

ESTUDO CINÉTICO DA PRODUÇÃO DE H₂ ATRAVÉS DA REFORMA FOTOCATALÍTICA DA CELULOSE MICROCRISTALINA

Jhonanta do N. Silva¹, Ivana C. F. Araújo¹, Clarice M. Beserra¹, Luciano C. Almeida^{1*}

¹Departamento de Engenharia Química, Centro de Geociências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Recife, PE CEP 50740-521, Brasil. *e-mail: luciano.calmeida@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A reforma fotocatalítica da biomassa lignocelulósica tem se destacado como uma promissora rota de produção sustentável de H₂, considerada uma das fontes mais promissoras na transição energética. Neste trabalho, investigou-se a cinética da produção de H₂ a partir da celulose microcristalina PA, que é um dos componentes majoritários da biomassa lignocelulósica. A produção de H₂ foi avaliada em função da concentração celulose microcristalina pré-tratadas na presença de catalisador (TiO₂-G5) num reator hermético em atmosfera de argônio a 33 °C. As taxas de reação foram obtidas com base na evolução do H₂ nas diferentes concentrações de celulose, onde o comportamento foi ajustado aos modelos cinéticos de ordem de potência e Langmuir-Hinshelwood. O modelo de Langmuir-Hinshelwood apresentou melhor ajuste ($R^2=0,96153$) e capacidade preditiva ($R^2=0,93373$) em comparação ao modelo de potência ($R^2=0,90918$ e $0,91872$), evidenciando que o sistema é limitado pela saturação de sítios ativos na superfície catalítica. Os parâmetros obtidos permitiram avaliar o comportamento cinético do processo, confirmando que a adsorção do substrato é uma etapa decisiva na fotorreforma da celulose.

Palavras-chave: Modelagem cinética, hidrogênio renovável, biomassa lignocelulósica, TiO₂, Langmuir-Hinshelwood.

ABSTRACT-Photocatalytic reforming of lignocellulosic biomass has emerged as a promising route for sustainable hydrogen (H₂) production and is considered one of the most promising alternatives in the global energy transition. In this study, the kinetics of H₂ production from microcrystalline PA cellulose, one of the main components of lignocellulosic biomass, was investigated. H₂ generation was evaluated as a function of the concentration of pretreated microcrystalline cellulose in the presence of a TiO₂-G5 catalyst, under argon atmosphere in a sealed reactor at 33 °C. Reaction rates were determined based on H₂ evolution at different cellulose concentrations, and the behaviour was fitted to both the power law and Langmuir-Hinshelwood kinetic models. The Langmuir-Hinshelwood model showed superior fit ($R^2 = 0.96153$) and predictive ability ($R^2 = 0.93373$) compared to the power law model ($R^2 = 0.90918$ and 0.91872), indicating that the system is limited by the saturation of active sites on the catalytic surface. The obtained kinetic parameters enabled a deeper understanding of the reaction behaviour, confirming that substrate adsorption is a key step in the photocatalytic reforming of cellulose.

Keywords: Kinetic modeling, renewable hydrogen, lignocellulosic biomass, TiO₂, Langmuir-Hinshelwood.

Introdução

A crescente demanda por fontes de energia renováveis e a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa têm impulsionado o desenvolvimento de rotas sustentáveis para a produção de hidrogênio (H₂), considerado um vetor energético limpo e de alta densidade energética (1)(2). Entre as tecnologias emergentes, a fotorreforma de biomassa lignocelulósica surge como uma alternativa promissora, pois permite converter resíduos orgânicos abundantes em H₂ sob radiação, com baixo impacto ambiental (3)(4).

Dentre os materiais catalíticos empregados, o dióxido de titânio (TiO₂) se destaca por sua alta estabilidade, baixo custo, atividade sob luz UV e fácil recuperação, sendo amplamente estudado em sistemas de fotocatalise heterogênea (5). Quando aplicado à reforma fotocatalítica da celulose, o TiO₂ atua na conversão da biomassa em

pequenos fragmentos orgânicos, os quais são oxidados na superfície catalítica gerando hidrogênio molecular (6)(7).

No entanto, a eficiência desses sistemas depende de diversos fatores operacionais e mecânicos, o que torna indispensável a realização de estudos cinéticos para compreender os mecanismos envolvidos e otimizar as condições reacionais.

A aplicação de modelos cinéticos adequados permite não apenas ajustar os dados experimentais, mas também interpretar as limitações do sistema. O modelo empírico de ordem de potência (OP) é frequentemente utilizado para estimar a ordem aparente da reação, embora seu uso seja limitado em sistemas catalíticos onde a taxa não aumenta proporcionalmente com a concentração (8). Já o modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) considera a adsorção do substrato na superfície do catalisador como etapa prévia e limitante (3)(9)(10).

Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a cinética da produção de hidrogênio via fotorreforma de celulose em presença de TiO_2 , por meio do ajuste dos modelos de ordem de potência e Langmuir-Hinshelwood aos dados experimentais de produção de H_2 .

Experimental

Estudo Cinético da Produção de Hidrogênio via Fotorreforma de Celulose

As reações de fotorreforma foram realizadas em um sistema em batelada utilizando TiO_2 -G5 (Millenium Chemical) como fotocatalisador (142 mg) sob atmosfera inerte (Ar), com controle da temperatura a $33 \pm 1^\circ\text{C}$ e pH mantido em torno de 13,6, resultante do meio básico oriundo do pré-tratamento da biomassa (15 h com NaOH 10M sob agitação constante). O volume reacional foi de 0,09 L.

As soluções reacionais foram preparadas com cinco concentrações distintas de celulose microcristalina (Sigma Aldrich): 0,33; 0,67; 1,33; 2,67 e 5,33 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, dispersas em meio aquoso. A reação ocorreu através de uma lâmpada UV (Ultra -Vitalux 300 $\text{W}\cdot\text{cm}^3$), em um reator de aço inoxidável com janela de quartzo onde o sistema foi mantido sob agitação constante.

Ao fim de cada reação, uma amostra gasosa foi coletada e analisada por cromatografia gasosa com cromatógrafo gasoso (Agilent 7890B), equipado com detector de condutividade térmica (TCD) usando Ar como gás de arraste. Para cada tempo avaliado, foi realizado um experimento sob mesmas condições.

Os dados obtidos permitiram construir curvas da produção acumulada de hidrogênio (μmol) ao longo do tempo. As taxas de produção de H_2 (r_{H_2} , em $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) foram então obtidas por regressão linear dos dados nos primeiros 60 minutos, assumindo-se comportamento pseudo-linear nesse intervalo.

Com base nas taxas experimentais, foram avaliados dois modelos cinéticos. O primeiro foi o modelo OP, ao qual em sistemas em batelada simplificado pode ser escrito pela (Equação 1) (6).

$$r_{\text{H}_2} = k \cdot C^n \quad (1)$$

Onde k é a constante de velocidade da reação, C é a concentração do substrato e n é a ordem aparente da reação.

O segundo modelo avaliado foi o de Langmuir-Hinshelwood (Equação 2), considerando a adsorção da celulose na superfície do catalisador como etapa prévia à reação superficial [10].

$$\frac{1}{r_{\text{H}_2}} = \frac{1}{k_{\text{H}_2}} + \left(\frac{1}{k_{\text{H}_2} \cdot K} \right) \cdot \frac{1}{C_0} \quad (2)$$

Onde r_{H_2} é a taxa da produção de H_2 , k_{H_2} é a constante de velocidade, K a constante de adsorção, C_0 a concentração inicial de celulose.

Os dois modelos foram comparados com base nos coeficientes de determinação (R^2) tanto do ajuste direto quanto da aplicação dos parâmetros para previsão das taxas de reação.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a evolução da produção de hidrogênio nos primeiros 60 minutos de reação para 5 concentrações iniciais de celulose. Os dados experimentais mostraram um comportamento linear dentro desse intervalo, permitindo o ajuste de regressões lineares cujos coeficientes angulares representam a taxa de produção de hidrogênio (r_{H_2}). É possível observar que à medida que a concentração de celulose aumenta há uma tendência no aumento da taxa da reação.

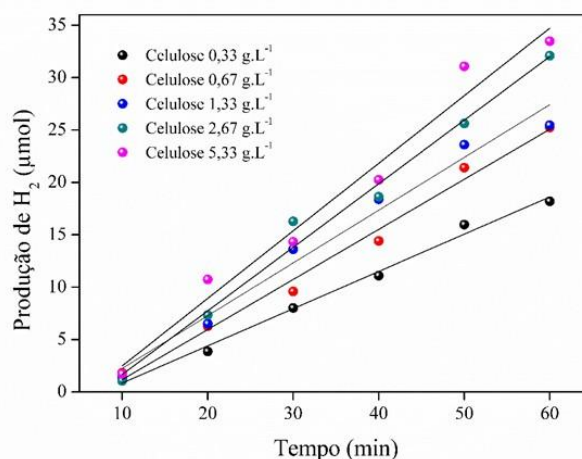


Figura 1. Evolução de Hidrogênio ao longo dos primeiros 60 min para 5 concentrações diferentes de celulose.

Observa-se que a taxa de produção de hidrogênio (r_{H_2}) aumenta com o acréscimo da concentração de celulose, passando de 0,36 para 0,64 $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ para concentração inicial de celulose de 0,33 g e 5,33 g, respectivamente, como apresentado na tabela 1.

Tabela 1. Relação da concentração inicial de celulose (C_0) com a taxa da reação (r_{H_2}) em 60 min.

C_0 (g.L ⁻¹)	r_{H_2} (μmol.min ⁻¹)	R^2
0,33	0,36	0,99106
0,67	0,48	0,98674
1,33	0,50	0,97407
2,67	0,60	0,98411
5,33	0,64	0,97172

No entanto, esse aumento na taxa de produção não ocorre de maneira linear, pois o crescimento observado não acompanha proporcionalmente o aumento da concentração de celulose (8)(11). Ao dobrar a concentração de 0,33 g.L⁻¹ para 0,67 g.L⁻¹, a taxa aumenta em 0,12 μmol.min⁻¹, enquanto um novo aumento para 1,33 g.L⁻¹ resulta em um acréscimo pequeno de apenas 0,02 μmol.min⁻¹. Esse padrão sugere uma redução da sensibilidade da reação a medida que aumenta-se a concentração da celulose, como representado na Figura 2.

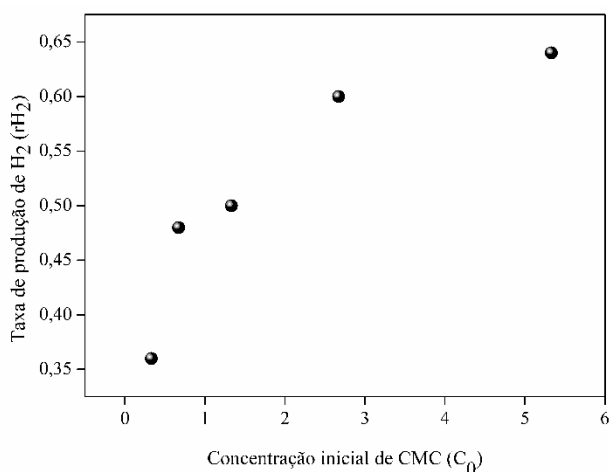


Figura 2. Taxa da reação pela concentração inicial de celulose.

Para compreender esse comportamento, o modelo OP, foi empregado (Figura 3). A fim de prever a ordem a reação aparente do sistema, onde resultou nos parâmetros $k = 0,48138$ e $n = 0,19282$, com R^2 de 0,90918. Um n menor que 1, indica um aumento não linear da taxa da produção de H_2 em relação a concentração de celulose, indicando que a cinética dessa reação não é dependente exclusivamente da concentração inicial do substrato.

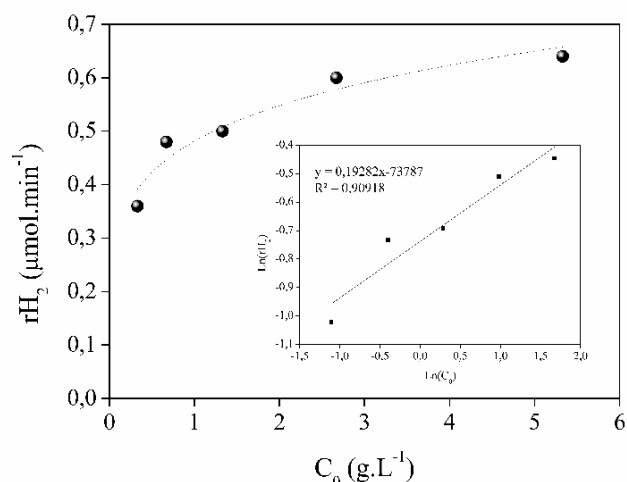


Figura 3. Ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético e sua linearização.

O baixo valor da ordem aparente ($n = 0,19282$) está de acordo com a literatura acerca da reforma fotocatalítica da celulose microcristalina (6)(12), onde os estudos apontaram valores de ordem de reação muito próximos de zero ($n = 0,2$) para a fotorreforma da celulose com Pt/TiO₂, indicando que a concentração de celulose tem impacto limitado na taxa global de produção de hidrogênio. Essa baixa dependência da taxa da reação ao substrato é frequentemente interpretada como evidência de que a etapa determinante da reação não é a disponibilidade do substrato na fase líquida, mas sim o número de sítios ativos disponíveis no catalisador, os quais se tornam saturados rapidamente (11).

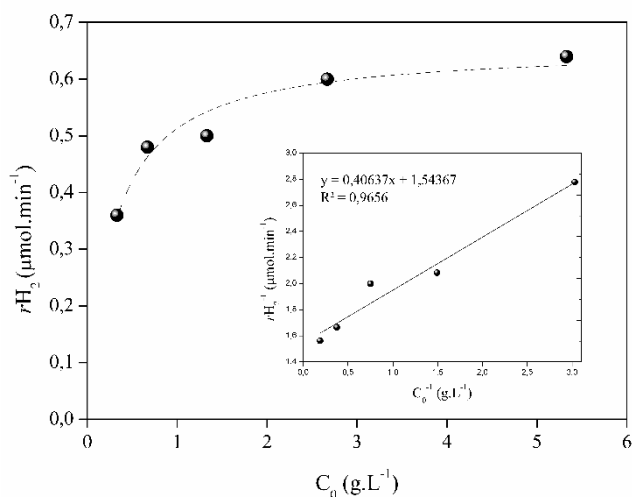


Figura 4. Ajuste ao modelo de LH através da linearização de $r_{H_2}^{-1}$ e C_0^{-1} .

Esse comportamento também foi descrito por Puga (2016) (10). Os autores observaram que em sistemas fotocatalíticos com substratos oxigenados em suspensão aquosa, as taxas de reação aumentam significativamente apenas em baixas concentrações de substrato. A partir de certo ponto, a elevação da concentração não resulta em maior velocidade de reação, que passa a se comportar de forma assintótica, indicando uma ordem próxima de zero.

Para confirmar essa hipótese, ajustou-se também o modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH), que incorpora a adsorção do substrato como etapa prévia à reação (Figura 4). O ajuste forneceu os parâmetros $k_{H_2} = 3,57188$ e $K = 0,65727 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$, com um $R^2 = 0,96153$, superior ao do modelo OP. Nesse contexto, a constante de adsorção K representa a afinidade da celulose pelos sítios ativos do catalisador, onde valores mais elevados de K indicam uma propensão do substrato a se adsorver na superfície catalítica.

Esse aumento no coeficiente de determinação revela que o modelo LH apresentou melhor ajuste a dinâmica do sistema estudado, especialmente a respeito do comportamento de saturação dos sítios ativos do catalisador. Ou seja, para concentrações iniciais mais elevadas a taxa tende a um valor assintótico próximo de $0,64 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$, o que representa a aproximação ao r_{max} do sistema (9).

Ao aplicar as constantes ajustadas para prever os valores de r_{H_2} , obtiveram-se R^2 preditivos de 0,91872 (modelo OP) e 0,93373 (modelo LH), mostrando que o modelo LH mantém melhor capacidade descritiva mesmo fora do escopo do ajuste inicial. conforme pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 Comparação dos dados experimentais com os valores preditivos dos modelos da ordem da potência e de LH seguido de seus respectivos erros absolutos.

C_0 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	r_{H_2} - EX	r_{H_2} - OP	r_{H_2} - LH	EA-OP	EA-LH
0,33	0,36	0,39	0,36	0,03	0,00
0,67	0,48	0,45	0,47	0,03	0,01
1,33	0,50	0,51	0,54	0,01	0,04
2,67	0,60	0,58	0,59	0,02	0,01
5,33	0,64	0,66	0,62	0,02	0,02

Onde r_{H_2} -Ex é a taxa da reação experimental; r_{H_2} -OP a taxa da reação do modelo da ordem da potência; r_{H_2} -LH o modelo de langmuir-Hishenwoold e EA-OP e EA-LH os erros absolutos dos dois modelos.

Nota-se que o modelo de potência tende a superestimar ou subestimar as taxas em concentrações extremas, o que é consequência de sua estrutura empírica que não considera

limitações físico-químicas da superfície catalítica (11). Já o modelo de LH, que parte da suposição de que a reação ocorre apenas nos sítios adsorvidos da superfície do catalisador, representa de forma mais realista o fenômeno de saturação que o aumento da concentração de substrato não leva a um aumento proporcional da produção de H_2 (7). Esse fenômeno também foi identificado por (3), que ao estudarem sistemas TiO_2 suportados, observaram que, em concentrações elevadas de substrato, há um decréscimo da eficiência fotocatalítica por bloqueio de sítios ativos e sombreamento óptico. O mesmo comportamento foi descrito por (4), ao apontarem que modelos de primeira ordem não conseguem prever adequadamente a reação em regime de saturação, sendo necessário adotar equações do tipo LH em sistemas fotocatalíticos com substratos complexos como a celulose.

Conclusões

O estudo cinético da fotorreforma da celulose microcristalina demonstrou que o aumento da concentração do substrato influencia positivamente a taxa de produção de hidrogênio apenas em baixas concentrações. Em concentrações mais elevadas, observou-se uma tendência clara de estabilização da taxa reacional, indicando a limitação do processo pela saturação dos sítios ativos do catalisador. O modelo de Langmuir-Hinshelwood se mostrou mais adequado para descrever essa dinâmica, apresentando melhor ajuste estatístico e maior capacidade preditiva em comparação ao modelo empírico de ordem de potência. A obtenção de parâmetros como a constante de velocidade (k_{H_2}) e a constante de adsorção (K) reforçou que a adsorção do substrato é uma etapa determinante no processo reacional. Dessa forma, os resultados obtidos não apenas permitem compreender o comportamento cinético do sistema estudado, como também fornecem parâmetros de otimização de processos de reforma fotocatalítica com substratos lignocelulósicos, com foco no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para a produção de hidrogênio renovável.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências

1. W. C. Ng, C. S. Yaw, S. N. A. Shaffee, N. A. A. Samad, Z. K. Koi, M. N. Chong, *Sustain. Mater. Technol.* **2024**, 40, e00972. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00972>
2. S. E. Hosseini, M. A. Wahid. *Reewable and Sustainable Energy Reviews.* **2016**, 57, 850-866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>

3. X. Lin, M. Li, Y. Li, W. Chen, *RSC Adv.* **2015**, 5, 105227–105238. <https://doi.org/10.1039/C5RA21083F>
4. H. Liu, Y. Zhao, R. Chen, Q. Wang, *Biomass Convers. Biorefin.* **2020**, 10, 117–129. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00652-7>
5. H. Eidsvåg; S. Bentouba; P. Vajeeston; S. Yohi; D. Velauthapillai, *Molecules* **2021**, 26, 1687.
6. Á. Caravaca, S. Molina, J. L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, *Proc. R. Soc. A*, **2016**, 472, 20160054. <https://doi.org/10.1098/rspa.2016.0054>
7. A. Razak, A. Aziz, W. S. W. Ngah, A. Ramli, J. Jaafar, *Biomass Convers. Biorefin.* **2023**, 11, 97–110. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01164-4>
8. M. Feng, Y. Wang, H. Zhao, M. Zhang, X. Li, Z. Li, *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, 298, 120598. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120598>
9. M. Bettoni, S. Falcinelli, C. Rol, M. Rosi, G. V. Sebastiani, *Catalysts* **2021**, 11, 20. <https://doi.org/10.3390/catal11010020>
10. A. V. Puga, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 315, 1–66. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.009>
11. T. Herrmann, H. Wrobel, R. Zellner, J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, 123, 113–118. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00085-0)
12. C. Chang, N. Skillen, S. Nagarajan, L. Lawton, K. Ralphs, P. K. J. Robertson, J. T. S. Irvine, *Sustain. Energy Fuels* **2019**, 3, 2757–2767. <https://doi.org/10.1039/c9se00377k>