

Catalisadores sustentáveis de Co/Ni suportados em carbono mesoporoso para produção de hidrogênio

Mariana G. Anunciação¹ (G), Lucas Lorenzini¹ (PG), Igor B. Gomes^{1,2} (G), Rayane C.F. Silva^{1,2} (PQ), Tiago A. Silva³ (PQ), Renata P.L. Moreira³ (PQ), Paula S. Pinto⁴ (PQ), Ana Paula C. Teixeira^{1,2} (PQ)*

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

²Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNANO), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 31310-260

³Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa (UFV), 36570-000, Viçosa, MG, Brasil

⁴Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais (IFMG), 32677-562, Betim, MG, Brasil

*email: anapct@ufmg.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho apresenta o desenvolvimento de catalisadores sustentáveis à base de cobalto (Co) e níquel (Ni), suportados em carbono mesoporoso a partir da biomassa tanino, para a produção de hidrogênio a partir da hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH₄). A síntese do carbono mesoporoso foi realizada de forma sustentável, utilizando a metodologia *solvent-free*, ácido tânico como precursor, Pluronic F127 como surfactante e tereftaldeído como agente de reticulação. As nanopartículas metálicas foram incorporadas ao suporte carbonáceo por meio do método de impregnação úmida (*wet impregnation*), seguido de redução química, mantendo-se a proporção Ni:Co em 20:80 e variando a quantidade total de metal incorporado (0,04; 0,05; 0,06 e 0,07 mmol). O suporte apresentou alta área superficial (541 m² g⁻¹) e porosidade bem definida (9,6 nm). A aplicação desses catalisadores na reação de hidrólise do NaBH₄ demonstrou eficiência na produção de hidrogênio, com a taxa de geração aumentando conforme a quantidade de catalisador aumentava. O estudo destacou o potencial dos catalisadores bimetálicos Co/Ni suportados em carbono mesoporoso como uma alternativa viável e sustentável para a produção limpa de hidrogênio.

Palavras-chave: Carbonos mesoporosos, Biomassa, Catálise, Borohidreto de sódio, Evolução do hidrogênio.

ABSTRACT - This work presents the development of sustainable cobalt (Co) and nickel (Ni)-based catalysts, supported on mesoporous carbon derived from tannin biomass, for hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride (NaBH₄). The mesoporous carbon was synthesized sustainably using a *solvent-free* methodology, with tannic acid as the precursor, Pluronic F127 as the surfactant, and terephthaldehyde as the cross-linking agent. The metal nanoparticles were incorporated into the carbonaceous support through a wet impregnation followed by a chemical reduction, maintaining a Ni:Co ratio of 20:80 while varying the total amount of metal incorporated (0.04; 0.05; 0.06; 0.07 mmol). The support exhibited a high surface area (541 m² g⁻¹) and well-defined porosity (9.6 nm). The application of these catalysts in the NaBH₄ hydrolysis reaction demonstrated efficiency in hydrogen production, with the generation rate increasing as the amount of catalyst increased. The study highlighted the potential of Co/Ni bimetallic catalysts supported on mesoporous carbon as a viable and sustainable alternative for clean hydrogen production.

Keywords: Mesoporous carbons, Solvent-free methodology, Biomass, Catalysis, Sodium borohydride, Hydrogen evolution

Introdução

A crescente demanda energética e os impactos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis impulsionam a busca por fontes alternativas sustentáveis [1,2]. O hidrogênio (H₂) destaca-se como opção promissora por sua alta densidade energética e combustão limpa [3], embora sua aplicação ainda enfrente desafios relacionados a produção, armazenamento e distribuição segura e controlada [4]. Dentre as rotas alternativas, para produção de H₂, a hidrólise de borohidreto de sódio (NaBH₄), que contém 10,8 % de hidrogênio, vem se destacando por ser potencialmente viável e ambientalmente segura [4], mas requer catalisadores otimizados. Metais de transição como Co e Ni, especialmente em sistemas bimetálicos, têm se mostrado alternativas atrativas aos metais nobres [5]. Nanomateriais carbonáceos, como carvão ativado, nanotubos, grafeno e carbonos mesoporosos, são amplamente utilizados como suporte catalítico, oferecendo alta área superficial, estabilidade em ambientes agressivos e prevenindo aglomeração de nanopartículas [1]. Além disso, a síntese de carbonos mesoporosos a partir de biomassa por metodologia *solvent-free* se destaca por seu caráter sustentável e pela redução na geração de resíduos [6]. Nesse contexto, este

trabalho propõe a síntese sustentável de carbonos mesoporosos a partir de biomassa, aplicados como suporte para nanopartículas de Co e Ni, visando o desenvolvimento de catalisadores eficientes e reutilizáveis para produção de hidrogênio via hidrólise de NaBH₄.

Experimental

Síntese do material

O carbono mesoporoso (MC) foi sintetizado por uma metodologia sustentável e livre de solventes, utilizando ácido tânico como fonte de carbono, Pluronic F127 como surfactante e tereftaldeído como agente de reticulação [7]. A mistura dos precursores foi homogeneizada em moinho de bolas e submetida à carbonização sob atmosfera de argônio. A incorporação das nanopartículas de Ni e Co, na proporção 20:80, respectivamente, foi realizada, por redução química, a partir da dispersão do suporte em água destilada, seguida da adição dos sais metálicos e de uma solução redutora de NaBH₄ (0,50 mol L⁻¹). Após a síntese, o material (Ni₂₀Co₈₀MC) foi lavado, centrifugado e aplicado na reação de hidrólise de NaBH₄ para avaliação da atividade catalítica do material. A amostra foi caracterizada por adsorção de N₂ (BET e BJH) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Produção de hidrogênio

A produção de hidrogênio foi realizada pela hidrólise de NaBH_4 , utilizando os catalisadores sintetizados. Para cada ensaio, 10 mg do material foram dispersos em 5,00 mL de água e transferidos para tubos de vidro com saída lateral, vedados com septo de borracha. A reação foi iniciada pela adição de 1,00 mL de solução de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação a uma temperatura constante de 25°C . O volume de hidrogênio gerado foi medido pelo deslocamento de água em uma bureta.

Influência da quantidade de catalisador

A influência da dose de catalisador (ou da razão catalisador/suporte) foi avaliada por meio da variação da quantidade total de metal depositado na superfície do material $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}\text{MC}$, ou seja, 0,04, 0,05, 0,06 e 0,07 mmol (mantendo-se a proporção de 20% de Ni e 80% de Co). A massa do suporte foi fixada em 10 mg, de modo que essas doses corresponderam a razões catalisador/suporte de 23,6%, 29,4%, 35,3% e 41,2%, respectivamente. Os demais parâmetros reacionais foram mantidos constantes: 1,00 mL de solução de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e temperatura de 25°C .

Resultados e Discussão

Caracterização do material

A análise de fisisorção de N_2 foi realizada no carbono mesoporoso (MC) para avaliação de suas propriedades texturais. O material apresentou isoterma do tipo IV (Figura 1a), característica de materiais mesoporosos. A distribuição de tamanho de poros (BJH) indicou diâmetro médio de 9,6 nm (Figura 1b). A área superficial específica, determinada pelo método BET, foi de $541 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

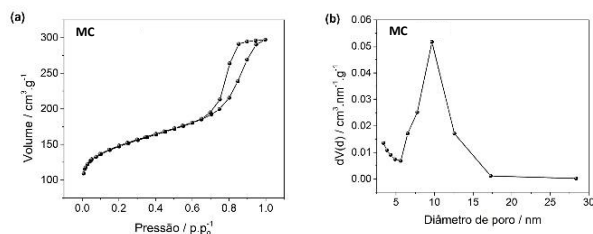


Figura 1. (a) Isoterma de fisisorção de N_2 e (b) distribuição de poros pelo método BJH

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) confirmaram a estrutura porosa ordenada do MC. Após a deposição dos metais na superfície do carbono mesoporoso, a organização dos poros deixou de ser visível, indicando a funcionalização da superfície do suporte pelas nanopartículas metálicas (Figura 2).

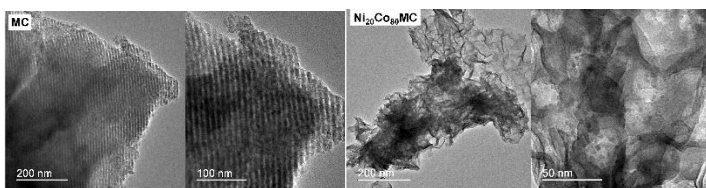


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material antes e após a impregnação do metal

Produção de hidrogênio

Para a variação da dose de catalisador (ou razão catalisador/suporte), os resultados obtidos indicaram uma relação direta entre a taxa de geração de hidrogênio e a quantidade de catalisador utilizada, evidenciada pelo aumento da inclinação na

região linear da curva à medida que a quantidade de metal depositado no material foi incrementada (Figura 3a). Aproximadamente 33 mL de H_2 foram produzidos em todas as condições avaliadas. É relevante destacar que, enquanto o material contendo 0,04 mmol de metal depositado atingiu sua produção máxima em 23 minutos, o material com 0,07 mmol alcançou esse valor em 11 minutos. No entanto, ao se considerar a eficiência catalítica por unidade de massa, por meio da taxa de geração de hidrogênio normalizada (HGR), os valores permaneceram na mesma ordem de grandeza para os quatro materiais testados, variando entre 731 e $608 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (Figura 3b). Esses resultados corroboram o comportamento de primeira ordem em relação à dose de catalisador, já descrito na literatura para diferentes tipos de catalisadores [8].

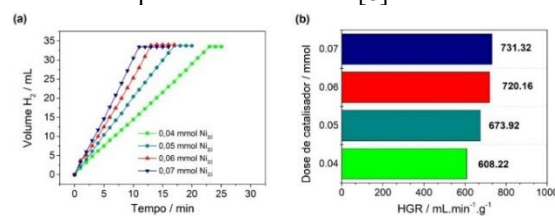


Figura 3. (a) Volume de hidrogênio produzido e (b) HGR variando a dose de catalisador

Conclusões

A metodologia proposta para a síntese de carbonos mesoporosos a partir de biomassa mostrou-se eficiente e ambientalmente sustentável, resultando em materiais com elevada área superficial e distribuição homogênea de poros. A funcionalização desses suportes com nanopartículas de Co e Ni possibilitou a obtenção de catalisadores eficazes na produção de hidrogênio por hidrólise de NaBH_4 , com desempenho diretamente relacionado à quantidade de metal depositado. Assim, o estudo evidencia a viabilidade do uso de catalisadores sustentáveis para geração de hidrogênio, contribuindo para o avanço de tecnologias limpas e renováveis na matriz energética.

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano), ao Departamento de Química e ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, ao CNPq, à Fapemig, ao CAPES e ao projeto ROTA 2030

Referências

1. H. N. Abdelhamid, Int. J. Hydrogen Energy **2021**, 46, 726-765.
2. D. Xu; Y. Zhang; Q. Guo, Int. J. Hydrogen Energy **2022**, 47, 5929-5946.
3. Q. Sun; N. Wang; Q. Xu; J. Yu, Adv. Mater. **2020**, 32, 2001818.
4. C. Anand; B. Chandrara; P. Nithiya; M. Akshaya; P. Tamizhdurai; G. Shoba et al., Int. J. Hydrogen Energy **2025**, 111, 319-341.
5. T. Dushatinski; C. Huff; T. M. Abdel-Fattah, Appl. Surf. Sci. **2016**, 385, 282-288.
6. M. Paladini; V. Godinho; G. M. Arzac; M. C. Jiménez de Haro; A. M. Beltrán; A. Fernández, RSC Adv. **2016**, 6, 108611-108620.
7. R. C. F. Silva; P. S. Pinto; A. P. C. Teixeira, Chem. Eng. J. **2021**, 407, 127219.
8. G. Sperandio, I. M. Junior, E. Bernardo, R. Moreira, Processes **2023**, 11, 3250.