



Otimização Multivariada da Evolução de Hidrogênio Catalisada por Nanopartículas de Paládio em Biocarvão do Pseudocaulis da Bananeira Utilizando Borano de Amônia

Ana Clara Martins^{1*} (IC), Antonio M. Netto (G), José Pedro R. Ferreira (PG), Moisés S. L. Faria (PG), Alisson Carraro Borges (PG), Renata P. L. Moreira (PQ)

¹ Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, MG, Brasil, 36570-900

*ana.martins7@ufv.br

RESUMO

Para viabilizar o uso do NH_3BH_3 como armazenador químico para produção de hidrogênio, é fundamental aumentar a velocidade da reação de liberação de hidrogênio, o que demanda o desenvolvimento de catalisadores eficientes para esse sistema operacional. Neste trabalho, foram empregadas nanopartículas de paládio (Pd NPs) decoradas em biocarvão (BC) obtido a partir do pseudocaule da bananeira, com o objetivo de promover a geração de H_2 a partir do NH_3BH_3 . O BC resultante apresentou uma elevada área superficial de $1493 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Para otimizar as condições do sistema, foi aplicado um delineamento central composto rotacional (DCCR), variando as doses do suporte e das Pd NPs. A taxa de geração de hidrogênio (HGR) foi utilizada como variável resposta, e uma superfície de resposta foi construída para a otimização desse parâmetro. O ajuste foi considerado satisfatório, com um coeficiente de determinação (R^2) de 96% e R^2 ajustado de 92%.

Palavras-chave: Sustentabilidade, delineamento central composto rotacional (DCCR), armazenamento de hidrogênio, catálise.

Introdução

Nos últimos anos, o H_2 tem se consolidado como uma alternativa energética sustentável, impulsionado pela necessidade global de reduzir as emissões de gases de efeito estufa associadas ao uso intensivo de combustíveis fósseis. No entanto, sua produção, armazenamento e transporte ainda representam desafios técnicos e econômicos relevantes. Nesse contexto, o borano de amônia (NH_3BH_3) desponta como um material promissor para o armazenamento químico de hidrogênio, por ser capaz de liberar H_2 via hidrólise sob condições brandas e apresentar elevada capacidade gravimétrica¹. Para maximizar a eficiência dessa reação, é essencial o uso de catalisadores apropriados.

Neste trabalho, nanopartículas de paládio (Pd NPS) foram decoradas em biocarvão (BC) obtido do pseudocaule da bananeira e aplicadas na evolução de H_2 a partir da hidrólise do NH_3BH_3 . A escolha do BC como suporte se deve à sua natureza sustentável, elevada área superficial e presença de grupos funcionais oxigenados que favorecem a ancoragem dos metais. A otimização das condições reacionais foi conduzida por meio de um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR), uma ferramenta estatística da metodologia de superfície de resposta. O DCCR permite a investigação simultânea de múltiplos fatores e suas interações, reduzindo o número de experimentos necessários e possibilitando a identificação das condições ótimas para maximizar a taxa de geração de hidrogênio (HGR). Essa abordagem é especialmente vantajosa em sistemas catalíticos complexos, nos quais variáveis como a dose de catalisador e a concentração do reagente influenciam de forma interdependente o desempenho do processo.

Experimental

Síntese do BC

A biomassa foi impregnada com ZnCl_2 (razão 3:1, m/m) e submetida à pirólise a 400°C por 1 hora. O biocarvão resultante foi lavado com solução de HCl (0,1 mol/L) e água quente até pH neutro e seco a 65°C por dois dias.

Síntese de Pd NPS/BC

As Pd NPs foram sintetizadas por redução química com NaBH_4 . Para isso, 15,45 mg de BC foram dispersos em 10 mL de água sob agitação por 5 min, seguidos da adição da solução precursora de paládio na concentração desejada, de acordo com o delineamento DCCR. Após 5 min, uma solução de NaBH_4 (0,24 mol/L) foi adicionado gota a gota, mantendo-se a agitação por mais 10 min para garantir a redução dos íons metálicos. O material foi centrifugado e lavado com água destilada.

Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia Raman, análise de fisissorção de N_2 e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ensaio de evolução de H_2

O catalisador foi adicionado ao sistema reacional, composto por um tubo de Schlenk acoplado a uma bureta contendo água, permitindo que o H_2 liberado deslocasse a coluna líquida e possibilitasse a medição do volume de gás. Após a montagem, 1,00 mL de uma solução de NH_3BH_3 ($0,580 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) foi injetado através do septo utilizando uma seringa. Durante todo o ensaio, o sistema permaneceu sob agitação constante e temperatura controlada de 25°C ($298,15 \text{ K}$).



Otimização

A otimização foi realizada empregando o DCCR, cujas variáveis foram (1) quantidade de suporte (10 - 20mg) e a (2) dose de Pt NPs (2 - 4 mmol%), totalizando 11 experimentos. A resposta empregada foi a taxa de geração de hidrogênio (HGR), calculada de acordo com a Eq. 1.

$$\text{HGR} = \frac{\Delta V(H_2)}{\Delta t \times m_{\text{cat}}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que $\Delta V(H_2)$ é a variação do volume de H_2 , Δt é a variação de tempo e m_{cat} é a massa do catalisador.

Resultados e Discussão

Os materiais foram caracterizados por FTIR, cujos espectros são mostrados na Fig. 1a. Observa-se que a biomassa apresentou bandas características associadas às funções OH, C-H, C=O e C-O-C, as quais foram perdidas após o processo de pirólise². O biochar (BC) apresentou bandas características no espectro Raman, sendo identificadas as bandas D e G, atribuídas ao carbono amorfo e ao carbono grafítico, respectivamente (Fig. 1b)². O material apresentou uma isoterma de adsorção do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, característica de materiais mesoporosos (Fig. 1c). Com base no modelo BET, o material apresentou uma área superficial específica de 1493 m²/g. Uma imagem de MEV do biochar (BC) é apresentada na Fig. 1d, revelando uma morfologia superficial indefinida.

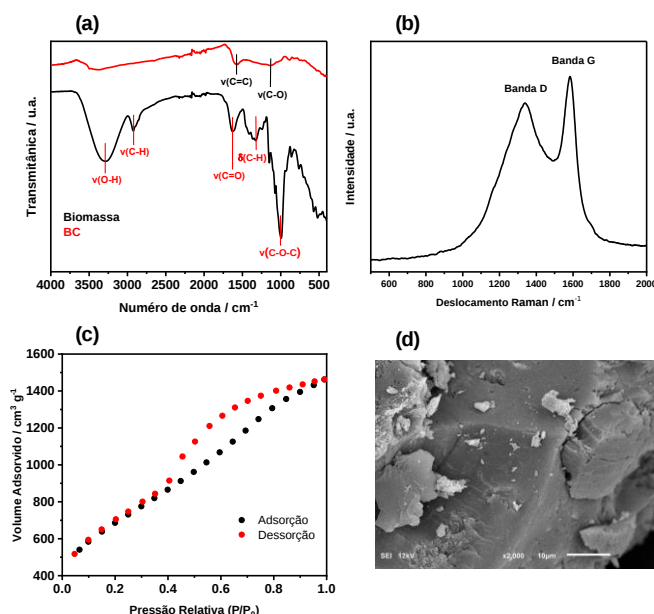


Figura 1. (a) FTIR, (b) Raman, (c) isoterma de fisissorção de N_2 e MEV dos materiais.

Os resultados da otimização são mostrados na Fig. 2. Ambos os parâmetros avaliados se mostraram estatisticamente significativos. O modelo gerado apresentou coeficientes de determinação $R^2 = 96\%$ e R^2 ajustado = 92%, indicando excelente qualidade de ajuste e relevância dos fatores estudados. De acordo com a previsão obtida

pela análise de variância (ANOVA), os valores otimizados da dose de suporte e de Pd resultariam em uma taxa de geração de hidrogênio



(HGR) de 18.050 mL·g⁻¹·min⁻¹. Os experimentos validados com essas condições otimizadas apresentaram um HGR de 18.329 mL·g⁻¹·min⁻¹, com erro relativo de apenas 1,5%, confirmando a robustez e confiabilidade do modelo estatístico proposto.

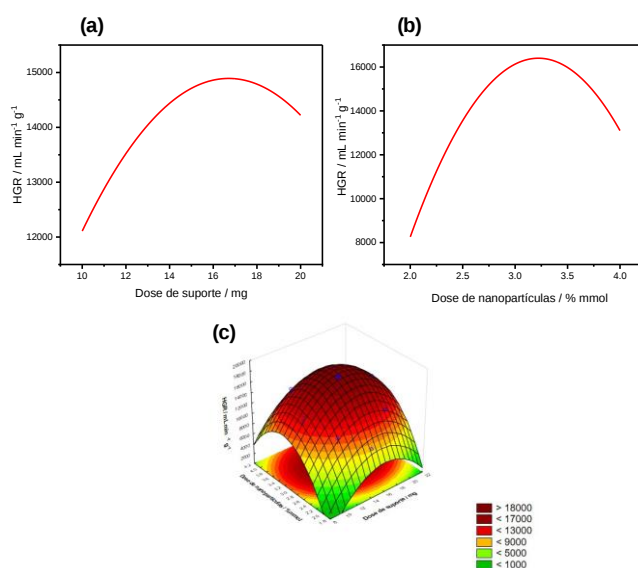


Figura 2. Gráficos de efeito relacionando (a) dose de suporte e (b) dose de Pt NPs na evolução de H_2 a partir de NH_3BH_3

Conclusões

Pode-se concluir que o catalisador de Pd NPs suportado em BC do pseudocaule da bananeira demonstrou elevada eficiência na produção de hidrogênio. A aplicação do DCCR foi eficaz na otimização das condições reacionais, permitindo a maximização da taxa de geração de hidrogênio com excelente ajuste estatístico e baixa margem de erro experimental.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Processos: 312400/2021-7; 405828/2022-5; 407799/2022-2), à FAPEMIG (APQ-01275-18; RED-00144-22, APQ-03572-23), à CAPES e Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Referências

1. C. Wang; J. Tuninetti; Z. Wang; C. Zhang; R. Ciganda; L. Salmon; S. Moya; J. Ruiz; D. Astruc, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 11610–11615.
2. R. Pereira; D. Astruc, Coord. Chem. Rev. 2021, 426, 213585.