



Síntese verde e livre de solvente de LiNbMoO_6 decorado com nanopartículas de rutênio para a evolução de hidrogênio a partir do borano de amônia

Ana Paula M. Esteves^{1*}(G), Marcela O.B.Cortez¹ (PG), Gessica D.C Dias¹ (PG), Noemi C.S.D.Souza¹ (PG), Juliana P. Gomes² (PG), Tiago A. Silva (PQ)¹, Geraldo M. de Lima (PQ)², Renata P.L Moreira¹ (PQ)

¹Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 36570-900.

* ana.p.esteves@ufv

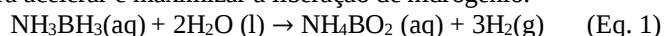
RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores metálicos altamente eficientes para a desidrogenação hidrolítica do borano de amônio (AB, NH_3BH_3) continua sendo um desafio crucial na área de armazenamento e geração de hidrogênio. Neste trabalho, foi sintetizado um novo catalisador composto por nanopartículas de rutênio decoradas em LiNbMoO_6 (Ru NPs/ LiNbMoO_6), utilizando-se a rota de síntese em estado sólido para a preparação do suporte. As nanopartículas de rutênio (Ru NPs) foram incorporadas por meio de impregnação úmida, seguida de redução química. A atividade catalítica foi avaliada com base na hidrólise do AB em meio aquoso. O material apresentou elevado desempenho, com eficiência de conversão de ~90%, mantendo excelente estabilidade ao longo de 20 ciclos consecutivos, sem perda significativa de atividade e com liberação constante de hidrogênio. A taxa de geração de hidrogênio (HGR) superou $30.000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, e a energia de ativação foi determinada em $39,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, indicando elevada atividade catalítica. Esses resultados destacam o Ru NPs/ LiNbMoO_6 como um catalisador promissor para aplicações em sistemas de liberação controlada de hidrogênio via hidrólise de NH_3BH_3 .

Palavras-chave: Síntese verde; armazenamento de hidrogênio; catálise; nanomateriais.

Introdução

Os combustíveis fósseis, ainda predominantes como principal fonte de energia no cenário global, enfrentam desafios crescentes relacionados ao esgotamento dos recursos naturais e aos impactos ambientais significativos decorrentes de sua exploração. Nesse contexto, torna-se urgente o desenvolvimento de alternativas energéticas sustentáveis¹. Entre essas alternativas, a energia do hidrogênio destaca-se por ser limpa, não tóxica e produzir apenas água como subproduto de sua combustão, além de apresentar elevada densidade energética e facilidade de armazenamento e transporte. O borano de amônio (NH_3BH_3 , AB) tem sido amplamente investigado como transportador químico de hidrogênio, devido à sua alta densidade gravimétrica de hidrogênio (19,6%) e à sua estabilidade química.² Embora a hidrólise do AB ocorra de forma espontânea (Eq. 1), sua cinética é limitada, exigindo o uso de catalisadores eficientes para acelerar e maximizar a liberação de hidrogênio.



Neste trabalho, foi avaliado o desempenho catalítico do LiNbMoO_6 decorado com nanopartículas de rutênio na hidrólise do AB em meio aquoso.

Experimental

Síntese do LiNbMoO_6

Quantidades estequiométricas de MoO_3 , Li_2CO_3 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (na proporção de 2:1:1) foram misturadas em um almofariz, e a mistura resultante foi compactada em pastilhas, que foram aquecidas a 500°C por 24 horas.

Após o aquecimento, o forno foi resfriado à temperatura ambiente. As pastilhas obtidas foram então moídas, misturadas em um almofariz e reformadas. O processo de aquecimento e resfriamento foi repetido e, finalmente, o LiNbMoO_6 resultante foi pulverizado novamente e armazenado à temperatura ambiente.

Síntese do catalisador Ru NPs/ LiNbMoO_6

Inicialmente, 10 mg do suporte foram dispersos em 5 mL de água destilada sob agitação. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo 6 mmol% do sal precursor de rutênio. Após 10 minutos de agitação, procedeu-se à adição de 20 mg de borohidreto de sódio (NaBH_4), previamente dissolvidos em 5 mL de água destilada. A suspensão foi submetida à centrifugação, seguida de etapas de lavagem.

Evolução de hidrogênio

A reação de hidrólise do AB foi realizada em um tubo de Schlenk conectado a uma bureta, permitindo a medição do volume de hidrogênio gerado por deslocamento de líquido. O catalisador foi previamente disperso em água Milli-Q e transferido para o tubo de Schlenk, que foi então vedado com um septo de borracha. Em seguida, 1,00 mL de solução de AB ($0,580 \text{ mmol L}^{-1}$) foi injetada no sistema, e a evolução de H_2 foi monitorada volumetricamente por meio da bureta acoplada. A temperatura da reação foi controlada ao longo do experimento. Foram realizados ensaios variando-se parâmetros como quantidade de catalisador, suporte, concentração de AB, adição de NaOH.



O mecanismo da reação foi investigado por meio de experimentos utilizando água deuterada (D_2O), determinando-se o efeito isotópico cinético (KIE), definido como $KIE = k_H / k_D$ (Eq. 2), onde k_H e k_D correspondem às constantes de velocidade das reações conduzidas em H_2O e D_2O , respectivamente. Fez-se avaliação da temperatura e reuso do catalisador ao longo de múltiplos ciclos.

Resultados e Discussão

O sucesso da síntese do $LiNbMoO_6$ foi confirmado por difração de raios X (Fig. 1a), com os picos observados em conformidade com os dados do cartão JCPDS nº 50-0884 [1,2]. As imagens obtidas por MEV (Fig. 1b) revelaram uma morfologia pontiaguda e lamelar, embora sem definição estrutural definida [3]. A análise por EDS confirmou a presença dos elementos constituintes do material, incluindo o Rutênio.

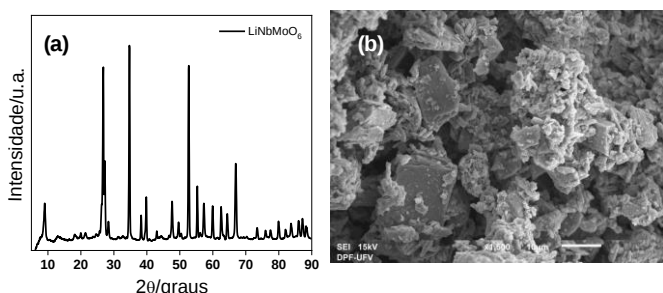


Figura 1. (a) DRX (b) MEV do Ru NPs/LiNbMoO₆

A atividade catalítica de diferentes metais (Pt, Pd, Ru, Rh, Ni, Co e Au) decorados em $LiNbMoO_6$ foi avaliada na hidrólise do AB (Fig. 2a). Dentre os candidatos, o Ru e o Rh apresentaram as maiores taxas de geração de hidrogênio (HGR), sendo o Ru selecionado para os experimentos subsequentes, em razão de seu desempenho superior e maior estabilidade. Ensaios controle com Ru NPs e o suporte $LiNbMoO_6$, ambos puros, não apresentaram atividade catalítica significativa, evidenciando o efeito sinérgico entre o metal e o suporte. A otimização da dose de Ru (Fig. 2b) mostrou que, embora 2 mmol% proporcionasse um maior HGR, as composições 6 e 8 mmol% apresentaram maiores cinética e rendimento (Fig. 2b). Optou-se, portanto, por 6 mmol%. A influência da massa do suporte também foi investigada, sendo que 10 mg resultou na melhor performance catalítica (Figura 2c). Esse comportamento pode estar relacionado à diluição do teor metálico por massa total, o que reduz a densidade de sítios ativos expostos. Além disso, o excesso de suporte pode limitar a difusão dos reagentes até os centros catalíticos, comprometendo a eficiência da reação [3]. A concentração do AB também foi avaliada, sendo 0,58 mmol L^{-1} a mais eficaz para maximizar a liberação de H_2 sem comprometer a estabilidade do sistema. Ensaios na presença de NaOH (0,010–0,075 mol L^{-1}) indicaram que a ausência de meio básico favoreceu a reação. Além disso, experimentos realizados com água deuterada revelaram um efeito isotópico (KIE) de 3,12, sugerindo que a quebra da ligação O-H é a etapa determinante da reação, em concordância com estudos anteriores (Fig. 2d). [4] Por fim, a influência da temperatura foi avaliada na faixa de 20 a 50 °C. Observou-se um aumento na HGR com a elevação térmica. A energia de ativação, determinada a partir da curva de Arrhenius (Figura 1b), foi de 39 $kJ \cdot mol^{-1}$, valor compatível com a literatura [4,5]

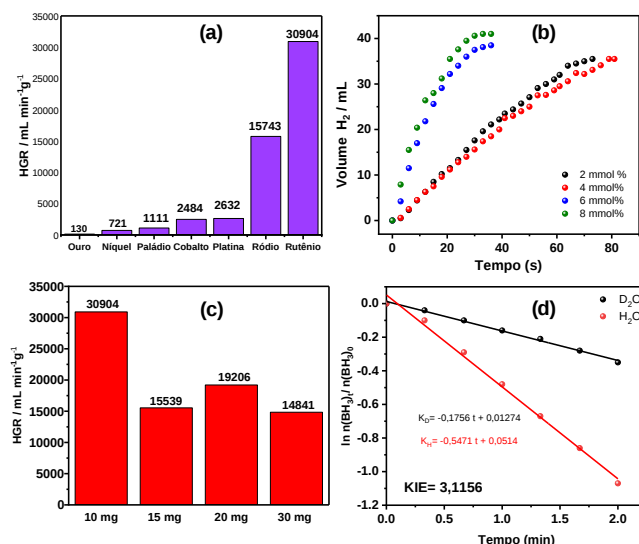


Figura 2. (a) Triagem de metais, (b) Efeito da dose de Ru NPs, (c) Efeito da dose de suporte. d) Estudo mecanístico na evolução de H_2 mediada por Ru NPs/ $LiNbMoO_6$

Os ensaios de durabilidade demonstraram elevada estabilidade catalítica, com o material mantendo sua eficiência ao longo de 20 ciclos consecutivos, sem perda significativa na taxa de produção de H_2 .

Conclusões

Foi desenvolvido um catalisador eficiente para a evolução de hidrogênio baseado no sistema Ru/ $LiNbMoO_6$, que se destacou pela elevada taxa de geração de hidrogênio, baixa energia de ativação (39 $kJ \cdot mol^{-1}$) e excelente estabilidade ao longo de múltiplos ciclos. A otimização das proporções entre metal e suporte, juntamente com a caracterização estrutural detalhada, evidenciou uma forte sinergia entre os componentes, fundamental para o desempenho catalítico observado. Esses resultados indicam que o Ru/ $LiNbMoO_6$ representa uma alternativa promissora, eficiente e reutilizável para aplicações práticas em sistemas sustentáveis de produção de hidrogênio.

Agradecimentos

CNPq (Processo 312400/2021-7, 405828/2022-5 e 407799/2022-2), FAPEMIG (RED-00144-22).

Referências

1. N. S. P. Bhuvanesh; J. Gopalakrishnan, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34 (14), 3760–3764. DOI: 10.1021/ic00118a025
2. J. He; Y. Zhang; J. Huang; L. Hu, *RSC Adv.*, **2014**, 4 (43), 22334. DOI: 10.1039/C4RA02933D
3. Z. Wang; L. Hu; J. Zhu; J. He, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **2022**, 96 (10), 2238–2245. DOI: 10.1134/S003602442210034X
4. Y. Zheng; Y. Jiao; A. Vasileff; S.-Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57 (26), 7568–7579. DOI: 10.1002/anie.201710556
5. Y. Zhang; H. Liu; X. Wang; J. Zhao, *Catalysts*, **2023**, 13 (1), 120–120. DOI: 10.3390/catal13010120
6. B.-L. Lin; X. Chen; B.-T. Niu; Y.-T. Lin; Y.-X. Chen; X.-M. Lin, *Catalysts*, **2024**, 14 (10), 671. DOI: 10.3390/catal14100671