



Produção de carbonos mesoporosos sustentáveis incorporados com nanopartículas de Co e Ni para evolução de hidrogênio a partir da hidrólise de NaBH_4

Mariana G. Anunciação¹ (G), Lucas Lorenzini¹ (PG), Igor B. Gomes^{1,2} (G), Rayane C.F. Silva^{1,2} (PQ), Tiago A. Silva³ (PQ), Renata P.L. Moreira³ (PQ), Paula S. Pinto⁴ (PQ), Ana Paula C. Teixeira^{1,2} (PQ)*

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil

²Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNANO), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 31310-260

³Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa (UFV), 36570-000, Viçosa, MG, Brazil

⁴Instituto Federal de Minas Gerais, 30575-180, Belo Horizonte, MG, Brazil

*email: anapaula.ctal@gmail.com

RESUMO

Este trabalho propõe uma metodologia sustentável e livre de solventes para a síntese de carbono mesoporoso (MC) a partir de tanino, uma biomassa vegetal renovável. O material sinterizado apresentou estrutura mesoporosa ordenada, alta área superficial específica ($541 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), diâmetro médio de poros de 9,6 nm e boa estabilidade térmica. O MC foi empregado como suporte para a deposição de nanopartículas de cobalto e níquel, resultando em sete catalisadores com diferentes proporções metálicas. Esses catalisadores foram avaliados na produção de hidrogênio via hidrólise do NaBH_4 , apresentando desempenho promissor. Os materiais contendo 100%Co, 20%Ni–80%Co e 40%Ni–60%Co se destacaram pela maior eficiência catalítica, evidenciando potencialidade para aplicações sustentáveis em processos de produção de hidrogênio.

Palavras-chave: Carbonos mesoporosos, Biomassa, Catálise, Evolução do hidrogênio

Introdução

A crescente demanda energética e os impactos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis impulsionam a busca por fontes alternativas sustentáveis [1–3]. O hidrogênio (H_2) destaca-se como opção promissora por sua alta densidade energética e combustão limpa [4,6], embora sua aplicação ainda enfrente desafios relacionados a produção, armazenamento e distribuição segura e controlada [7]. Dentre as rotas alternativas, para produção de H_2 , a hidrólise de borohidreto de sódio (NaBH_4), que contém 10,8 % de hidrogênio, vem se destacando por ser potencialmente viável e ambientalmente segura [7], mas requer catalisadores otimizados. Metais de transição como Co e Ni, especialmente em sistemas bimetálicos, têm se mostrado alternativas atrativas aos metais nobres [8]. Nanomateriais carbonáceos, como carvão ativado, nanotubos, grafeno e carbonos mesoporosos, são amplamente utilizados como suporte catalítico [9], oferecendo alta área superficial, estabilidade em ambientes agressivos e prevenindo aglomeração de nanopartículas [2]. Além disso, a síntese de carbonos mesoporosos a partir de biomassa por metodologia *solvent-free* se destaca por seu caráter sustentável e pela redução na geração de resíduos [10]. Nesse contexto, este trabalho propõe a síntese sustentável de carbonos mesoporosos de biomassa, aplicados como suporte para nanopartículas de Co e Ni, visando o desenvolvimento de catalisadores eficientes e reutilizáveis para produção de hidrogênio via hidrólise de NaBH_4 .

Experimental

Síntese do material

Os carbonos mesoporosos foram sintetizados via metodologia

solvent-free, utilizando ácido tânico como fonte de carbono, Pluronic F127 como template e tereftalaldeído como agente de reticulação. A mistura foi homogeneizada em moinho de bolas e carbonizada sob atmosfera de argônio. As nanopartículas de Co e Ni foram depositadas na superfície do carbono por redução química, dispersando-se em água destilada, adicionando-se sais metálicos e solução de NaBH_4 ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$). Os materiais foram lavados e centrifugados, sendo posteriormente aplicados na hidrólise de NaBH_4 para avaliação da atividade catalítica. Os códigos e as composições dos materiais são apresentadas na tabela 1. Os materiais foram caracterizados por TG-DTG, adsorção de N_2 (BET e BJH) e TEM-EDS.

Tabela 1. Código e composição dos materiais produzidos variando a proporção de Co e Ni

Nomenclatura	Níquel (mmol)	Cobalto (mmol)
Ni_{100}MC	0,070	–
$\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}\text{MC}$	0,056	0,014
$\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}\text{MC}$	0,042	0,028
$\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}\text{MC}$	0,035	0,035
$\text{Ni}_{40}\text{Co}_{60}\text{MC}$	0,028	0,042
$\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}\text{MC}$	0,014	0,056
Co_{100}MC	–	0,070

Produção de hidrogênio

A produção de hidrogênio foi realizada pela hidrólise de NaBH_4 , utilizando os catalisadores sintetizados. Os materiais foram dispersos



em 5 mL de água e transferidos para tubos de vidro com saída lateral, vedados com septo de borracha. A reação foi iniciada pela adição de 1 mL de solução de NaBH_4 , sob agitação. O volume de hidrogênio gerado foi medido pelo deslocamento de água em uma bureta.

Resultados e Discussão

Caracterização do Material

A análise de fisorção de N_2 foi realizada no carvão mesoporoso (MC) para avaliação de suas propriedades texturais. O material apresentou isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. A distribuição de tamanho de poros (BJH) indicou diâmetro médio de 9,6 nm. A área superficial específica, determinada pelo método BET, foi de $541 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 1).

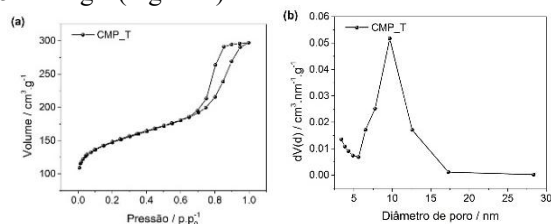


Figura 1. (a) Isoterma de fisorção de N_2 e (b) distribuição de poros pelo método BJH

A análise termogravimétrica em atmosfera oxidante revelou que a decomposição térmica do carbono ocorreu em torno de 530°C . As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) confirmaram a estrutura porosa ordenada do MC (Figura 2). Após a deposição dos metais na superfície do carbono mesoporoso, a organização dos poros deixou de ser visível, indicando a funcionalização da superfície do suporte pelas nanopartículas metálicas.

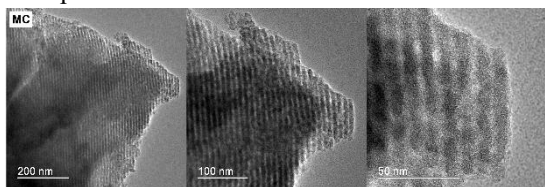


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material MC.

Produção do Hidrogênio

Após a aplicação do material, verificou-se que o MC puro não produziu volumes expressivos de H_2 , aproximadamente 4,4 mL (Figura 3a). Com a introdução de sítios ativos de Ni e/ou Co, o volume médio gerado aumentou para cerca de 33 mL, apresentando taxas de geração de hidrogênio (HGR) semelhantes para os materiais Co_{100}MC , $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}\text{MC}$ e $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{60}\text{MC}$ (Figura 3b). Os sistemas bimetalícos favorecem a migração do H_2 para sítios de outra espécie metálica, evitando a aglomeração e a saturação superficial [9]. Apesar de o material Co_{100}MC ter demonstrado uma resposta catalítica promissora, as composições bimetalícas de Co e Ni podem tornar o catalisador mais ativo, em função da menor capacidade de adsorção de H_2 e melhor dispersão das nanopartículas.

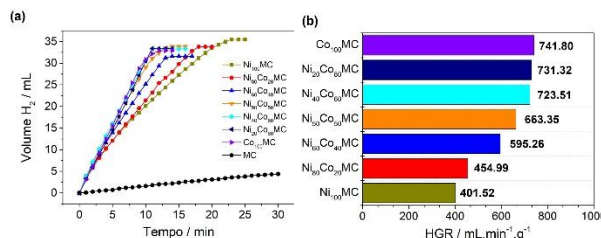


Figura 3. (a) Volume de hidrogênio produzido e (b) HGR variando os materiais.

Conclusões

A metodologia de síntese desenvolvida, além de sustentável e livre de solventes, mostrou-se eficaz na produção de carvões mesoporosos a partir de biomassa, com elevada área superficial ($541 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e poros bem distribuídos (9,6 nm). Esses materiais demonstraram ser suportes adequados para a incorporação de nanopartículas de Co e Ni, resultando em catalisadores eficientes para a geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH_4 . Esses resultados reforçam o potencial desses catalisadores na busca por soluções sustentáveis e economicamente viáveis para a produção de hidrogênio, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias limpas e renováveis.

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano), ao Departamento de Química e ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, ao CNPq, à Fapemig, ao CAPES e ao projeto ROTA 2030

Referências

1. T. Wang; T. Jiang; H. Zhang; Y. Zhao, *Int. J. Hydrogen Energy* 2022, **47**, 14589-14610.
2. H. N. Abdelhamid, *Int. J. Hydrogen Energy* 2021, **46**, 726-765.
3. D. Xu; Y. Zhang; Q. Guo, *Int. J. Hydrogen Energy* 2022, **47**, 5929-5946.
4. Q. Sun; N. Wang; Q. Xu; J. Yu, *Adv. Mater.* 2020, **32**, 2001818.
5. I. M. Junior; G. H. Sperandio; R. P. Lopes, *Int. J. Hydrogen Energy* 2024, **53**, 1323-1331.
6. C. Anand; B. Chandrara; P. Nithiya; M. Akshaya; P. Tamizhdurai; G. Shoba et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 2025, **111**, 319-341.
7. T. Dushatinski; C. Huff; T. M. Abdel-Fattah, *Appl. Surf. Sci.* 2016, **385**, 282-288.
8. M. Paladini; V. Godinho; G. M. Arzac; M. C. Jiménez de Haro; A. M. Beltrán; A. Fernández, *RSC Adv.* 2016, **6**, 108611-108620.
9. G. Sperandio; I. M. Junior; E. Bernardo; R. Moreira, *Processes* 2023, **11**, 3250.
9. R. C. F. Silva; P. S. Pinto; A. P. C. Teixeira, *Chem. Eng. J.* 2021, **407**, 127219.