



Síntese de Tungstato de Manganês por Rotas Hidrotérmica e Assistida por Microondas para Aplicação como Nanocatalisador na Geração de Hidrogênio a partir de NH_3BH_3 e HCOOH

Jorge L. dos Santos*(PG)¹, Noemí C. S. de Souza (PG)¹, Marcela O. B. Cortez (PG)¹, Lavínia N. Louzada (PG)¹, Kleryton L. A. de Oliveira (PG)¹, Gessica do C. Dias (PG)¹, Renata P. L. Moreira (PQ)¹.

*jorge.l.santos@ufv.br¹

¹Universidade Federal de Viçosa (UFV)

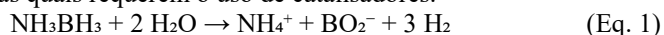
RESUMO

Neste trabalho, o MnWO_4 foi empregado como suporte para nanopartículas (NPs) metálicas, sendo sintetizado por duas metodologias distintas: hidrotérmica (HT) e assistida por microondas (MW). As NPs foram obtidas por redução química: Ru NPs foram utilizadas na desidrogenação do borano de amônio (BA) e Pd NPs na desidrogenação do ácido fórmico (AF). As análises por FTIR e DRX confirmaram a formação da fase wolframita monoclinica em ambos os materiais. Nos ensaios catalíticos, o catalisador Ru NPs/ MnWO_4 -MW apresentou uma taxa de geração de hidrogênio (HGR) de $29.784 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ na desidrogenação do BA, superando os $27.298 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ obtidos com o Ru NPs/ MnWO_4 -HT. Para a desidrogenação de AF, Pd NPs/ MnWO_4 -MW alcançou uma frequência de giro (TOF) de 102 h^{-1} , em comparação a 66 h^{-1} do Pd NPs/ MnWO_4 -HT, evidenciando a superioridade catalítica dos suportes preparados via microondas.

Palavras-chave: catálise heterogênea, armazenamento de hidrogênio, nanomateriais.

Introdução

A substituição da matriz energética baseada em combustíveis fósseis é uma demanda ambiental urgente, e o H_2 desponta como uma fonte de energia promissora. No entanto, devido às suas propriedades físico-químicas, seu armazenamento e transporte ainda representam grandes desafios. Nesse contexto, compostos químicos capazes de armazenar hidrogênio e liberá-lo de forma controlada, como o borano de amônio (BA) e o ácido fórmico (AF), têm se mostrado alternativas atrativas. As reações de desidrogenação são descritas pelas Eqs. 1 e 2, as quais requerem o uso de catalisadores.



Catalisadores heterogêneos baseados em nanopartículas metálicas (NPs) demonstram eficiência na produção de hidrogênio (H_2) a partir desses armazenadores. Contudo, a elevada energia superficial característica desses sistemas pode induzir agregação das NPs, comprometendo sua estabilidade, reciclabilidade e desempenho catalítico sob condições operacionais adversas.¹ A combinação dessas NPs com materiais suporte, como MnWO_4 , melhora a eficiência catalítica, reduz a aglomeração de sítios ativos, aumenta a área superficial e favorece a dispersão da fase ativa, tornando-os alternativas viáveis para aplicação generalizada.² Diversas metodologias têm sido empregadas para a síntese de MnWO_4 , destacando-se a abordagem hidrotérmica simplificada, sem emprego de surfactantes,³ e a síntese assistida por microondas.⁴ Neste contexto, o presente trabalho propõe a síntese de cerâmicas de MnWO_4 por duas rotas sintéticas diferentes, com subsequente avaliação de seu potencial catalítico para liberação de H_2 através de reações de hidrólise, utilizando como substratos AF e BA.

Experimental

Síntese do MnWO_4

Método hidrotérmico (HT): precursores estequiométricos de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e MnCl_2 foram dissolvidos em água tipo 1 e homogeneizados sob agitação. A solução resultante foi transferida para uma autoclave e submetida a tratamento térmico a 150°C por 3 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o produto obtido foi lavado com água tipo 1 e seco a 70°C .

Método assistido por microondas (MW): precursores estequiométricos de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em água tipo 1 e homogeneizados sob agitação vigorosa. A reação foi conduzida a $150 \pm 1^\circ\text{C}$ por 20 minutos, promovendo a formação do MnWO_4 . Em seguida, o produto foi lavado com água tipo 1 e seco a 70°C .

Síntese dos nanocatalisadores

Para a síntese dos nanocatalisadores NPs/ MnWO_4 -HT e NPs/ MnWO_4 -MW, 20 mg do suporte foram dispersos em 5 mL de água tipo 1 sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados 6 mmol% de paládio, em relação à quantidade de ácido fórmico (AF), e 6 mmol% de rutênio, em relação ao borano de amônio (BA). Para a redução dos íons metálicos na superfície do MnWO_4 , cada sistema recebeu 1,00 mL de solução de NaBH_4 ($0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Após a redução, os materiais foram centrifugados a 4000 rpm, lavados com água tipo 1 e submetidos a três ciclos adicionais de centrifugação e lavagem sob as mesmas condições.



Evolução de hidrogênio a partir do NH_3BH_3 e HCOOH

Os nanocatalisadores foram dispersos em 2,00 mL de água tipo 1 e transferidos para o sistema reacional, composto por um tubo de Schlenk acoplado a uma bureta preenchida com água, utilizada para quantificação do H_2 por meio do deslocamento de líquido. Nos ensaios com Ru NPs/ MnWO_4 -HT ou Ru NPs/ MnWO_4 -MW, conduzidos a 298,15 K (25 °C), foi adicionada 1,00 mL de solução de borano de amônio (BA) a 0,58 mol·L⁻¹. Já nos experimentos com Pd NPs/ MnWO_4 -HT ou Pd NPs/ MnWO_4 -MW, realizados a 333,15 K (60 °C), empregou-se 1,00 mL de solução de ácido fórmico (AF) a 1,00 mol·L⁻¹ contendo formiato de sódio (FS) na razão molar FS/AF de 3:1, previamente preparada pela dissolução do FS na solução de AF.

Resultados e Discussão

Os materiais MnWO_4 -HT e MnWO_4 -MW foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de raios X (DRX). A análise por FTIR, apresentada na Figura 1(a), apresentou uma banda de absorção característica do MnWO_4 em 808 cm⁻¹, atribuída às vibrações simétricas dos grupos Mn–W–O. Bandas adicionais em 670 e 574 cm⁻¹ foram associadas às vibrações de alongamento assimétrico da ligação W–O.⁵ A técnica DRX, Figura 1(b), confirmou a síntese bem-sucedida dos materiais, com padrões indexados à estrutura monoclinica do tipo wolframita (JCPDS No. 01-080-0152). A presença do MnWO_4 foi confirmada por meio de picos característicos nos difratogramas de DRX, localizados nos ângulos 2θ de 15,3° (plano 010), 23,5° (011), 29,8° (–111), 40,8° (102), 52,9° (221), entre outros planos cristalográficos, compatíveis com a fase monoclinica tipo wolframita. Resultados semelhantes foram reportados por Kumar *et al.*,⁶ que sintetizaram MnWO_4 via método hidrotérmico (180 °C, 12 h) utilizando $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como precursores.

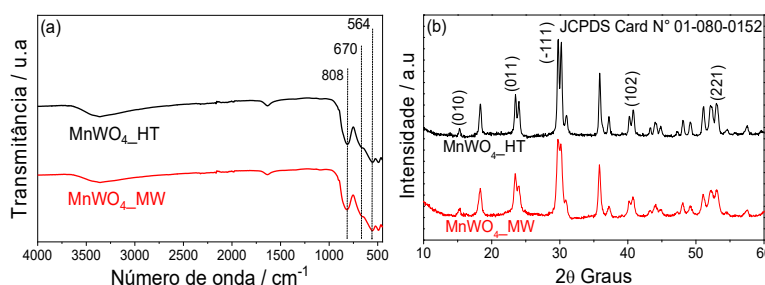


Figura 1. (a) FTIR e (b) DRX do MnWO_4 -HT e MnWO_4 -MW.

Os ensaios de evolução de hidrogênio foram conduzidos utilizando NPs Ru para a desidrogenação do BA e NPs Pd para a desidrogenação do AF, ambas suportadas em MnWO_4 sintetizados pelos métodos HT e MW. Os resultados são mostrados na Figura 2. Na evolução do BA, o Ru NPs/ MnWO_4 -MW exibiu uma taxa de geração de hidrogênio (HGR) de 29784 mL·min⁻¹·g⁻¹, enquanto o Ru NPs/ MnWO_4 -HT apresentou HGR de 27298 mL·min⁻¹·g⁻¹. Na evolução do AF, o Pd NPs/ MnWO_4 -MW exibiu uma frequência de rotatividade (TOF) de 102 h⁻¹, e o Pd NPs/ MnWO_4 -HT apresentou TOF de 66 h⁻¹.

Como mostrado na Figura 2 (a-b), em todos os ensaios a cinética e o volume produzido foram superiores quando o nanocatalisador empregado foi suportado no material MnWO_4 -MW.

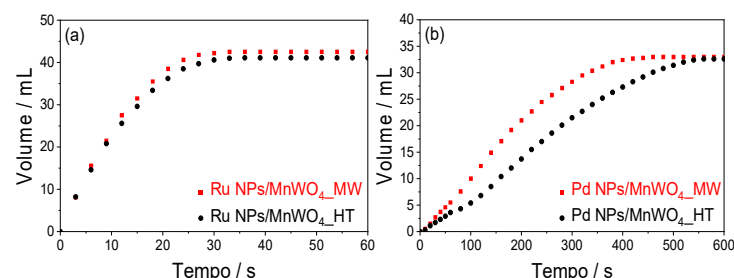


Figura 2. Evolução de H_2 . Condições: (a) 1,00 mL de solução de NH_3BH_3 a 0,58 mol L⁻¹ a 298,15 K. (b) 1,00 mL de solução de HCOOH a 1,00 mol L⁻¹ contendo FS em razão molar FS/AF de 3:1 a 333,15 K.

Conclusões

Os materiais MnWO_4 -HT e MnWO_4 -MW foram sintetizados e caracterizados com sucesso por FTIR e DRX. Quando empregados como suportes catalíticos, ambos demonstraram eficiência na geração de H_2 a partir de NH_3BH_3 e HCOOH , com destaque para o MnWO_4 -MW. Esses resultados indicam que a síntese por micro-ondas gera materiais com propriedades catalíticas superiores, evidenciando seu potencial para aplicações na produção limpa de hidrogênio.

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

- Sun, Q.; Wang, N.; Xu, Q.; Yu, J. Nanopore-Supported Metal Nanocatalysts for Efficient Hydrogen Generation from Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage Materials. *Advanced Materials* **2020**.
- Kiren, B.; Ayas, N. Nickel modified dolomite in the hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis; *Int J Hydrogen Energy* **2022**, 47, 19702.
- Wang, Y.; Yang, L.; Wang, Y.; Wang, X.; Han, G. Morphology-controlled synthesis and characterization of MnWO_4 nanocrystals via a facile, additive-free hydrothermal process. *J Alloys Compd* **2016**, 654, 246–250.
- Naik, K. K.; Gangan, A. S.; Pathak, A.; Chakraborty, B.; Nayak, S. K.; Rout, C. S.; Facile Hydrothermal Synthesis of MnWO_4 Nanorods for Non-Enzymatic Glucose Sensing and Supercapacitor Properties with Insights from Density Functional Theory Simulations. *ChemistrySelect* **2017**, 2, 5707.
- Pirhashemi, M.; Habibi-Yangjeh, A. Fabrication of novel ZnO/ MnWO_4 nanocomposites with p-n heterojunction: Visible-light-induced photocatalysts with substantially improved activity and durability. *J Mater Sci Technol* **2018**, 34, 1891.
- Kumar, K. S.; Vaishnavi, K.; Venkataswamy, P.; Ravi, G.; Ramaswamy, K.; Vithal, M. Photocatalytic degradation of methylene blue over N-doped MnWO_4 under visible light irradiation; *Journal of the Indian Chemical Society* **2021**, 98.