



DESENVOLVIMENTO DE HETEROESTRUTURA MOF-on-MOF À BASE DE NÍQUEL E NÍOBBIO PARA EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

Ana B. O. Lazarino (G)^{1*}, Tatianny A. Andrade (PG)¹, Renata P. Lopes (PQ)¹, Jemmyson R. de Jesus (PQ)¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. *ana.lazarino@ufv.br

RESUMO

Este trabalho reporta o desenvolvimento de uma heteroestrutura do tipo *Metal-Organic Framework-on-Metal-Organic Framework* (MOF-on-MOF) à base de nióbio e níquel como suporte catalítico para geração de hidrogênio verde (H₂V) por hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH₄). O material foi sintetizado pelo método solvotérmico e caracterizado usando DRX, FT-IR, TGA, BET, MEV-EDS e MET. Para otimizar a melhor condição do processo de geração de H₂V, um planejamento multifatorial foi aplicado. O melhor desempenho foi obtida usando 10 mmol% de nanopartícula de platina ancorada no MOF-on-MOF, em 323,15 K e 0,050 mol L⁻¹ de NaOH. Sob essas condições, foi alcançada uma taxa de geração de H₂V de 120,3 mL min⁻¹ g⁻¹. A energia de ativação do processo obtida foi de 32,03 kJ mol⁻¹ e o efeito isotópico cinético (0,9566) indicou ruptura da ligação B-H como etapa limitante.

Palavras-chave: Energia limpa, Hidrogênio verde, Estrutura organometálica, Catálise heterogênea

Introdução

A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis tem incentivado o desenvolvimento de alternativas limpas, como o hidrogênio verde (H₂V), considerado um vetor energético promissor por sua alta densidade energética e emissão zero de carbono na queima (1). Dentre os métodos para sua obtenção, destaca-se a hidrólise catalítica do borohidreto de sódio (NaBH₄), capaz de gerar H₂ de forma controlada em meio aquoso e sob condições moderadas de operação (2,3). Nesse contexto, estruturas organometálicas (MOFs) vêm sendo amplamente estudadas como suportes catalíticos devido à elevada área superficial, porosidade ajustável e capacidade de incorporar metais ativos (4,5). Em especial, heteroestruturas do tipo MOF-on-MOF, compostas por duas fases distintas, têm apresentado efeitos sinérgicos que aumentam a atividade catalítica e a estabilidade estrutural (6). O uso combinado de nióbio (Nb) e níquel (Ni) se mostra estratégico. O Nb, abundante no Brasil, confere resistência térmica e estabilidade química, enquanto o Ni possui boa atividade catalítica e custo reduzido (7,8). Assim, este trabalho investiga o potencial de heteroestruturas MOF-on-MOF baseadas em Nb e Ni como catalisadores para a geração eficiente de H₂V via hidrólise do NaBH₄.

Experimental

Os materiais [Ni(BDC)]_n e [Nb(BDC)]_n foram obtidos por síntese solvotérmica a 200 °C/24 h, e combinados para formar a heteroestrutura MOF-on-MOF (Ni-Nb). A funcionalização com nanopartículas metálicas (Pt, Ni, Co, Pd) foi realizada por impregnação e redução com NaBH₄. A caracterização dos materiais incluiu DRX, FTIR, TGA, BET, MEV/EDS, MET e DLS. A atividade catalítica foi avaliada via hidrólise do NaBH₄, em sistema de deslocamento de água, com posterior cálculo da taxa de geração

de hidrogênio (HGR). A otimização reacional foi feita por planejamento fatorial com delineamento composto central. A energia de ativação foi determinada por Arrhenius; a estabilidade e reuso do catalisador foram testados por múltiplos ciclos. O mecanismo reacional foi investigado via efeito isotópico cinético (KIE).

Resultados e Discussão

O DRX confirmou a formação dos MOFs e do MOF-on-MOF com novos picos indicativos de hibridização entre as fases. O FTIR (**Figura 1**) revelou bandas características dos grupos carboxilato e das ligações metal-oxigênio, sugerindo coordenação eficiente.

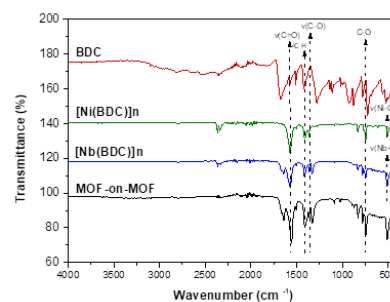


Figura 1. Espectros de FT-IR de BDC, [Ni(BDC)]_n, [Nb(BDC)]_n e MOF-on-MOF, destacando indicando a formação das estruturas metal-orgânicas.

As imagens do MEV mostraram morfologias distintas (nanoflor para [Ni(BDC)]_n e nanobastões para [Nb(BDC)]_n), e sobreposição uniforme no composto. O EDS demonstrou a presença homogênea de [Ni(BDC)]_n e [Nb(BDC)]_n no MOF-on-MOF.

A análise por TGA indicou estabilidade térmica para a heteroestrutura.



A análise BET permitiu classificar os materiais como meso- ou microporosos, sendo que o MOF-on-MOF apresentou uma área de 12,23 m²/g e raio médio de 8,77 nm.

Para a evolução de H₂V, foi observado que embora todos os materiais ([Ni(BDC)]_n e [Nb(BDC)]_n no MOF-on-MOF) tenham apresentado baixa atividade catalítica, individualmente, quando combinados com as nanopartículas metálicas (Pt, Ni, Co, Pd), a eficiência catalítica melhorou substancialmente com destaque para o sistema Pt/MOF-on-MOF, que apresentou HGR de até 540 mL min⁻¹ g⁻¹ (Figura 2)

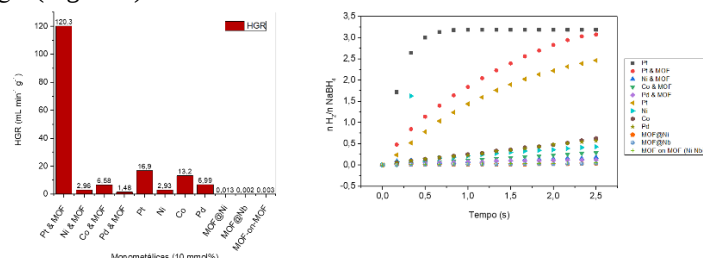


Figura 2. Gráfico (a) comparando o HGR dos materiais, com a cinética da reação de cada um (b).

A partir da otimização (Figura 3), foi observado que a condição ótima foi obtida a uma temperatura de 323,15 K, com concentração de 10 mmol% da nanopartícula de Pt e 0,050 mol L⁻¹ de NaOH.

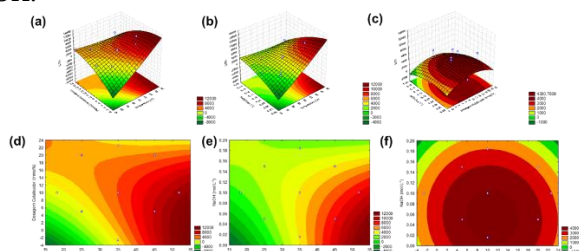


Figura 3. Gráficos de superfícies de resposta (a,b,c) e curvas de níveis (d,e,f) para a variável HGR em função da temperatura, dosagem de catalisador e concentração de NaOH, demonstrando as condições ideais para maximizar a geração de hidrogênio.

A energia de ativação foi estimada em 32,03 kJ mol⁻¹, compatível com reações eficientes a baixa temperatura. O catalisador se manteve durável por nove ciclos. O KIE (Figura 4) obtido (0,9566) indicou que a etapa limitante é a quebra da ligação B–H do borohidreto.

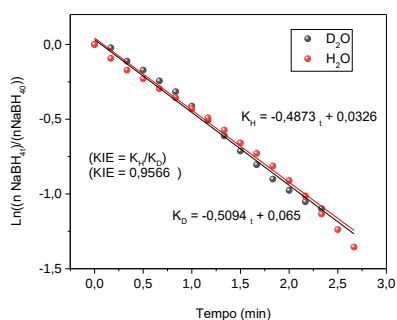


Figura 4. Resultados da evolução do hidrogênio no Efeito Isótopo Cinético (KIE).

O MET (Figura 5) confirmou boa dispersão das nanopartículas de Pt antes da reação, com leve aglomeração após os ciclos.

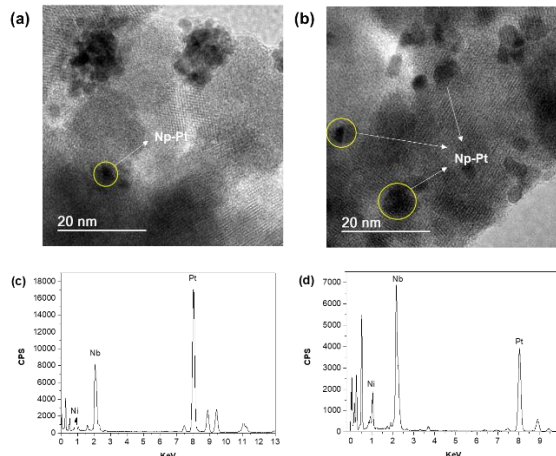


Figura 5. Micrografia de MET do sistema catalisador (a) antes da evolução de H₂ e (b) depois da evolução de H₂, evidenciando a distribuição das nanopartículas de platina no MOF-on-MOF. Espectro de EDS do sistema catalisador (c) antes da evolução de H e (d) após a evolução de H₂.

Conclusões

A heteroestrutura MOF-on-MOF, funcionalizada com nanopartículas de Pt, apresentou satisfatório desempenho catalítico na evolução de H₂V a partir de NABH₄. Os resultados demonstram alta estabilidade térmica, reatividade, durabilidade e possibilidade de reutilização. A otimização das variáveis reacionais e o estudo do mecanismo evidenciam o potencial do sistema para aplicações sustentáveis na geração de hidrogênio verde.

Agradecimentos

FAPEMIG (APQ-01786-22; RED-00144-22, APQ-05429), CNPq (405828/2022-5), CAPES, Departamento de Química da UFV e Laboratório de Pesquisa em bionanomateriais, Fármacos, Alimentos e Ambientais (LPbioFAM).

Referências

- [1] Abdelhamid, H. N. Int. J. Hydrogen Energy, 2021.
- [2] Sperandio, G. H. et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2024.
- [3] Schlesinger, H. I. et al. J. Am. Chem. Soc., 1953.
- [4] Zhu, B.; Zou, R.; Xu, Q. Adv. Energy Mater., 2018.
- [5] Yao, Q. et al. Coord. Chem. Rev., 2023.
- [6] Rowell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Microporous Mesoporous Mater., 2004.
- [7] Li, Y. et al. Chem. Eng. J., 2024.
- [8] Coelho, L. O. et al. Processes, 2024.
- [9] Gao, H. et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2022.