



Nanocatalisador bimetálico de Ru e Co suportado em hidrochar de casca de laranja para geração de hidrogênio pela hidrólise de borano de amônia

Alencastro Gabriel Ribeiro Lopes (G)¹, Marcela Mendes Ferreira (G)¹, Marcela de Oliveira Brahim Cortez (PG)¹, Karina Sampaio da Silva (PG)¹, Tiago Almeida Silva (PQ)^{1*}

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

*e-mail: tiago.a.silva@ufv.br

RESUMO

Neste trabalho objetivou-se desenvolver um catalisador baseado em nanopartículas de Rutênio e Cobalto suportadas em hidrochar de casca de laranja para geração de gás hidrogênio através da hidrólise de borano de amônia. O hidrochar foi sintetizado por carbonização hidrotérmica da biomassa de casca de laranja e, após isso, as nanopartículas foram depositadas na superfície do hidrochar utilizando borohidreto de sódio como agente redutor. Todos os materiais foram caracterizados previamente ao uso. Os catalisadores metálicos foram avaliados de acordo com a taxa de geração de hidrogênio e rendimento para seleção do material mais adequado para catalisar a hidrólise do borano de amônia e, dessa forma o rutênio demonstrou melhor resultado, porém é de interesse avaliar a sinergia entre o rutênio, um metal nobre de menor disponibilidade, com o cobalto, que demonstrou melhor resultados entre os metais não nobres testados. O catalisador Ru_8Co_2 suportado em hidrochar de casca de laranja quimicamente ativado com H_3PO_4 apresentou HGR de $13178 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e rendimento de 86,95% e terá seus parâmetros avaliados posteriormente.

Palavras-chave: Geração de hidrogênio, Catálise, Combustível, Hidrólise, Borano de amônia, Hidrochar.

Introdução

Com a intensificação das emissões de CO_2 , sobretudo as oriundas da produção energética¹, surge a necessidade de novas fontes de energia. O gás hidrogênio (H_2) é uma alternativa energética sustentável e promissora, pois possui alto potencial energético (142 kJ g^{-1})², entretanto seu armazenamento e manipulação em larga escala requer muitos cuidados. A síntese a partir da hidrólise de borano de amônia (BH_3NH_3) possibilita maior segurança no uso de gás hidrogênio em larga escala, porém é necessário desenvolver tecnologias de geração catalítica de hidrogênio a partir do BH_3NH_3 em meio aquoso. Neste trabalho foi avaliada a geração de hidrogênio de catalisadores baseados em rutênio (Ru) e cobalto (Co) suportados em hidrochar de casca de laranja (HC).

Experimental

Síntese de hidrochars de casca de laranja

Os hidrochars foram sintetizados por carbonização hidrotérmica a partir da biomassa de casca de laranja, as sínteses foram otimizadas com a variação de parâmetros do processo, agente de funcionalização química (H_3PO_4 , NaOH e H_2O) e intervalo de tempo (14h e 8h). A síntese procedeu-se com adição de 6,25 g de biomassa de casca de laranja a um reator hidrotermal com 50 mL do agente de ativação ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e a 200°C .

As amostras foram amplamente caracterizadas (FTI-R, PCZ e TGA) previamente ao seu uso.

Síntese da nanopartícula suportada em hidrochar

Para síntese da nanopartícula acrescentou-se 2 mL de solução de $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ do metal precursor a uma dispersão de 10 mg de HC em 3 mL de água. Os íons metálicos presentes foram reduzidos utilizando 2 mL de uma solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 , em seguida o material foi lavado e centrifugado.

Evolução de hidrogênio

A evolução do hidrogênio foi realizada com 1 mL de BH_3NH_3 ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) em um sistema para geração de hidrogênio, que consiste em um tubo Schlenk adaptado a uma bureta com água para medida do volume de H_2 produzido. O desempenho catalítico foi avaliado utilizando os parâmetros de rendimento e taxa de geração de hidrogênio (HGR).

Resultados e Discussão

Inicialmente foi avaliado o desempenho de nanopartículas de Pt suportadas nas diferentes amostras de HC, onde o melhor resultado foi obtido com o HC ativado com H_3PO_4 ($0,1 \text{ mol/L}$), apresentando um HGR em $3910 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

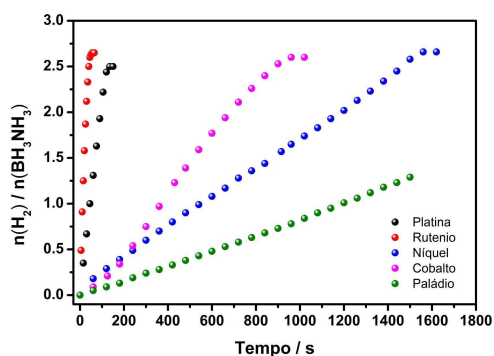


Figura 1. Desempenho cinético de catalisadores com variação das nanopartículas metálicas. Parâmetros da reação: 0,024 mmol de metal (4% em relação a AB); 1,00 mL de AB ($0,600 \text{ mol L}^{-1}$); 10 mg de suporte, 25°C .

Com intuito de selecionar um par de metais para empregá-los em uma nanopartícula bimetálica foram avaliados outros metais, dentre eles o Ru demonstrou alto poder catalítico, HGR de $23169 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

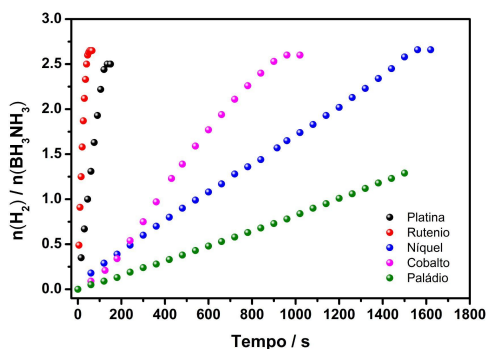


Figura 2. Desempenho cinético de catalisadores com variação das nanopartículas metálicas. Parâmetros da reação: 0,024 mmol de metal (4% em relação a AB); 1,00 mL de AB ($0,600 \text{ mol L}^{-1}$); 10 mg de suporte, 25°C .

Após seleção do metal nobre e do metal não nobre de melhor desempenho foram testadas catalisadores bimetálicos baseados em Co e Ru em diferentes proporções. O catalisador bimetálico de melhor desempenho obteve HGR de $13178 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e rendimento de 86,95%.

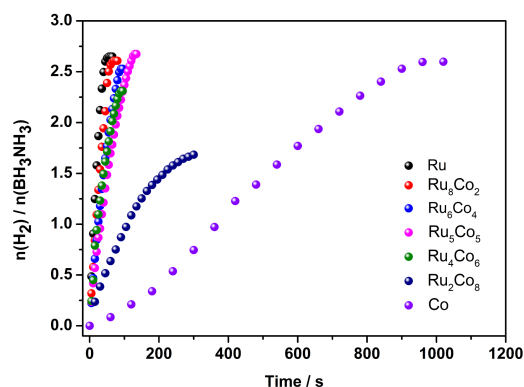


Figura 3. Desempenho cinético de catalisadores com variação da proporção bimetálica. Parâmetros da reação: 0,024 mmol de metal (4% em relação a AB); 1,00 mL de AB ($0,600 \text{ mol L}^{-1}$); 10 mg de suporte, 25°C .

Conclusões

O conjunto de resultados obtidos demonstram a potencialidade do uso de hidrochar obtido de resíduos de laranja como suporte de nanocatalisadores destinados à geração de hidrogênio combustível a partir do borano de amônia. O catalisador bimetálico de melhor desempenho, Ru_8Co_2 , apresentou HGR de $13178 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e rendimento de 86,95% a 25°C . Posteriormente serão realizados estudo com variação da temperatura para determinação da energia de ativação do catalisador, além de testes de reuso e durabilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMIG (RED-00144-22, APQ-0008321, APQ-03113-22) e CNPq (405828/2022-5).

Referências

1. IEA, *Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021*, IEA Publications, Paris, 2021.
2. L. Schlappbach, A. Züttel. *Nature*, 414, 2001, 353.