



Estrutura Hierárquica MOF-on-MOF Aplicada à Produção de Hidrogênio Verde a partir de Hidreto Metálico

Wesley C. P. Aquino (G)^{1*}, Jemmyson R. de Jesus (PQ)¹, Renata P. L. Moreira (PQ)¹, Tatianny de A. Andrade (PG)¹.

wesley.aquino@ufv.br*

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa.

RESUMO

Os combustíveis fósseis ainda constituem a principal fonte de energia e sua queima resulta na emissão de gases que intensificam o efeito estufa, contribuindo para as mudanças climáticas. O hidrogênio verde (H₂V) surge como uma fonte promissora devido à sua alta densidade energética e à emissão nula de gases poluentes durante a sua combustão. Neste trabalho, reporta-se o desenvolvimento de uma heteroestrutura MOF-on-MOF de cobalto (Co) e zircônio (Zr) para a produção de H₂V a partir de NaBH₄. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura acoplada à dispersão de energia (MEV-EDS) e área de superfície de Brunauer–Emmett–Teller (BET). Nanopartículas de rutênio (Ru) foram ancoradas na heteroestrutura visando potencializar a liberação de H₂. Como resultado, observou-se que a heteroestrutura foi obtida com sucesso, apresentando uma área superficial de 53,144 m² g⁻¹. O catalisador Ru/Zr-MOF-on-Co-MOF produziu um HGR de 23681 mL min⁻¹ g⁻¹.

Palavras-chave MOF-on-MOF, Evolução de Hidrogênio, Energia Limpa

Introdução

Atualmente, a matriz energética mundial é impulsionada pelo uso de combustíveis fósseis, os quais intensificam os problemas climáticos devido a produção de gases estufa (1). Na busca pela diversificação da matriz energética, o hidrogênio verde tem se destacado como uma fonte promissora devido sua alta densidade energética (2). No entanto, há desafios consideráveis relacionados à sua alta inflamabilidade e dificuldade de transporte (3). Assim, armazenadores químicos sólidos de hidrogênio, como o borohidreto de sódio (NaBH₄) vem sendo empregados. Entretanto a cinética de liberação é lenta e demanda o uso de catalisadores eficientes. O presente trabalho reporta o desenvolvimento de uma estrutura hierárquica como suporte para catalisador para evolução de hidrogênio a partir de hidreto metálico.

Experimental

Síntese da heteroestrutura Zr-MOF@Co-MOF

A síntese é realizada pelo método solvotérmico (4). De maneira breve, dispersou-se 0,200 g de Zr-MOF em um béquer contendo 10 mL de DMF e o sistema foi levado ao banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 0,200 g de Co-MOF e manteve-se agitação constante pelo mesmo período. Ao final, a mistura foi transferida para o reator de Teflon, ao qual foi adicionado 10,0 mL de DMF. Na sequência, a mistura foi inserida em autoclave e colocada em estufa por 24 horas a 200 °C.

Síntese das nanopartículas ancoradas em Zr-MOF@Co-MOF

Inicialmente, 10,0 mg do Zr-MOF-on-Co-MOF foram dispersos em 5 mL de água deionizada, sob em agitação por 10 min. Na sequência, adicionou-se 5 mmol do precursor metálico de rutênio (Ru), mantendo-se a agitação por mais 10 min. Posteriormente, adicionou-se um excesso de NaBH₄ (39 mg) para promover a redução do metal na superfície do MOF-on-MOF. O sistema foi mantido em agitação por mais 10 min. Ao término do processo, a suspensão foi transferida para um tubo Falcon e levado à centrifugação a 4000 rpm por 30 min.

Hidrólise catalítica do NaBH₄

Inicialmente, 2 mL de água deionizada foram adicionados ao catalisador previamente preparado, e a suspensão foi transferida para um tubo Schilenk e mantido sob agitação constante (300 rpm) e temperatura constante (298,15 K). O sistema foi acoplado a um coletor de H₂ por meio de uma mangueira de borracha. Em seguida, 1 mL de uma solução de NaBH₄ (0,5 mol L⁻¹) foi introduzido ao sistema com auxílio de uma seringa. A evolução de H₂ foi monitorada pelo deslocamento do volume de água em uma coluna graduada. A Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR) foi o parâmetro avaliado.

Otimização multivariada e energia de ativação

Para obter a melhor condição dos parâmetros reacionais, um planejamento fatorial completo do tipo 2³ em conjunto com delineamento composto central (DCC) foi empregado. As variáveis avaliadas foram: (i) dosagem de catalisador (5;10 e 20 mmol%), (ii) temperatura (298,15; 308,15 e 318,15 K) e (iii) dosagem de NaOH (0,05; 0,10 e 0,15 mol L⁻¹). A energia de ativação foi calculada por meio da equação de Arrhenius.



Resultados e Discussão

Caracterizações

A micrografia (**Figura 1**) apresenta a morfologia de bastonetes da heteroestrutura, enquanto a área superficial de $53,144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ foi calculada pelo modelo BET e isothermas tipo IV são apresentadas na **Figura 2**.

MEV

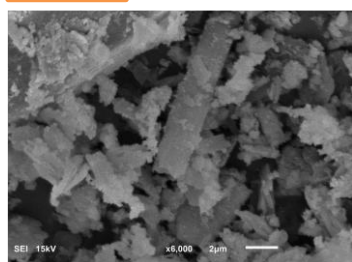


Figura 1. Micrografia da heteroestrutura.

BET

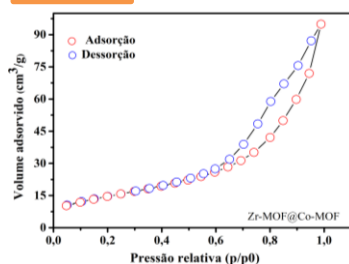


Figura 2. Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 .

Evolução de hidrogênio e otimização multivariada

A otimização multivariada forneceu superfícies de respostas (**Figura 3**) que forneceram as condições ótimas de reação.

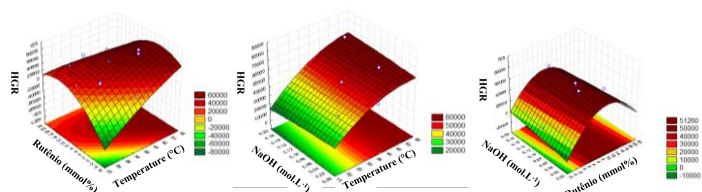


Figura 3. Superfícies de respostas tridimensionais que apresenta os fatores avaliados na evolução de H_2 a partir de NaBH_4 .

A condição ótima encontrada foi na (i) temperatura de 323,15 K, (ii) 10 mmol% de rutênio (Ru), (iii) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e o HGR nas condições otimizadas foi de $23681 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (**Figura 4**).

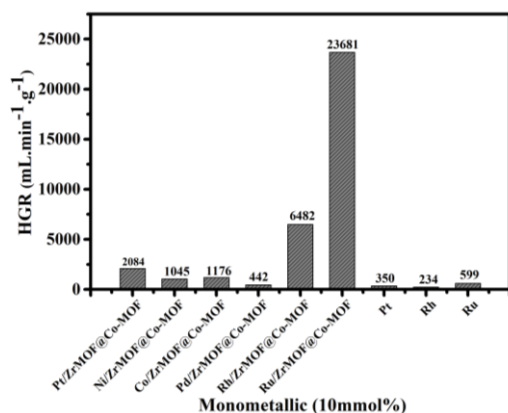


Figura 4. Comparação entre HGRs produzidos por outras nanopartículas ancoradas em Zr-MOF-on-Co-MOF.

Estudo cinético e energia de ativação

Um estudo da influência da temperatura foi realizado e as constantes cinéticas para diferentes temperaturas calculadas e possibilitaram a construção do gráfico de Arrhenius (**Figura 5**) e a energia de ativação (E_a) foi calculada através de sua linearização. A E_a encontrada foi $33,83 \text{ kJ mol}^{-1}$.

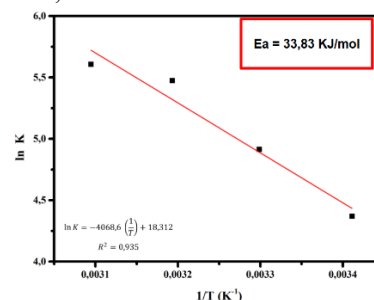


Figura 5. Energia de ativação para a evolução de H_2 .

Estudos de estabilidade mostraram que o catalisador se manteve eficiente na evolução de H_2 por 10 ciclos, resultado satisfatório para o processo.

Conclusões

A síntese da heteroestrutura Zr-MOF@Co-MOF foi bem sucedida e caracterizada com sucesso, apresentando área superficial satisfatória. Ainda, o material NP-Ru/Zr-MOF@Co-MOF apresentou alto potencial para emprego na evolução de H_2 com HGR igual a $23681 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e E_a de $33,83 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG (APQ-01786-22; APQ-05429-23, RED-00144-22), ao CNPq (405828/2022-5), ao LPBioFAM e ao Lanaqua.

Referências

- Khan, M. et al. Carbon dioxide, global boiling, and climate carnage, from generation to assimilation, photocatalytic conversion to renewable fuels, and mechanism. *Science of The Total Environment*. **2025**, 965, 178629.
- Jamil, F. et al. Green hydrogen production through a facile aqueous-phase reforming technique from waste biomass: A comprehensive review. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2024**, 96, 126–146.
- Kadrigama, K. et al. Advancements and challenges in numerical analysis of hydrogen energy storage methods: Techniques, applications, and future direction. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2025**, 125, 67–85.
- Abad, M. O. K., Masrounia, M., & Javid, A. Synthesis of novel MOF-on-MOF composite as a magnetic sorbent to dispersive micro solid phase extraction of benzodiazepine drugs prior to determination with HPLC-UV. *Microchemical Journal*. **2024**, 197, 109797.