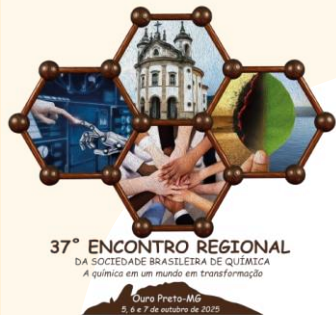




Evolução de hidrogênio a partir do ácido fórmico catalisada por nanopartículas de paládio suportadas em biocarvão de bambu

Júlia Alcantara (IC)^{1*}, Gessica C. Dias (PG)¹, Gil V. G. Chibantão (PG)¹, Angélica C. O. Carneiro (PQ)², Renata P. L. Moreira (PQ)¹, Tiago A. Silva (PQ)¹

julia.alcantara@ufv.br*

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

²Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Brasil.

RESUMO

Embora o $H_{2(g)}$ seja um potencial aliado à transição energética, este é difícil de ser transportado devido a sua propriedade explosiva. Nesse projeto, estudou-se os parâmetros reacionais que viabilizam um rendimento satisfatório na utilização de ácido fórmico (AF) como transportador líquido de hidrogênio combustível. Isso porque, a decomposição espontânea do AF em $H_{2(g)}$ é lenta, o que torna necessária a utilização de um catalisador, no caso, o paládio. Além disso, para evitar a inativação deste, foi estudado o efeito do biocarvão de bambu (BCB), um suporte ecologicamente correto, no processo. Assim, a utilização de AF se mostrou promissora nas seguintes condições: 1,00 mmol de AF, 8,00 mmol% de paládio, 15,00 mg de BCB e temperatura de 60°C, garantindo um rendimento superior a 65% e energia de ativação de 55,4 kJ.mol⁻¹. Além disso, buscou-se validar a importância do BCB nesse processo, uma vez que a reação na sua ausência obteve rendimento de aproximadamente 40%, apenas.

Palavras-chave: catalisador, energia, sustentabilidade, transportador líquido.

Introdução

A ampla utilização de combustíveis fósseis pela humanidade, a poluição atmosférica pela emissão de CO₂ e a preocupação quanto a escassez dessas fontes de energia, tornam o futuro do abastecimento energético do mundo um fator preocupante.

Com isso, a inserção do hidrogênio combustível para o abastecimento energético se torna uma via favorável, uma vez que o gás hidrogênio possui alto poder energético (142 MJ.kg⁻¹) (1), cerca de três vezes maior que o poder energético da gasolina (2). Entretanto, o seu transporte no estado gasoso é uma problemática, uma vez que esse composto é explosivo (3), o que torna essa atividade um risco à sociedade.

Dessa forma, para mitigar esse problema utilizam-se carreadores de hidrogênio, como o ácido fórmico (AF). A produção de H₂ a partir da decomposição de AF é uma alternativa promissora, uma vez que se trata de um composto líquido à temperatura ambiente e também já possui produção consolidada. Isso porque, o AF é utilizado em diversas vias químicas.

Embora espontânea, a reação de produção de H₂ a partir de AF é lenta, o que torna necessária a utilização de um catalisador para aumentar a velocidade reacional. Neste sentido, no presente trabalho, foi utilizado biocarvão de bambu (*Bambusa tuldoidea*) (BCB) como suporte de nanopartículas de paládio (PdNPs) visando o desenvolvimento de um novo catalisador sustentável para a evolução de H₂ a partir de AF.

Experimental

A princípio, é válido ressaltar que a metodologia aqui apresentada é dos dados já otimizados. Isto é, para averiguar os melhores parâmetros, foram realizados múltiplos testes variando as doses de catalisador, suporte, ácido fórmico e temperatura.

Síntese das nanopartículas de paládio decoradas em biocarvão de bambu (BC-PdNPs)

Inicialmente, uma massa de 15 mg de BCB foram adicionadas a 5,00 mL de água destilada em um béquer e mantido sob agitação magnética por 10 minutos. Após isso, 8,00 mmol% de solução de paládio foi adicionada ao meio reacional e permaneceu em agitação por mais 10 minutos. Em seguida, 20,00 mg de borohidreto de sódio (NaBH₄) solubilizado em 1,00 mL de água destilada foi adicionado ao sistema e permaneceu em agitação por mais 10 minutos, para que os íons de paládio fossem reduzidos a paládio metálico. Após essa etapa, todo o volume do béquer passou pelos processos de lavagem, isto é, adição de água ultrapura e centrifugação seguida da remoção do sobrenadante, por duas vezes, para que o excesso de NaBH₄ fosse completamente removido.

Evolução de hidrogênio a partir do ácido fórmico

O sólido resultante da etapa anterior foi transferido para o tubo Schlenk (TS) junto a 2,00 mL de água ultrapura. Esse tubo foi vedado por um septo de borracha e também conectado a uma bureta modificada, a qual teve o seu volume preenchido com água. Além disso, esse TS foi colocado em banho maria na temperatura de 60°C



que foi rigorosamente mantida ao longo do processo. Por fim, por meio de uma seringa, 3,00 mmol de formiato de sódio (FS) diluído em 1,00 mL AF (1M) foi injetado no TS por meio de uma pequena perfuração no septo, dando início, assim, à evolução de hidrogênio.

À medida que o ácido fórmico se decompõe em CO_2 e H_2 o volume de água da bureta diminui. Por meio da utilização de um celular, devidamente posicionado de modo a visualizar o volume da bureta ao longo do tempo reacional, foi possível verificar o quanto de H_2 foi produzido a cada intervalo de tempo, viabilizando um tratamento de dados mais seguro e eficaz.

Resultados e Discussão

A fim de avaliar as melhores condições para se produzir hidrogênio a partir do ácido fórmico foram estudadas diferentes doses de catalisador, suporte, ácido fórmico e temperatura.

Dessa forma, por meio de testes variando esses parâmetros foi possível verificar que as melhores condições de produção de hidrogênio a partir do AF se deu com 15,00 mg de BCB, 8,00 mmol% de solução de paládio, 20,00 mg de NaBH_4 , 1,00 mmol de AF e 3,00 mmol de FS. Nessas condições foi possível alcançar um rendimento superior a 65%.

Além disso, por meio da avaliação em relação ao suporte e ao catalisador, foi possível comprovar que estes são fatores fundamentais para que ocorra, sendo que nas condições de 15,00 mg de BCB e 8,00 mmol% de solução paládio a reação apresentou melhor desempenho (~66%). Além disso, foi possível verificar a importância do suporte e do catalisador para a reação, uma vez que sem este o rendimento foi inferior a 3% e na ausência daquele o rendimento foi próximo a 40%, o que é possível visualizar na **Figura 1**.

O material com melhor desempenho (rendimento ~66%) foi caracterizado por meio de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). No DRX (**Figura 2**), a presença de picos bem definidos na curva BC-PdNPS (biocarvão decorado com nanopartículas de paládio) comparada ao perfil observado na curva BC (biocarvão sem a deposição de paládio), foi possível comprovar que o metal foi de fato incorporado à superfície de BC. Já no MET (**Figura 3**), foi possível visualizar a deposição de nanopartículas esféricas de paládio na superfície do BC, reafirmando o que já tinha sido apresentado no DRX.

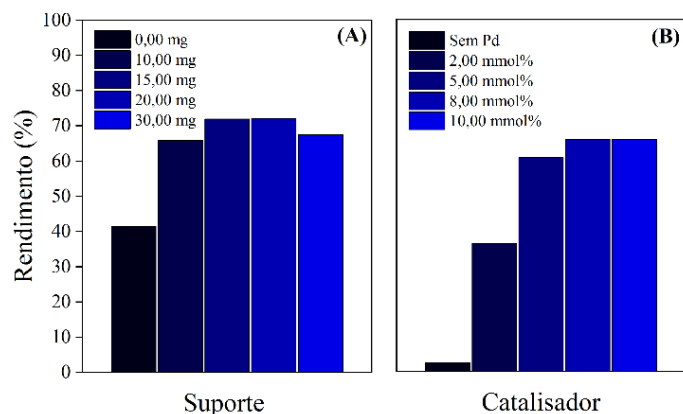


Figura 1. Gráficos de rendimento avaliando as doses de suporte (A) e as doses de catalisador (B).

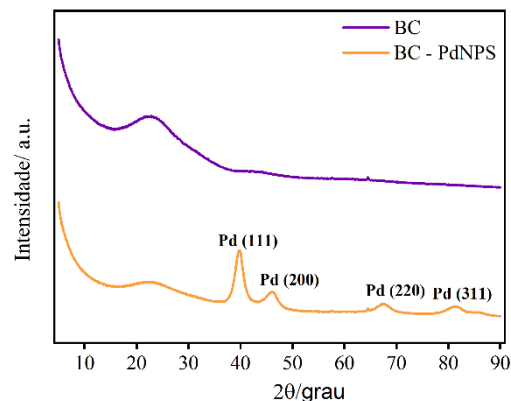


Figura 2. Difração de Raios X (DRX) para as amostras de BCB.

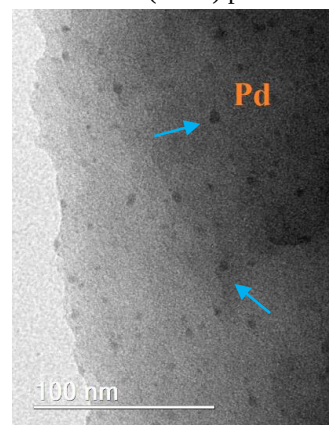


Figura 3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) do biocarvão de bambu decorado com paládio.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos conclui-se que é possível produzir hidrogênio a partir do ácido fórmico com rendimento superior a 65%. Além disso, foi possível verificar que o suporte é um parâmetro fundamental para a reação e, por meio das caracterizações por DRX e MET, foi possível comprovar que a metodologia utilizada para suportar as nanopartículas de paládio na superfície do biocarvão foi eficiente.

Agradecimentos

CNPq (405828/2022-5) e FAPEMIG (RED 00144-22).

Referências

1. S. Louis; Z. Andreas, *Nature*, **2021**, 412, 353-358.
2. B. Randall; Y. Zhibin; B. David; F. John; H. Joshua, *Fuel*, **2022**, 311.
3. I. Yusuke; H. Shin-ichi; S. Bunpei; Y. Haru; T. Yoshitasu; S. Fumitake, *Med Gas Res*, **2023**, 13, 43-48.