoso em comparação ao WS.

Figura 5 – Relação entre o valor de produção de químicos, considerando as reações catódica e anódica e o preço de mercado para obtenção prática e econômica a partir de um sistema fotoeletroquímico.

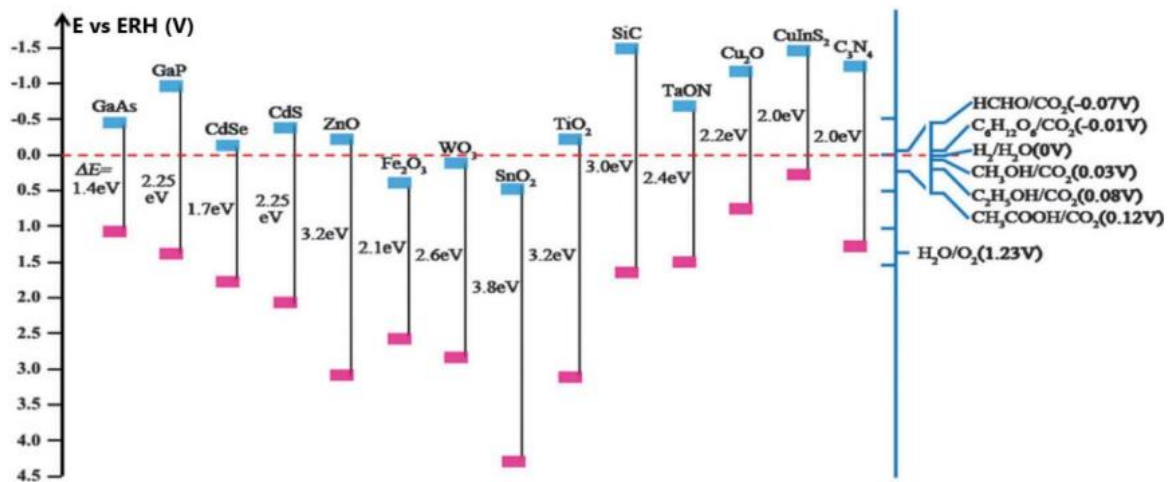


Fonte: referência 14.

Para uma produção de hidrogênio eficiente acoplada com derivados de biomassa, os fotoanodos precisam preencher alguns requisitos: a posição dos extremos das bandas; capacidade de absorção de luz na região de maior intensidade da irradiada pelo sol na superfície da Terra; transporte de carga eficiente; estabilidade química e fotoeletroquímica; baixo sobrepotencial para reações redox; baixo custo e abundância.

Sobre o primeiro ponto, pode-se analisar a Figura 6, onde têm-se os valores de *band gap* para diversos semicondutores. Para que um semicondutor seja capaz de uma produção eficiente de hidrogênio, ele precisa ter sua CB com energia mais negativa que o potencial de redução do H⁺/H₂, enquanto a VB precisa ter a energia mais positiva que o potencial do derivado da biomassa desejado.¹⁸

Figura 6 – Valores do band gap (eV) e posição da VB (vermelho) e CB (azul) para vários semicondutores em pH 0 com o potencial redox para água e alguns derivados da biomassa.



Fonte: referência 18.

Em relação aos demais pontos, ainda não foi desenvolvido um semicondutor que possa preencher todos os requisitos, porém há diversos candidatos para alcançar essa posição, principalmente óxidos de metais de transição, uma vez que muitos deles costumam não apresentar danos ambientais, são baratos e possuem boa estabilidade química e fotoeletroquímica.¹⁸

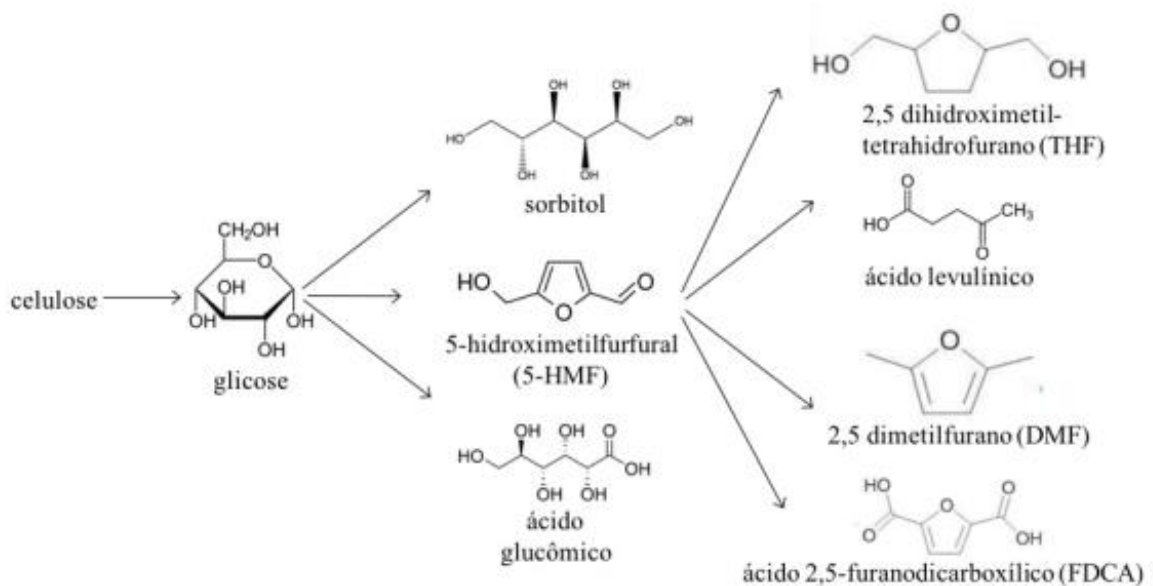
Dentre os fotocatalisadores mais estudados, TiO_2 , apesar de satisfazer o critério do posicionamento energético das bandas, possui um *band gap* de 3,0-3,2 eV, o que limita a absorção de luz visível. Já o WO_3 tem um *band gap* aceitável, porém sua CB não compreende a redução da água. O mesmo acontece com o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que necessita que seja aplicada um potencial extra no sistema para que ocorra o WS, além de possuir uma baixa eficiência na formação de pares e^-/h^+ .¹⁸

Algumas estratégias podem ser realizadas para melhorar a eficiência de um semicondutor, como mudar as propriedades do composto ou desenvolvimento de um material nanoestruturado. Para mudar as propriedades do composto pode-se dopar o material, como no caso da adição de nitrogênio em TiO_2 , melhorando sua capacidade de absorção de luz, ou também pode ser realizada a sensibilização do material,

deslocando a posição das bandas por efeitos eletrônicos causados pela presença de um segundo material, como no CdS, que pode ser sensibilizado com TiO₂.¹⁸

A biomassa é composta principalmente por celulose e hemicelulose, que são basicamente cadeias poliméricas de sacarinas. Através da sua despolimerização é possível separar esses dois tipos de cadeias. A partir da celulose obtida por esse processo, pode-se obter diversos produtos, sendo um deles o 5-hidroximetilfurfural, como visto na Figura 7.

Figura 7 – Alguns produtos derivados da celulose com potencial uso como moléculas.



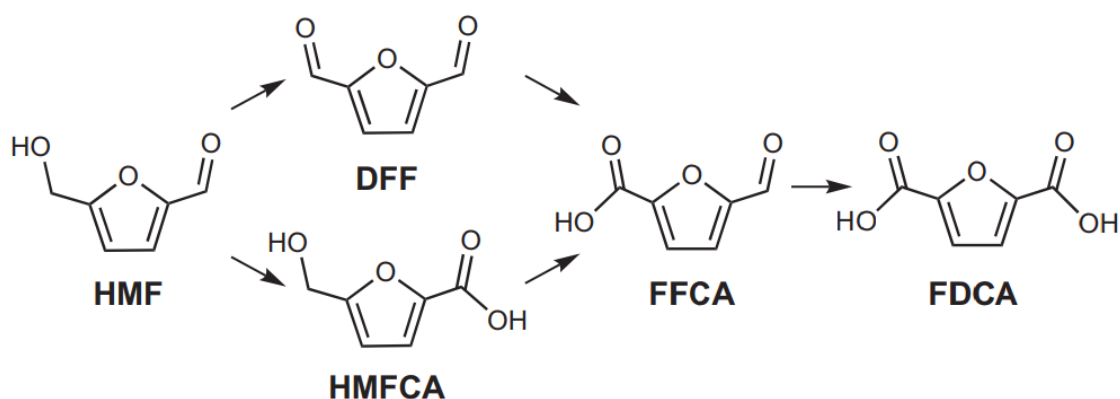
Fonte: adaptado da referência 20.

O 5-HMF é uma importante molécula plataforma, que dá origem à compostos desejados na biorrefinaria. O 5-HMF pode ser:^{20,21} (i) hidrolisado em meio ácido para ácido levulínico, que pode ser convertido em hidrocarbonetos de altas cadeias ($n > 5$), importantes na produção de combustíveis; (ii) hidrogenado em catalisadores compostos de Ru/CeO_x gerando dihidroximetil-tetrahidrofurano (THF), um importante precursor para fabricação de polímeros e solventes; ou (iii) hidrogenado na presença de CuRu/C para 2,5-dimetilfurano (DMF), um aditivo para combustíveis e precursor para produção de ácido tereftálico (derivado do petróleo), utilizado na produção de poli(etilenoftalato) (PET); (iv) oxidado em catalisadores compostos por X/TiO₂ (X = Pt,

Au, Pd) resultando na formação de ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), que pode substituir o ácido tereftálico na produção de plásticos para aplicações em embalagem.

Um dos produtos de maior interesse obtidos a partir da oxidação do HMF é o FDCA. Esta molécula serve como monômero para produção de diversos materiais poliméricos importantes. Dentre eles estão poli(etileno tereftalato) e poli(etileno 2,5-furandicarboxilato). Além disso, é considerado um substituto para o ácido tereftálico.²²

Figura 8 – Etapas da oxidação do 5-HMF até obtenção do FDCA.



Fonte: referência 22.

Quando se combina a produção de hidrogênio com a oxidação de 5-HMF realizada através de células fotoeletroquímicas se dá um passo na direção da independência de combustíveis fósseis. Além disso, termodinamicamente falando, a produção de H₂ a partir da água e derivados da biomassa é mais favorável, uma vez que possui energia livre de Gibbs menor que o *WS*. Outro ponto a ser considerado é que os potenciais redox para os derivados da biomassa são bem baixos, o que proporciona o estudo de uma gama de semicondutores que se encaixam nesse requisito.¹⁰

A conversão do HMF em FDCA pode ser realizada através de uma oxidação aeróbica com um catalisador heterogêneo. Para que essa reação ocorra é necessário que o sistema esteja numa solução alcalina (pH≥13), sob alta pressão de O₂ ou ar (3-20 bar), sob altas temperaturas (30-130°C) e com metais nobres (Au, Pd Ru ou Pt ou ligas bimetálicas desses metais) atuando como catalisadores.²² Esse processo pode ser chamado de termoxidação catalítica, tendo uma vantagem econômica e ambiental, sendo considerado um processo verde. A função do catalisador nesse sistema é ativar

o oxigênio, fazendo com que este reaja com o substrato. Este processo catalítico pode ser realizado de diversas formas, podendo ser um sistema líquido-alcálico, sólido-alcálico ou na ausência de espécies alcalinas (*free-base*).⁸

No sistema líquido alcálico, o uso de Au é mais favorável para oxidação de grupos aldeídos, enquanto Pt e Pd favorecem a oxidação de grupos álcoois.⁸ A atividade desses metais também depende da temperatura do meio. Enquanto Pt e Pd-C demonstram atividade em baixas temperaturas, atingindo uma seletividade de 79% e 71%, respectivamente, Au precisa de uma maior temperatura, além de uma pressão de O₂ e concentração de base maior, assim como maior tempo de reação, para atingir seletividade parecida.⁸ A quantidade de base também influencia o sistema. Gorbanev *et al.*²³ reportaram que, em excesso de base, foi observado um rendimento de conversão de 71% de HMF para FDCA. Como forma de melhorar a reciclabilidade e atividade dos catalisadores de um único metal, pode-se adicionar um segundo metal como aditivo. Estudos indicam que ao acrescentá-lo, as propriedades eletrônicas são alteradas, melhorando o processo.⁸ Outra vantagem é formar partículas catalíticas menores.⁸ A reciclabilidade dos dois sistemas acima é eficiente, porém o desenvolvimento de catalisadores mais baratos é de grande interesse para viabilizar o uso em escala comercial. Catalisadores de metais de transição, como MnO₂, estão em estudos e mostram resultados promissores.⁸

O uso de bases homogêneas pode causar a corrosão dos equipamentos, além de ser um processo caro de separação dos produtos. Desta forma, outro sistema possível é o sólido-alcálico, que se baseia na utilização de bases sólidas, tais como hidrotalcita. Utilizando um catalisador de Au/TiO₂ e esse sólido básico, foi obtido um rendimento de >99% para a produção de FDCA.²⁴

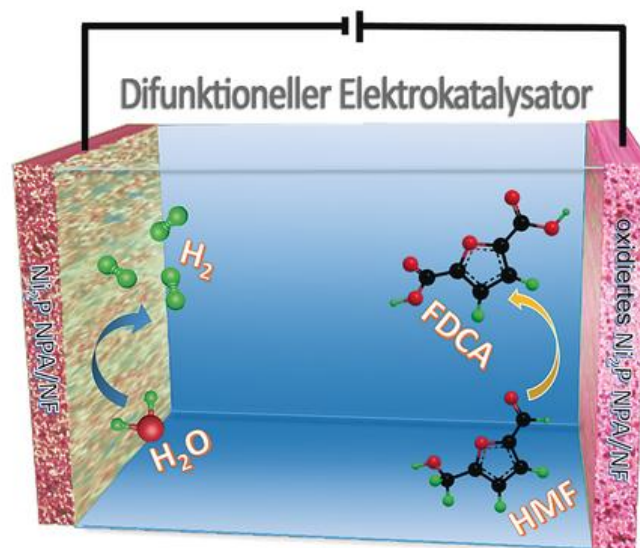
A última forma na qual a termoxidação catalítica pode ser obtida é a de base livre, seguindo um caminho mediado por DFF, sendo um sistema mais simples e mais ambientalmente aceito.⁸

Outra maneira de se alcançar a conversão do HMF à FDCA é pela eletroxidação, um sistema que em vez de utilizar o potencial químico, usa-se o potencial de um eletrodo para que a reação ocorra. Dentre suas vantagens estão a tolerância ao substrato e condições reacionais moderadas.⁸ Além disso, a eletrocatalise torna possível controlar alguns parâmetros reacionais, tais como

potencial do eletrodo e corrente faradaica, permitindo a realização de processos não espontâneos, diminuindo a energia de ativação e controlando a seletividade.²⁵

Em 2016, You *et al.*²⁶ reportaram a eletroxidação catalítica do HMF acoplada com a produção de H₂ em meio alcalino utilizando um catalisador 3D de nanopartículas de Ni₂P suportadas em uma espuma de níquel (Ni₂P NPA/NF). Esse catalisador foi obtido através de um método barato, constituído na fosfitização de espuma de níquel comercial. O material foi aplicado como cátodo e ânodo em um eletrolisador (Figura 9), produzindo uma alta densidade de corrente (50 mA cm⁻²) com potencial de pelo menos 200 mV menor que o WS, assim como eficiência faradaica de 100% para o hidrogênio e 98% para o FDCA.

Figura 9 – Esquema do eletrolisador utilizando Ni₂P NPA/NF como catalisador para oxidação de HMF acoplada com produção de H₂.



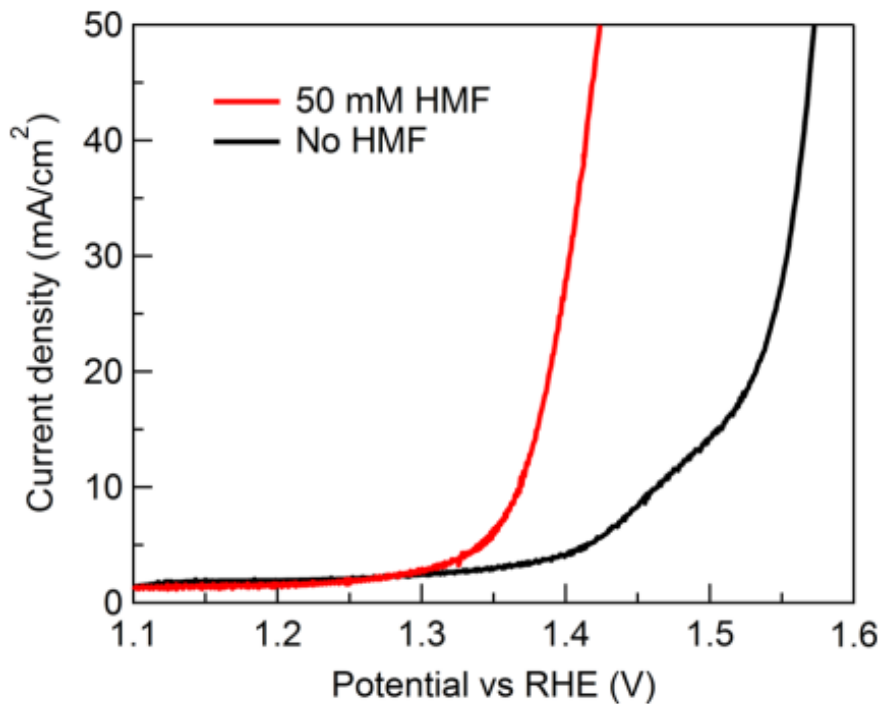
Fonte: referência 26.

Dada o baixo custo de preparação do catalisador, a alta eficiência da produção de H₂ e FDCA, combinada com a abundância dos substratos, acredita-se que esse processo é uma alternativa promissora para a conversão de energia.²⁶

Ainda em 2016, You *et al.*²⁷ pesquisaram a síntese e utilização de um novo catalisador de Co-P depositado em espuma de cobre, também o aplicando como cátodo e ânodo num sistema onde é visada a produção de hidrogênio acoplada à oxidação do HMF. Na Figura 10 vemos a varredura linear (LSV) do sistema com e

sem HMF utilizando Co-P/CF como catalisador no cátodo e no ânodo. Na ausência de HMF, a corrente catalítica se inicia acima de 1,5 V vs RHE (eletrodo reversível de hidrogênio), com liberação de bolhas, indicando que esse processo é referente à produção de O₂. Ao acrescentar 50 mM de HMF, o início da oxidação foi deslocado para 1,30 V vs RHE, indicando que é mais fácil oxidar HMF do que água. O potencial para alcançar 20 mA cm⁻² foi 150 mV menor na presença de HMF e com alto rendimento, cerca de 90%, para produção de FDCA.

Figura 10 – Voltamograma de varredura linear de Co-P/CF em 1,0 M de KOH na ausência (preto) e presença (vermelho) de 50 mM de HMF com *scan rate* de 2 mV s⁻¹.

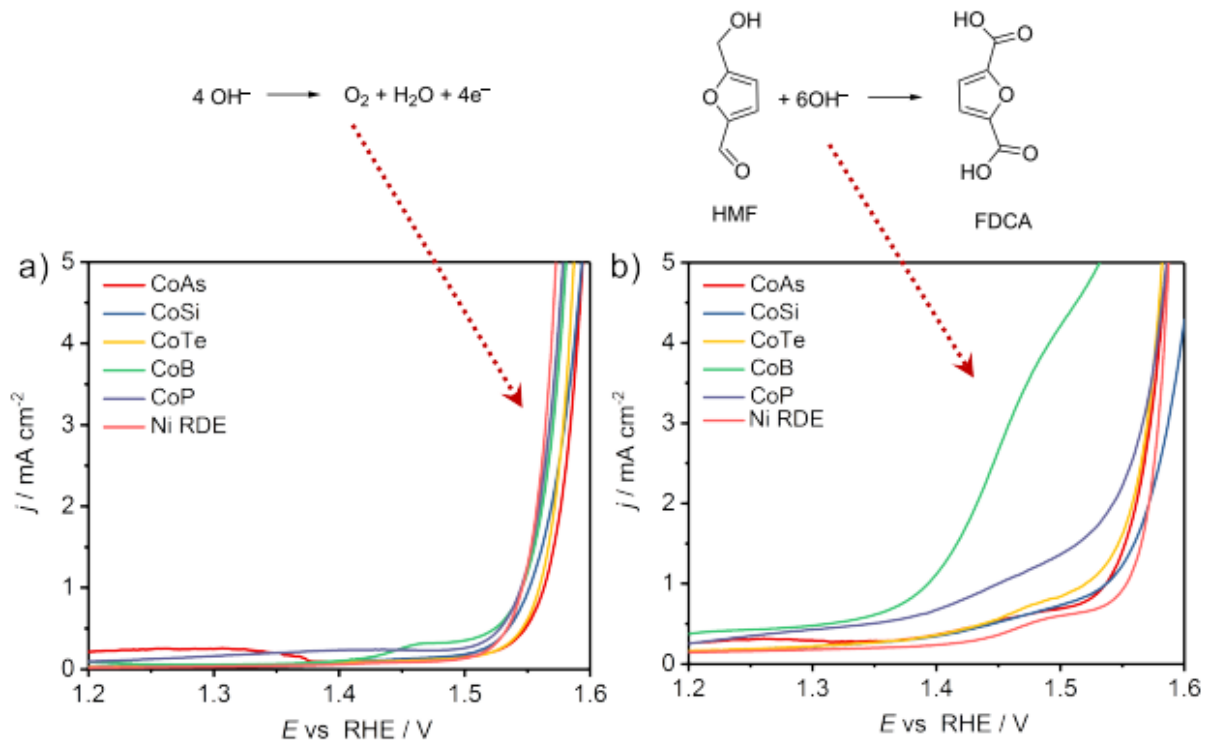


Fonte: referência 27.

Várias ligas metálicas com cobalto (CoX; X = B, Si, P, Te, As) foram investigadas como possíveis catalisadores para oxidação de HMF por Weidner *et al.*²⁸ Na Figura 11 pode ser visto a comparação entre os catalisadores estudados quando realizada a voltametria linear na presença e ausência de HMF. Na ausência de HMF, a corrente obtida é similar, independente do catalisador utilizado, já na presença de HMF, ao utilizar CoB como catalisador, a oxidação das espécies em solução (HMF) é deslocada para menores potenciais, (-180 mV para alcançar densidade de corrente

de 55 mA cm^{-2} na presença de HMF quando comparado com a reação de produção de oxigênio), além de alcançar uma seletividade para FDCA próxima a 100%²⁸

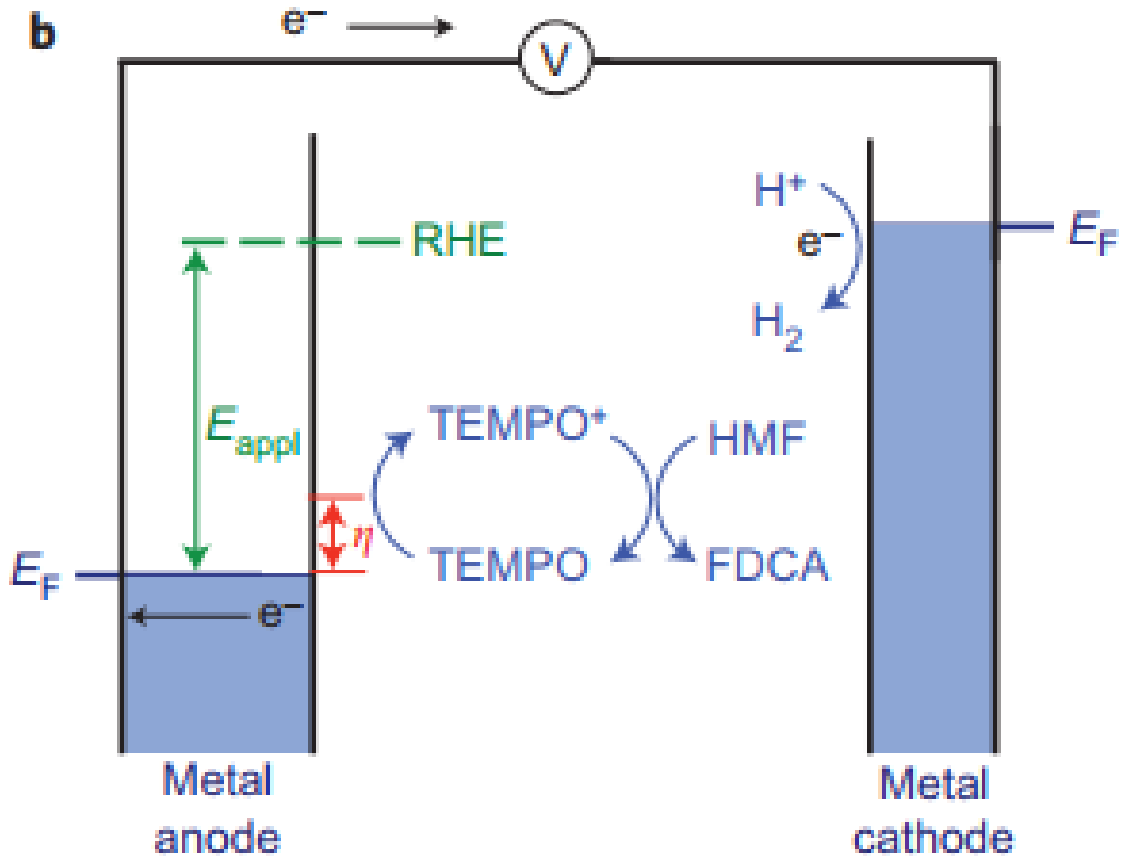
Figura 11 – Voltamograma de varredura linear de CoP, CoB, CoTe, Co₂Si, CoAs modificado e Ni RDEs para (a) OER e (b) oxidação de HMF (10 mM) em 1 M KOH, à 2 mV s^{-1} .



Fonte: referência 28.

Em meio aquoso, a oxidação da água se torna uma reação concorrente à eletrooxidação do HMF, o que afeta a seletividade e rendimento do processo. Uma opção para resolução deste problema, é acrescentar 2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-oxil (TEMPO) ao sistema. Na Figura 12 tem-se um sistema eletroquímico mediado por TEMPO. O mediador TEMPO é oxidado a TEMPO⁺ na interface com o ânodo, reação que ocorre mais facilmente que a oxidação da água, sendo a principal reação a acontecer no fotoanodo. O HMF reage então com o TEMPO⁺, sendo oxidado à FDCA, reciclando o TEMPO. Os elétrons cedidos pelo TEMPO ao ser oxidado no eletrodo, fluem para o cátodo, onde ocorre a redução dos prótons da água, produzindo H₂.²²

Figura 12 – Sistema eletroquímico de oxidação de HMF mediado por TEMPO. E_F : energia de Fermi.



Fonte: adaptado da referência 22.

Os resultados apontam então que, usando TEMPO como mediador e catalisador, escolhendo o potencial entre o da oxidação do TEMPO e da água, é possível alcançar a oxidação do HMF com uma diminuição no sobrepotencial sem competir com a oxidação da água.²²

Uma outra forma de oxidação é a fotoxidação catalítica. Considerando a abundância de luz solar incidente no planeta, pode-se utilizar esta como fonte de energia para a oxidação do HMF. Em 2017, Han et al.²⁹ reportaram o uso de um filme ultrafino de CdS dopado com Ni (Ni/CdS) como catalisador para transformação de HMF em FDCA em meio aquoso, sob irradiação da luz visível, ao mesmo tempo com a produção de hidrogênio.

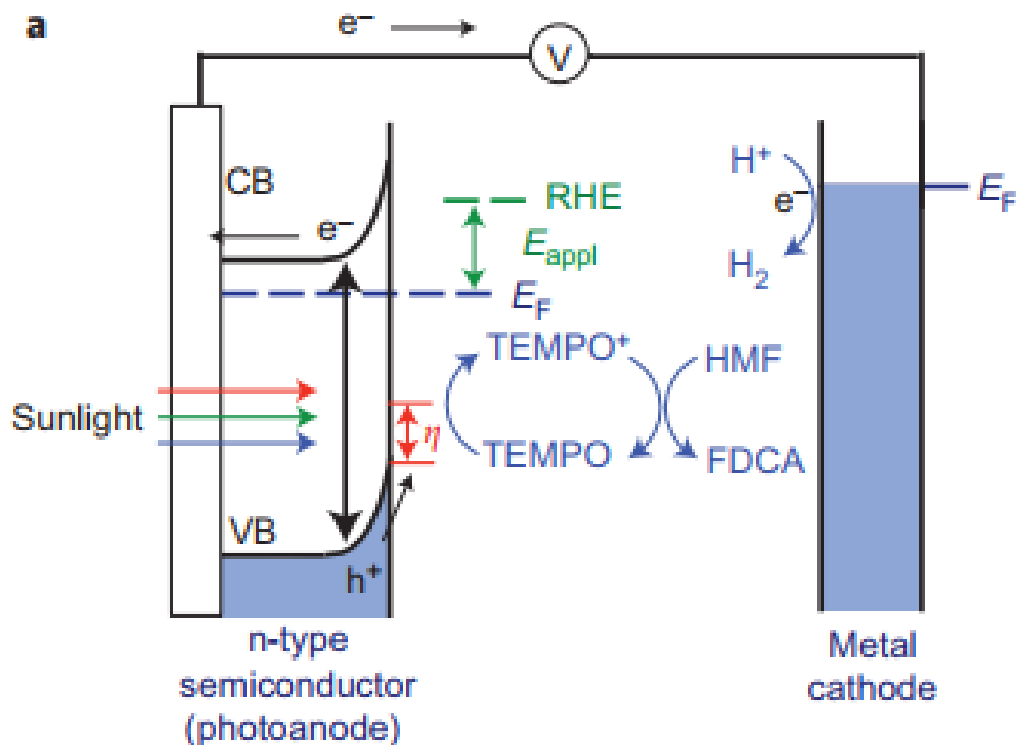
A produção de FDCA a partir de HMF também pode ser alcançada através de um sistema fotoeletroquímico, onde se combina o uso de luz solar com aplicação de

potencial, eliminando o uso de O_2 e outras espécies oxidantes. No sistema puramente fotoquímico, temos que a separação entre elétrons e buracos pode ser de difícil realização, uma vez que há a recombinação desses transportadores de carga antes que os substratos possam reagir. Uma forma de estabilizar essas cargas é aplicar um potencial ao sistema.

Cha *et al*²² construíram uma PEC utilizando um eletrodo de $BiVO_4$ como fotoanodo acomplado com o mediador TEMPO (Figura 13). A luz incidida no fotoanodo causa a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, causando a separação de e^-/h^+ . O buraco causa a oxidação do TEMPO a $TEMPO^+$, que por sua vez reage com HMF, dando origem ao FDCA. Os elétrons excitados são transportados para o cátodo pelo sistema elétrico externo e ali reduzem a água à H_2 . As semirreações e reação global correspondem às Equação 11, Equação 12 e Equação 13 abaixo.

Figura 13 – Sistema fotoeletroquímico de oxidação de HMF mediado por TEMPO.

CB: banda de condução, VB: banda de valência, E_F : energia de Fermi.



Fonte: adaptado da referência 22.



Os resultados alcançados por Chen *et al.* resultam em uma eficiência faradaica de formação do FDCA de cerca de 93% à 40°C, sugerindo que a oxidação do TEMPO é cineticamente mais rápida (além de também ser termodinamicamente mais favorável) que a da água, se tornando a oxidação dominante na superfície do catalisador. Sendo assim, usar TEMPO como catalisador e mediador para redução da água e produção de FDCA é possível obter um alto rendimento e eficiência.²²

6. CONCLUSÃO

Ao analisar o crescimento exponencial da população mundial e consequente aumento da demanda energética mundial – e possível escassez de combustíveis fósseis, além de não serem renováveis e serem poluentes – conclui-se que é necessário o desenvolvimento de outras alternativas energéticas.

A alternativa mais promissora discutida seria a utilização da luz solar, uma vez que possui alta incidência do planeta. Pode-se fazer o uso de células fotovoltaicas para conversão de energia solar em energia elétrica e, apesar da baixa emissão de luz no inverno em regiões afastadas da linha do equador, é possível armazenar essa energia em forma de ligações químicas, como na produção de H₂ ou moléculas orgânicas pequenas, sendo armazenados e utilizados posteriormente.

Uma vantagem na produção de hidrogênio molecular através de luz solar é que este é um processo com baixo índice de poluição, uma vez que os produtos da reação de *water splitting* (WS) – onde ocorre a quebra catalítica da molécula de água – são oxigênio e hidrogênio, acontecendo de uma forma renovável e não poluente.

Para que ocorra o WS, pode-se utilizar uma célula fotoeletroquímica (*photoelectrochemical cell* – PEC) que é um sistema híbrido com energia solar e elétrica. Essas células precisam de pelo menos um semicondutor, que funciona de acordo com a teoria das bandas.

Uma alternativa para a reação de oxidação da água – baixo valor comercial – é a utilização de biomassa no cátodo, uma vez que essa matéria é abundante e possui interesse comercial nos produtos. Desta forma, os semicondutores utilizados no ânodo precisam possuir algumas especificações, como posição dos extremos das bandas e estabilidade química. Atualmente estão em estudo diversos catalisadores, tais como TiO₂ e α -Fe₂O₃, além do desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados.

O 5-HMF é um dos compostos que pode ser obtido através do processamento da biomassa, sendo uma importante molécula plataforma, podendo dar origem ao ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA). O FDCA é um importante precursor na biorrefinaria, sendo utilizado como monômero para o PET.

A oxidação do HMF a FDCA pode ser alcançada de diversas formas, como: termoxidação; eletroxidação; e fotoeletroxidação. Nos sistemas eletro e fotoeletroquímico é possível fazer o uso de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-oxil (TEMPO) como mediador e catalisador, diminuindo a concorrência da produção de FDCA com a oxidação da água, melhorando os resultados obtidos, tais como rendimento e eficiência.

De acordo com resultados discutidos supracitados, é possível ver que a substituição de combustíveis fósseis como fonte de energia está se encaminhando para realização. O desenvolvimento de novos semicondutores, o uso de biomassa – renovável – como substrato e estudo de novos sistemas implica no avanço desta nova tecnologia, indicando que futuramente pode vir a ser aplicada em escala industrial.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SALES, M. V. A questão energética na atualidade. **Globo**. 2013. Educação. Disponível em: <http://educacao.globo.com/artigo/questao-energetica-na-atualidade.html>. Acesso em: 02 de junho de 2021.
- 2 Defenda os corais da Amazônia. **Greenpeace**. Disponível em: <https://www.greenpeace.org/brasil/participe/defenda-os-corais-da-amazonia/>. Acesso em 02 de junho de 2021.
- 3 GABRIEL, T. Adeus à era dos combustíveis fósseis. **Greenpeace**. 03/08/2018. Disponível em: [https://www.greenpeace.org/brasil/blog/adeus-a-era-dos-combustiveis-fosseis/?utm_term=fontes%20de%20energia%20n%C3%A3o%20renovaveis&utm_campaign=%5BMAIO/20%5D+Energia+++Fontes+\(Estudantes\)](https://www.greenpeace.org/brasil/blog/adeus-a-era-dos-combustiveis-fosseis/?utm_term=fontes%20de%20energia%20n%C3%A3o%20renovaveis&utm_campaign=%5BMAIO/20%5D+Energia+++Fontes+(Estudantes)). Acesso em: 02 de junho de 2021.
- 4 CORRÊA, A. Estudo diz que 20 empresas respondem por um terço de toda a emissão de CO2 no mundo; Petrobras está na lista. **BBC News Brasil**. 10/10/2019. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-49992174>. Acesso em: 02 de junho de 2021.
- 5 LARCHER, D. TARASCON, J-M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. **Nature Chemistry**. v. 7, p. 19. 2015.
- 6 SILVEIRA, E. O pouco conhecido impacto negativo da energia eólica no Nordeste. **BBC News Brasil**. 06/10/2019. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-49858734>. Acesso em: 02 de junho de 2021.
- 7 PAES, Caio de Freitas. A hidrelétrica controlada pelos governos francês e brasileiro acusada de matar 80 mil peixes na Amazônia. **BBC News Brasil**. 30/09/2019.

Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-49886703>. Acesso em: 02 de junho de 2021.

8 CHEN, C. et al. 2,5-Furandicarboxylic acid production via catalytic oxidation of 5-hidroxymethylfurfural: catalysts, processes, reaction and mechanism. **Journal of Energy Chemistry**. China. v. 54. p. 528-554. Junho, 2020.

9 JIANG, C. et al. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges. **Chemical Society Reviews**. v. 46, p. 4645–4660. 2017.

10 HESSEL, C. **Efeitos Térmicos Durante a Foto-EletoOxidação de Glicerol Catalisada por CdS**. 2019. Dissertação (Mestrado em Fisico-Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

11 VILLULLAS, H. M. TICIANELLI, E. A. GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**. São Paulo, n. 15, p. 28-34, 2002.

12 ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY. **Office Of Energy Efficiency & Renewable Energy**: U.S. Department of Energy. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>. Acesso em: 03 de junho de 2021.

13 TILLEY, D. S. Recent Advances and Emerging Trends in Photo-Electrochemical Solar Energy Conversion. **Advanced Energy Materials**. v. 9, p. 1. 2019.

14 SAYAMA, K. Production of High-Value-Added Chemicals on Oxide Semiconductor Photoanodes under Visible Light for Solar Chemical-Conversion Processes. **ACS Energy Letters**. Japão, v. 3, p. 1093–1101, 2018

15 Atkins & Jones. **Princípios de Química**. Ed. 5. p. 219-221, 2012.

- 16 RAJESHWAR, K. Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry. **Encyclopedia of Electrochemistry**, v. 6, p. 1–51. 2007.
- 17 ZHEBO, C. DINH, H. N. MILLER, E. **Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols**. USA: Springer, 2013
- 18 LU, X.; XIE, S.; YANG, H.; TONG, Y.; JI, H. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. **Chemical Society Reviews**. v. 43, p. 7581–7593. 2014.
- 19 KAWAI, T.; SAKATA, T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. **Nature**. v. 286, p. 474–476, 1980.
- 20 GALLO, J. M. TRAPP, M. The Chemical Conversion of Biomass-Derived Saccharides: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 1586. 2017.
- 21 CAES, B. et al. Biomass to Furanics: Renewable Routes to Chemicals and Fuels. **ACS Sustainable Chemical Engen**, v. 3, p. 2591-2605. 2015.
- 22 CHA, H. G. CHOI, K-S. Combined biomass valorization and hydrogen production in a photoelectrochemical cell. **Nature Chemistry**. Wisconsin. v. 7. p. 328-333. 2015.
- 23 GORBANEV, Y. et al. Gold-catalyzed aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water at ambient temperature. **ChemSusChem**. v. 2, p. 672–675. 2009.
- 24 ZOPE, B. DAVIS, S. DAVIS, R. Influence of Reaction Conditions on Diacid Formation During Au-Catalyzed Oxidation of Glycerol and Hydroxymethylfurfural. **Topics in Catalysis**. v. 55, p. 24–32. 2012.
- 25 VUYYURU, K. R. STRASSER, P. Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis. **Catalysis Today**. v. 195, p. 144–154. 2012.

- 26 YOU, B. et al. Simultaneous H₂ Generation and Biomass Upgrading in Water by an Efficient Noble-Metal-Free Bifunctional Electrocatalyst. **Angewandte Chemie**. v. 128, Issue 34, p. 10067-10071. 2016.
- 27 JIANG, N. et al. Integrating Electrocatalytic 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation and Hydrogen Production via Co-P-Derived Electrocatalysts. **ACS Energy Letters**. v. 1. p. 386-390. 2016.
- 28 WEIDNER, J. et al. Cobalt–metalloid alloys for electrochemical oxidation of 5-hydroxymethylfurfural as an alternative anode reaction in lieu of oxygen evolution during water splitting. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**. v. 14, p. 1436–1445. 2018.
- 29 HAN, G. et al. Visible-Light-Driven Valorization of Biomass Intermediates Integrated with H₂ Production Catalyzed by Ultrathin Ni/CdS Nanosheets. **Journal of American Chemical Society**. United States. v. 139, p. 15584-15587. 2017.