



Biocarvão de Carvão de Pequi como Suporte para Nanopartículas Bimetálicas de Pd e Ru na Evolução Catalítica de Hidrogênio a partir de Borano de Amônia

Júlia A. Lavorato*(IC)¹, Mariele D. Da Silva (PG)¹, Marcela De O. B. Cortez (PG),¹ Noemi C. S. De Souza (PG)¹, Alisson C. Borges(PQ)¹, Renata P. L. Moreira (PQ)¹

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

*julia.lavorato@ufv.br

RESUMO

No contexto global de transição para fontes de energia mais limpas e sustentáveis, o hidrogênio surge como uma solução promissora. Este trabalho foca na liberação de H₂ a partir do borano de amônia (NH₃BH₃), um material sólido com elevada densidade de hidrogênio e propriedades que favorecem o armazenamento e transporte seguros. Para isso, um catalisador foi desenvolvido a partir de nanopartículas bimetálicas de paládio e rutênio (NPs Pd/Ru) decoradas em biocarvão (BC). O BC foi obtido a partir de sementes de pequi, destacando-se como material renovável, com alta área superficial, grupos funcionais de superfície e economicamente viável. O sistema foi aplicado com sucesso na evolução de hidrogênio via hidrólise de NH₃BH₃. Os resultados foram promissores, obtendo-se uma taxa de geração de hidrogênio (HGR) de 13626 mL min⁻¹, confirmando um grande potencial do catalisador.

Palavras-chave: Evolução de hidrogênio, armazenamento de hidrogênio, sustentabilidade, nanotecnologia.

Introdução

Diante da crescente demanda energética e dos impactos ambientais causados pelos combustíveis fósseis, a busca por fontes sustentáveis tem se intensificado. O hidrogênio (H₂) surge como alternativa promissora, destacando-se por liberar apenas água em sua combustão [1]. No entanto, seu armazenamento e transporte ainda representam desafios significativos a serem superados. Uma alternativa promissora é a liberação de H₂ (Eq. 1) a partir do NH₃BH₃, um sólido com elevada eficiência e densidade gravimétrica de hidrogênio de até 19,6% [2]. Neste contexto, NPs Pd/Ru foram decoradas em BC obtido da semente de pequi, um material renovável, de baixo custo, com alta área superficial e grupos funcionais favorecendo a dispersão catalítica. O sistema foi aplicado para evolução de hidrogênio via hidrólise de NH₃BH₃.



Procedimento experimental

Síntese do BC

Os caroços de pequi foram secos em estufa a 65 °C por três dias, triturado e peneirado para obtenção da biomassa processada (BM). Para a síntese do BC, 10 g de biomassa (BM) foram misturados a 30 g de ZnCl₂ previamente dissolvidos em 50 mL de água deionizada. Essa mistura seca a 105 °C por 24 horas. Na sequência, o material foi adicionado em cadinhos tampados e submetido à pirólise em mufla a 600 °C, por 1 hora. O produto foi tratado com solução de HCl (0,1 mol L⁻¹), filtrado a vácuo e lavado com água deionizada até atingir o pH neutro. Por fim, o BC foi seco em estufa a 65 °C por dois dias e armazenado para utilização.

Síntese de NPs Pd/Ru-BC

Para a síntese, 20 mg do BC foram dispersos em 20 mL de água destilada, seguido da adição da solução precursora dos metais, obtendo-se as doses de 40% Pd e 60% Ru em relação ao NH₃BH₃. Na sequência, 5,00 mL de solução de NaBH₄ (0,1 mol L⁻¹) foram adicionados ao sistema. Por fim, o catalisador foi centrifugado por 10 minutos a 4000 rpm e lavado três vezes com água destilada.

Evolução de Hidrogênio

O catalisador foi disperso em 2,00 mL de água destilada e transferidos para um tubo schelenk, vedado com septo e acoplado a uma bureta. Este tubo ficou sob agitação magnética, mantendo-se a temperatura controlada. O volume de gás hidrogênio gerado foi determinado por deslocamento da bureta. Posteriormente, uma solução de 1,00 mL de NH₃BH₃ (0,58 mol L⁻¹) foi adicionada ao sistema com o auxílio de uma seringa.

Resultados e Discussões

O BC foi caracterizado por diferentes técnicas analíticas. O espectro de FTIR (Fig. 1a) revelou uma redução nos grupos funcionais do BC em comparação à BM, especialmente dos grupos hidroxila (-OH) e carboxílicos (C=O). Contudo, observou-se o surgimento de uma banda em 1583 cm⁻¹, atribuída a ligações C=C, indicando um aumento na aromaticidade [3]. Por espectroscopia Raman (Fig. 1b), foram identificadas bandas características D (1360 cm⁻¹) e G (1598 cm⁻¹), associadas a estruturas desordenadas e grafíticas, respectivamente. A análise de fissorção de nitrogênio (Fig. 1c) revelou uma isoterma do tipo IV com histerese, característica de materiais mesoporosos. Além disso, foi observada alta área superficial (1577,80 m² g⁻¹) e volume de poros de 0,79 cm³ g⁻¹.

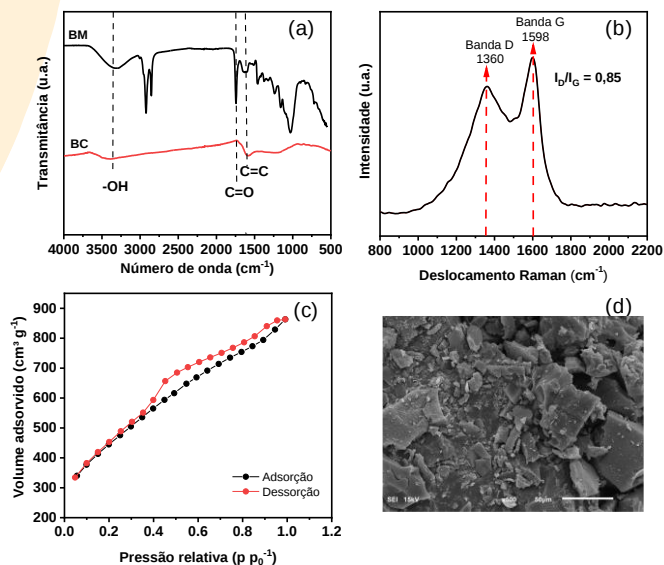


Figura 1. a) FTIR da biomassa e do BC, (b) Espectro Raman do BC, (c) Fissorção de Nitrogênio do BC e MEV do BC.

As imagens de MEV do BC (1d) evidenciaram a mudança da biomassa, que passou de uma estrutura fibrosa e compacta para uma superfície intensamente fragmentada [4,5]. O BC foi utilizado como suporte para diferentes metais, mantendo-se uma carga de 2 mol%. Entre eles, Pd e Ru apresentaram os maiores valores de Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR) (Fig. 2a). A partir desses dois metais, foi preparada uma composição bimetalica em diferentes proporções, sendo a mistura com 40% Pd e 60% Ru selecionada devido ao melhor valor de Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR), de 13.626 mL min⁻¹. Posteriormente, realizou-se a avaliação de diferentes doses de NPs Pd/Ru, sendo 2 mmol% a dose que apresentou melhor desempenho. Em seguida, foi avaliada a quantidade do suporte (Fig. 2b), com 20 mg proporcionando o maior HGR. Por fim, a dose de NH₃BH₃ foi otimizada, obtendo-se o melhor HGR com 0,58 mmol mL⁻¹.

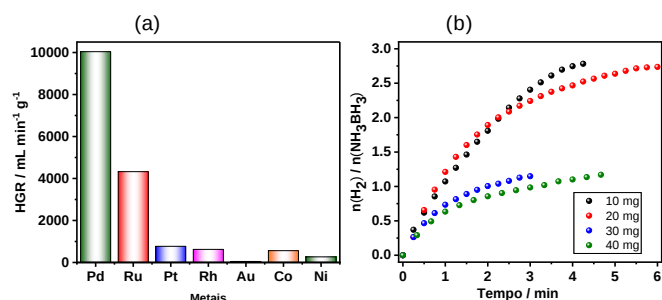


Figura 2. Evolução de H₂ a partir de NH₃BH₃ mediada por NPs Pd/Ru-BC. (a) Taxa de geração de H₂ (HGR) para diferentes metais, (b) avaliação da dose de BC.

Por fim, avaliou-se o efeito da temperatura no intervalo de 20 a 50 °C, e a energia de ativação foi determinada como 47 kJ mol⁻¹ a partir do gráfico de Arrhenius (Fig. 3). Os resultados obtidos neste trabalho foi comparáveis ao da literatura.

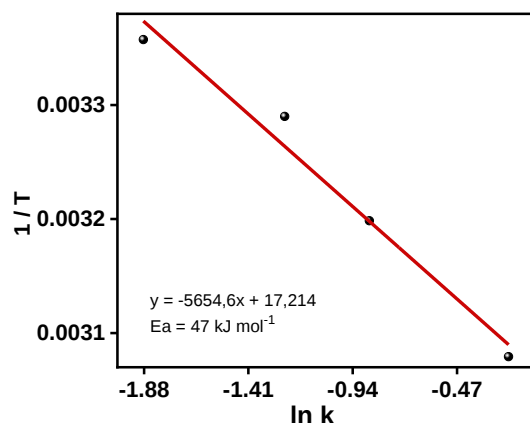


Figura 3. Gráfico de Arrhenius para H₂ a partir de NH₃BH₃ mediada por NPs Pd/Ru-BC. Condições: 2 mmol%, 20 mg, 0,58 mmol mL⁻¹ NH₃BH₃.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, o catalisador desenvolvido demonstrou elevado potencial para a evolução de hidrogênio. A otimização das condições reacionais resultou em excelente Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR) e baixa energia de ativação, confirmando sua eficiência catalítica. A elevada área superficial do biocarvão, aliada às modificações nos grupos funcionais promovidas pela pirólise, contribuíram significativamente para o desempenho observado. Como perspectivas futuras, serão avaliadas a durabilidade do catalisador e a influência do efeito isotópico sobre a reação.

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] A. Almeida; J. Souza; L. Madeiro; M. Costa; A. Cunha; M. Rodrigues; A. Santos, *Diversitas Journal*. **2019**, 4, 356-366.
- [2] B. Peng; J. Chen, *Royal Society of Chemistry*. **2008**, 1, 479-483.
- [3] Cui, D. et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2024**, 183, 106777.
- [4] Y. Li; P.T. Williams, *Biomass and Bioenergy*. **2025**, 194, 107675.
- [5] P. Li; Y. Zhao; H. Chen; P. Wang; X. Wu; W. Chen, C. Chang; S. Pang; & J. Hu, *Energy*. **2025**, 323, 135811.