

A influência da dimensionalidade do hidróxido duplo lamelar no suporte de Ru para reação de hidrogenação do *N*-etilcarbazol

Gabriel Francisco Souza da Silva,^{1*} Juliana Cristina Alves de Paiva,¹ Luiz Phelipe de Souza Tomaso,¹ Jaqueline Dias Senra,² Sebastien Noël,³ Eric Monflier,³ Anne Ponchel,³ Luiz Fernando Brum Malta¹

gabriel.2409francisco.ss@gmail.com

¹Laboratório de Química Supramolecular e de Sólidos, Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil; ²Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, UERJ, Rio de Janeiro, Brasil; ³Université d'Artois, Lens, França.

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Neste estudo foram desenvolvidos nanocompósitos à base de hidróxido duplo lamelar (HDL), voltados à sorção de Ru. A matriz HDL foi sintetizada utilizando Ni/Al em sua composição e foi realizada esfoliação da estrutura lamelar do HDL por meio do processo com formamida. Isso se deu para verificar a influência da sua dimensionalidade na adsorção de rutênio na sua forma nanoparticulada (Ru NPs) e na atividade catalítica deste metal na reação de hidrogenação do *N*-etilcarbazol (NEC). Três (03) compósitos contendo Ru metálico ou catiônico foram obtidos utilizando o HDL NiAl e o NiAl esfoliado, variando as condições de impregnação do Ru. Esses compósitos foram caracterizados por difração de Raios X, onde observou-se para o HDL NiAl o padrão típico da fase hidrotalcita; já para o HDL esfoliado, observaram-se picos pouco intensos relativos a fase Al(OH)₃ cristalina. Na reação de hidrogenação do NEC, com o NiAl foi obtido 54,5 % de armazenamento de H₂, da mesma ordem de grandeza ao catalisador comercial (Ru/Al₂O₃), com 85,0 %. Os NiAl esfoliados tiveram atividade catalítica residual, possivelmente devido ao tamanho de cristalito extremamente pequeno, gerando aglomerados com área específica pouco ativa.

Palavras-chave: Hidróxido duplo lamelar, Hidrogênio, Carreadores de hidrogênio, *N*-etilcarbazol, Rutênio.

ABSTRACT – In this study, nanocomposites based on layered double hydroxides (LDH) were developed for Ru sorption. The LDH matrix was synthesized using Ni/Al, and the LDH lamellar structure was exfoliated using formamide. This was performed to verify the influence of its dimensionality on the adsorption of ruthenium in its nanoparticle form (Ru NPs) and on the catalytic activity of this metal in the *N*-ethylcarbazole (NEC) hydrogenation reaction. Three (03) composites containing metallic or cationic Ru were obtained using NiAl LDH and exfoliated NiAl by varying Ru impregnation conditions. These composites were characterized by X-ray diffraction, where the typical pattern of the hydrotalcite phase was observed for the NiAl LDH; on the other hand, for the exfoliated LDH, low intensity peaks related to the crystalline Al(OH)₃ phase were observed. In the hydrogenation reaction of NEC, 54.5% H₂ storage was obtained with NiAl, of the same order of magnitude as the commercial catalyst (Ru/Al₂O₃), with 85.0%. The exfoliated NiAl exhibited residual catalytic activity, possibly due to its extremely small crystallite size, generating clusters with a low specific active area.

Keywords: Layered double hydroxide, Hydrogen, Hydrogen carriers, *N*-ethylcarbazole, Ruthenium.

Introdução

A transição de uma economia baseada em combustíveis fósseis para outra, “carbono zero”, se faz necessária visto as projeções alarmantes de mudanças climáticas. Por sua vez, tais mudanças são consequência do aquecimento global antropomórfico ligado às emissões de CO₂ (1). O uso de hidrogênio como combustível/ fonte de energia revela essa transição para uma economia “verde” a base de hidrogênio e “neutra” em carbono, uma vez que o hidrogênio é considerado o combustível químico mais limpo e pode ser utilizado no transporte sem a emissão de gases de efeito estufa (2, 3).

Um dos desafios com relação a utilização do hidrogênio é o seu armazenamento. As tecnologias tradicionais de armazenamento de hidrogênio incluem: armazenamento por compressão de alta pressão (4, 5), liquefação criogênica (6), armazenamento em ligas metálicas (7), armazenamento em hidretos de coordenação (8), armazenamento em materiais de carbono (9) e armazenamento em materiais porosos (10). Essas tecnologias oferecem vantagens, como armazenamento rápido de hidrogênio, baixo custo e alta densidade de energia. No entanto, enfrentam problemas, como requisitos elevados para materiais de contenção,

transporte difícil, vida útil curta e baixo desempenho de armazenamento de hidrogênio.

Um das propostas é o uso de Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio (LOHCs), entre os quais o destaque é para o N-etilcarbazol (NEC) (11). Comparados às tecnologias tradicionais, os LOHCs apresentam alta densidade de armazenamento de hidrogênio em massa/volume, baixo custo, alta eficiência e segurança no armazenamento de hidrogênio, e têm potencial para se tornar uma fonte de hidrogênio para veículos (12). Os LOHCs são semelhantes à gasolina e podem ser armazenados e transportados usando a infraestrutura existente de distribuição de gasolina para o transporte de hidrogênio em longas distâncias (13). Esse tipo de estrutura permite o estoque de 5,79% m/m de H₂ ao ser hidrogenado à 12H-N-etilcarbazol (12H-NEC) (14). Além disso, a barreira termodinâmica para a desidrogenação do 12H-NEC, e assim obter hidrogênio, é de apenas 50,6 KJ/mol (15). Portanto, a hidrogenação do NEC é um processo de grande interesse científico-industrial atualmente.

Pesquisas demonstraram que diferentes metais, como Ru, Pt, Pd, Ni e Rh, possuem desempenhos variados de hidrogenação catalítica do NEC, com o Ru apresentando a maior atividade de hidrogenação (16). Além disso, condições de reação, como velocidade de agitação, quantidade de catalisador e pressão de hidrogênio, influenciam a reação de hidrogenação do NEC (17). Por meio da análise desses trabalhos numa pesquisa bibliográfica na base do Scopus onde foram encontrados 31 artigos dos últimos 7 anos, foi possível inferir as condições mais utilizadas para cada parâmetro: temperatura de 120 °C, tempo de 1,33 h, Pressão de H₂ de 6 MPa, 0,3 mol % de Ru, 0,5 g de NEC e cicloexano como solvente.

Nosso laboratório vem estudando vários tipos de hidróxidos duplos lamelares (HDL) como catalisadores/suportes de catalisadores para diversas reações, entre elas as reações de hidrogenação. Adicionalmente, rutênio é um metal bastante utilizado em reações de hidrogenação, principalmente na forma elementar e nanoparticulada (RuNPs). Portanto, a junção de RuNPs com HDL permitiria a obtenção de um catalisador eficiente para a hidrogenação do N-etilcarbazol.

Um aspecto fascinante de certos materiais bidimensionais (2D) é sua capacidade de esfoliar em nanofolhas de camada única (ou múltipla) Nesse sentido, os HDLs podem ser esfoliados, fornecendo nanofolhas bidimensionais únicas com espessura < 1 nm, que podem servir como blocos de construção para nanocompósitos funcionais (18). A utilização de tais materiais esfoliados como suporte de Ru também poderia ser testado como catalisador para a reação de hidrogenação.

Experimental

Métodos físicos

Análises de difração de raios X dos catalisadores em pó foram realizadas com um Bruker D8 ADVANCE (Bruker®, Alemanha), utilizando radiação Cu-K α (λ = 1,5406 Å). Os padrões de DRX dos catalisadores foram registrados em uma faixa de 2 θ de 5° a 80°.

Experimentos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizados utilizando um espectrômetro SPECS Phoibos 150 em uma câmara de análise de superfícies sob vácuo ultracondicionado (aproximadamente 10⁻⁸ Pa). As medições foram adquiridas com uma fonte de raios X Al K α não monocromática (1486,7 eV). O pico de C1s a 284,8 eV foi utilizado como padrão interno para compensar os efeitos relacionados ao deslocamento de carga. Os espectros foram deconvoluídos no software CasaXPS, utilizando uma função pseudo-Voigt com composição Gaussiana-Lorentziana, 40% Lorentziana e um fundo do tipo Shirley (19).

Síntese do HDL NiAl

O HDL NiAl (com razão molar Ni/Al de 3:1), foi preparado dissolvendo 21 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O e 10 g de Al(NO₃)₃·9H₂O em 200 mL de água deionizada onde a solução resultante (A) foi adicionada a um funil de adição. Em seguida, 9,5 g de Na₂CO₃ foram dissolvidos em 300 mL de água deionizada e a solução resultante (B) foi adicionada a um béquer. Então a solução A foi gotejada a solução B por 10 min. O pH da mistura foi ajustado a 10 utilizando uma solução 2 M de NaOH. Ao completar a adição a suspensão resultante foi agitada a 60 °C por 24 h. O precipitado foi então filtrado, lavado com água deionizada quente e seco por 64 h a 60 °C.

Esfoliação do HDL NiAl

Em um típico procedimento 1,5 g de HDL foram misturados a 150 mL de formamida em um balão de 500 mL fechado e deixado em agitação magnética a temperatura ambiente “overnight”. Após este tempo o sistema foi aberto e deixado evaporar o solvente a 140 °C. O pó formado foi então macerado e reservado. O material assim gerado foi denominado NiAl esf

A variação do procedimento foi a substituição apenas da agitação magnética a temperatura ambiente “overnight” pela irradiação por ultrassom, que foi realizada por 4 horas.

O restante do procedimento foi idêntico ao relatado pelo procedimento típico. O material assim gerado foi denominado NiAl esf US.

Impregnação de Ru em HDL Ni/Al

Em um balão de 50 mL com 20 mL de água deionizada, 200 mg de HDL NiAl foram dispersos com posterior adição sequencial de 22 mg de RuCl_3 e 20 mg de borohidreto de sódio. O sistema foi fechado e deixado em agitação magnética a temperatura ambiente por 72 h. Após este tempo, o sistema foi aberto e deixado evaporar a secura a 60 °C. De acordo com a massa final de 219 mg, calculou-se 5% m/m de Ru no catalisador. O material assim gerado foi denominado NiAl + Ru red.

Impregnação úmida de Ru em HDL NiAl esfoliado

Em um balão de 250 mL com 110 mL de formamida, 1,1 g de HDL NiAl esf foram dispersos com posterior adição sequencial de 100 mg de RuCl_3 e 96 mg de borohidreto de sódio. O sistema foi fechado e deixado em agitação magnética a temperatura ambiente por 72 h. Após este tempo, o sistema foi aberto e deixado evaporar a secura a 140°C. De acordo com a massa final de 974 mg, calculou-se 5,1% m/m de Ru no catalisador. O material assim gerado foi denominado HDL NiAl esf + Ru red IU

Impregnação a seco de Ru em HDL NiAl esfoliado

Em um balão de 50 mL com 20 mL de água deionizada, foi realizada adição sequencial de 22 mg de RuCl_3 e 20 mg de borohidreto de sódio. Após o escurecimento da mistura, o solvente foi evaporado a 60 °C até a secura. Posteriormente todo o sólido assim obtido foi redisperso em acetona e gotejado progressivamente sobre o material NiAl esf e macerado. Ao final da adição o catalisador foi seco em estufa a 60 °C. O catalisador tem nominalmente 5% m/m de Ru. O material assim gerado foi denominado HDL NiAl esf + Ru red IS

Testes catalíticos

O desempenho catalítico dos materiais sintetizados foi investigado por meio da reação de hidrogenação da N-etilcarbazol (NEC). Resumidamente, uma certa quantidade de NEC (1,28 mmol) em ciclohexano (10 mL), sob atmosfera de H_2 (6,5 MPa), foi submetida à reação na presença de uma quantidade

definida de catalisador ($m_{\text{Ru}}/m_{\text{NEC}} = 0,5\%$) em uma autoclave, sob agitação e aquecimento (80 °C). A reação foi monitorada por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS).

O desempenho catalítico foi determinado pela capacidade e a porcentagem de armazenamento de hidrogênio na hidrogenação do NEC, seguindo as seguintes fórmulas (14):

$$\text{Capacidade de hidrogênio (peso \%)} = \frac{4}{M_{4\text{H-NEC}}} * \text{Rendimento}_{4\text{H-NEC}} + \frac{8}{M_{8\text{H-NEC}}} * \text{Rendimento}_{8\text{H-NEC}} + \frac{12}{M_{12\text{H-NEC}}} * \text{Rendimento}_{12\text{H-NEC}}$$

NEC, onde M é a massa molar de cada produto.

$$\text{Porcentagem de armazenamento de } \text{H}_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Capacidade de hidrogênio (peso \%)}}{5,79 \text{ (peso \%)}} * 100\%.$$

Resultados e Discussão

O perfil de difração de Raios-X (DRX) do hidróxido duplo lamelar de NiAl sintetizado (Ni/Al, Figura 1) mostra o padrão típico da fase hidrotalcita, sem a presença de fases secundárias. O material NiAl esf (HDL esfoliado), Figura 1, não apresentou as reflexões relativas a fase HDL, mas mostrou picos pouco intensos relativos a fase $\text{Al}(\text{OH})_3$ cristalina (CRYSTMET ID 510625). O material NiAl esf US (HDL esfoliado via ultrassom, Figura 1) apresentou um perfil de DRX com picos intensos relativos a fase rica em Ni, além dos picos pouco intensos relativos a fase $\text{Al}(\text{OH})_3$. Desta forma pode-se verificar que a esfoliação da fase HDL simplesmente por agitação magnética a temperatura ambiente foi efetiva, pois era esperado o desaparecimento das reflexões da fase HDL, o que de fato ocorreu. O uso do ultrassom levaria a um aumento de custo do processo de obtenção do catalisador além de levar a formação de uma fase cristalina rica em Ni. Desta forma para a realização da impregnação de rutênio utilizaram-se os materiais HDL NiAl e NiAl esf, com posterior aplicação catalítica.

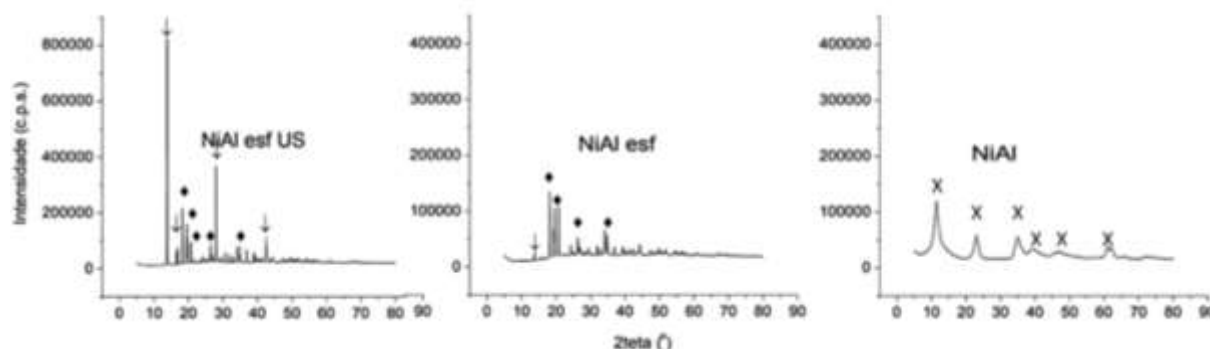


Figura 1. Difrátogramas de Raio-X do HDL NiAl: NiAl, HDL NiAl esfoliado por ultrassom (NiAl esf US) e HDL NiAl esfoliado (NiAl esf). Fases: (x) HDL NiAl; (♦) Al(OH)₃; (↓) Fase de Ni.

A Figura 2 apresenta o espectro de XPS da borda C1s do material esfoliado (NiAl esf). Em destaque estão os picos referente ao nível 3d do Ru na região de 280 eV e seus respectivos dubletos de acoplamento spin-orbita em aproximadamente 285 eV. O pico em 281.1 eV é referente ao Ru com estado de oxidação +4, tipicamente encontrado sob a espécie RuO₂ (20); o pico em 281.8 eV é referente as espécies de RuCl₃ (21).

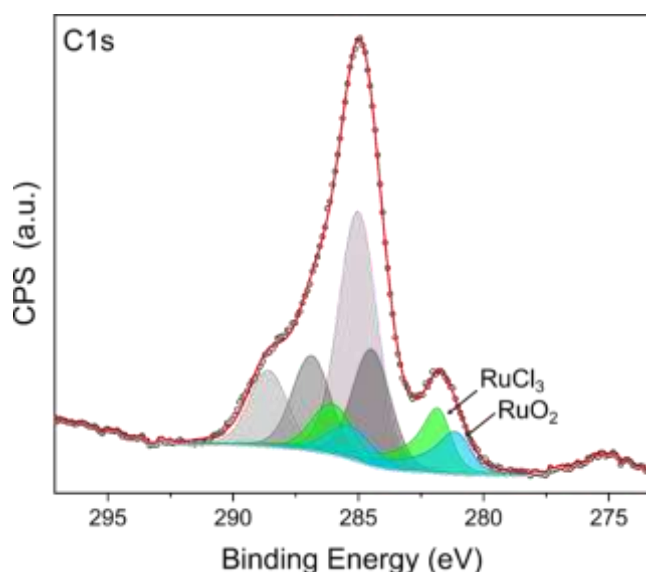


Figura 2. Espectro de XPS da borda C1s do material esfoliado NiAl esfoliado com impregnação úmida de Ru (NiAl esf + Ru red IU).

A Tabela 1 apresenta os dados comparativos de desempenho catalítico e capacidade de armazenamento de hidrogênio para cinco amostras: catalisador comercial (Ru/Al₂O₃), HDL NiAl com rutênio adsorvido diretamente e posteriormente reduzido (NiAl + Ru red), HDL de NiAl exfoliado com Ru red com impregnação úmida (NiAl esf + Ru red IU) e a seco (NiAl esf + Ru red IS) e HDL de NiAl sem Ru NPs. Os resultados

obtidos para os três catalisadores sintetizados revelam diferenças marcantes em termos de rendimento e capacidade de armazenamento do H₂, atribuídas principalmente à forma de incorporação e redução do rutênio.

O compósito HDL NiAl + Ru red (Entrada 2, Tabela 1), no qual o Ru foi adsorvido diretamente sobre o HDL e reduzido por NaBH₄, apresentou resultados consideráveis de hidrogenação do NEC (Entrada 1, Tabela 1), alcançando 17,8% de seletividade ao produto hidrogenado 12H, 3,15% de capacidade de armazenamento de H₂, com 54,5% de eficiência de armazenamento, enquanto que com o catalisador comercial Ru/Al₂O₃ foi obtido 85,0% de armazenamento de H₂. Neste caso o resultado de armazenamento de H₂ diferentes entre os catalisadores testados pode ter se devido a diferenças de área específica. Ambos catalisadores apresentaram o mesmo conteúdo de Ru (5% m/m) e o catalisador a base de HDL foi deixado por 72h em contato com a mistura sobrenadante com Ru após a redução o que teria garantido a completa redução deste metal.

Por outro lado, os compostos HDL NiAl esf + Ru red IU, NiAl esf + Ru red IS e NiAl sem Ru NPs (Entrada 3, 4 e 5), no qual para os dois primeiros o Ru foi previamente reduzido e adsorvido por impregnação a seco sobre o HDL, apresentaram baixo desempenho catalítico na hidrogenação do NEC, com 0,0% e 0,13% de armazenamento de hidrogênio, respectivamente. No catalisador NiAl esf + Ru red IU houve ausência de Ru (Figura 2), provavelmente pela incorporação deste metal na estrutura do material esfoliado em sítios substituindo o Al³⁺; mas o resultado catalítico ruim também pode ser devido a ocorrência de uma área específica muito baixa. Esta hipótese poderia ser confirmada ou refutada pelo teste do material NiAl esf + Ru red IS: a impregnação a seco do Ru previamente reduzido garantiu que houvesse a presença de sítios de Ru(0), possibilitando a princípio a realização da catálise da reação de hidrogenação. Entretanto a ausência de reatividade em ambos materiais

(entradas 3 e 4, Tabela 1) demonstrou um problema com a área específica, o que foi confirmado por medidas de análise textural, mais especificamente por isoterma BET, que forneceu área nula para o material NiAl esf + Ru red IU. Provavelmente a esfoliação levou a um tamanho de cristalito extremamente pequeno, permitindo a ocorrência de grandes aglomerados, com superfície pouco ativa cataliticamente. Por outro lado, a reação de hidrogenação utilizando NiAl sem Ru NPs (entrada 5, Tabela 1) não

apresentou nenhum dos produtos hidrogenados do NEC, o que denota que provavelmente haja uma simbiose entre os elementos Ni e Ru no catalisador possibilitando a catálise.

Tabela 2. Resultados comparativos de hidrogenação do NEC com catalisadores de rutênio comercial e sintetizados.

Entrada	Catalisador	rendimento (%)			Capacidade de H ₂ (%m/m)	% de armazenamento de H ₂
		4H	8H	12H		
1	Ru/Al ₂ O ₃	0,0	47,1	52,9	4,92	85,0
2	NiAl + Ru red	25,4	39,4	17,8	3,15	54,5
3	NiAl esf + Ru red IU	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0
4	NiAl esf + Ru red IS	0,08	0,14	0,0	0,01	0,13
5	NiAl	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00

Conclusões

O Ni/Al e o Ni/Al esfoliado foram sintetizados e modificados utilizando diferentes estratégias de incorporação de rutênio nas matrizes de HDL. Por meio dos resultados de difração de Raios X desses HDLs, foi possível comprovar a formação do material NiAl e NiAl esfoliado. Além disso, os desempenhos dos catalisadores na reação de hidrogenação foram testados sob as mesmas condições (6,5 Mpa, 80°C e 4 h em meio de cicloexano), onde com o NiAl + Ru red foi obtido 54,5% de hidrogenação, enfatizando a presença de Ru NPs cataliticamente ativas e disponíveis, fornecendo um resultado catalítico da mesma ordem de grandeza daquele do catalisador comercial Ru/Al₂O₃ (85,0 %). Já com o material esfoliado, não ocorreu hidrogenação do NEC; entretanto, caracterizações dos materiais esfoliados estão sendo realizadas, para elucidar mais as modificações que ocorreram na estrutura do NiAl após a sua esfoliação e que levaram a rendimentos baixos em comparação ao nanocompósito não esfoliado.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, FAPERJ e CAPES pelo financiamento.

Referências

1. Coccia, M. Sustainable Futures **2023**, 5, 100114.
2. T. He, P. Pachfule, H. Wu, Q. Xu, P. Chen, Nat. Rev. Mater. **2016**, 1, 1.
3. Q. L. Zhu, Q. Xu, Energy Environ. Sci. **2015**, 8, 478.
4. A. Züttel, Mater. Today **2003**, 6, 24.
5. J. Zheng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, J. Yang, Int. J. Hydrogen Energ. **2012**, 37, 1048.
6. F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, J. Maddy, Int. J. Hydrogen Energ. **2016**, 41, 14535.
7. H. Wang, X. Zhou, M. Ouyang, Int. J. Hydrogen Energ. **2016**, 41, 18062.
8. R. Lan, J. T. Irvine, S. Tao, Int. J. Hydrogen Energ. **2012**, 37, 1482.
9. J. Y. Hwang, S. H. Lee, K. S. Sim, J. W. Kim, Synthetic Met. **2002**, 126, 81.
10. I. P. Jain, P. Jain, A. Jain, J. Alloy. Compd. **2010**, 503, 303.



11. Jiaming Shi, Xuefeng Bai Appl Organomet Chem. **2020**; e5777.
12. K. Müller, S. Thiele, P. Wasserscheid, Energy Fuels **2019**, 33, 10324.
13. P. M. Modisha, C. N. Ouma, P. Wasserscheid, D. Bessarabov, Energy Fuels **2019**, 33, 2778.
14. X. Liu et al Ultrasonics Sonochemistry, **2022**, 91, 106227.
15. X. Liu et al Ultrasonics Sonochemistry, **2021**, 81, 105840.
16. K. M. Eblagon, K. Tam, K. M. Yu, S. C. Tsang, J. Phys. Chem. C **2012**, 116, 7421.
17. C. Wan, Y. An, G. Xu, W. Kong, Int. J. Hydrogen Energ. **2012**, 37, 13092.
18. Karthikeyan, J. Fjellvåg, H. Bundli, S. Sjøstad, A.O. Materials **2021**, 14, 346.
19. Fairley, N. Fernandez, V. Richard-Plouet, M. Guillot-Deudon, C. Walton, J. Smith, E. Flahaut, D. Greiner, M. Biesinger, M. Tougaard, S. Morgan, D. Baltrusaitis, J. Applied Surface Science Advances **2021** (5), 100112.
20. Kaga Y, Abe Y, Yanagisawa H, Kawamura, M. Sasaki, K. Surface Science Spectra **1999** (6), 68–74.
21. Folkesson B, Bjørøy M, Pappas J, Skaarup, S. Swahn, R. A. C.-G. Acta Chem Scand **1973** (27), 287–302.