

Catalisadores de Co e Ni suportados em óxido de grafeno derivado de bagaço de cana funcionalizado com APTES para geração de hidrogênio a partir de NaBH_4

Elloan R. S. da Paz^{1*}; Elibe S. Souza²; Joanna E. Kulesza²; Bráulio S. Barros³

¹ Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências - CTG, Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, Avenida Professor Moraes Rego, s/nº, Cidade Universitária, 50670-420, Brasil.

² Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza-CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, Av. Prof. Moraes Rego, 1235- Cidade Universitária, 50670-901, Brasil.

³ Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências - CTG, Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, Av. Prof. Moraes Rego, 1235- Cidade Universitária, 50670-901, Brasil.

*Autor Correspondente: Elloan Ronny Santos da Paz - elloan.santos@ufpe.br

Resumo/Abstract

Nanopartículas de cobalto e níquel foram suportadas em óxido de grafeno obtido a partir de bagaço de cana-de-açúcar ativado com ZnCl_2 e funcionalizado com APTES. Dentre os materiais analisados, o GO- ZnCl_2 -APTES-Co apresentou maior atividade catalítica para hidrólise de NaBH_4 , atingindo taxas de geração de hidrogênio a 50 °C de 1259,6 e 1766,3 $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}\text{cat}$, com energias de ativação de 44,1 e 29,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ em condições neutra e alcalina, respectivamente. O catalisador manteve 84,1% da eficiência sob condições alcalinas após 14 ciclos de reutilização.

Palavras-chave: catalisadores, metais de transição, hidrogênio, biomassa.

ABSTRACT – Cobalt and nickel nanoparticles were supported on graphene oxide obtained from sugarcane bagasse activated with ZnCl_2 and functionalized with APTES. Among the materials analyzed, GO- ZnCl_2 -APTES-Co showed the highest catalytic activity for NaBH_4 hydrolysis, reaching hydrogen generation rates at 50 °C of 1259.6 and 1766.3 $\text{mL min}^{-1} \text{g}^{-1}\text{cat}$, with activation energies of 44.1 and 29.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ under neutral and alkaline conditions, respectively. The catalyst maintained 84.1% efficiency under alkaline conditions after 14 reuse cycles.

Keywords: catalysts, transition metals, hydrogen, biomass.

Introdução

A crescente demanda por alternativas energéticas sustentáveis tem impulsionado o interesse na produção de hidrogênio, uma fonte limpa que, ao ser utilizada, gera apenas água como subproduto. Contudo, como não é encontrado livre na natureza, o hidrogênio precisa ser produzido por métodos específicos, como a hidrólise.

Entre os compostos com potencial para armazenamento e liberação de hidrogênio, o borohidreto de sódio (NaBH_4) se destaca, embora sua reação com água seja lenta e dependa de catalisadores metálicos. Muitos desses catalisadores utilizam metais nobres, de alto custo, o que motiva a busca por alternativas mais acessíveis. Metais não nobres como cobalto (Co) e níquel (Ni) vêm sendo amplamente estudados por aliarem baixo custo à boa atividade catalítica (1).

Para potencializar seu desempenho, é comum o uso de suportes como o óxido de grafeno, que oferece alta área superficial e excelente dispersão das nanopartículas metálicas. Quando derivado de biomassas, como resíduos agrícolas(2, 3), esse material se torna ainda mais atrativo, configurando uma alternativa ambientalmente sustentável.

Sua funcionalização e ativação química podem melhorar ainda mais sua eficiência como suporte catalítico.

Neste trabalho, foi sintetizado um material similar ao óxido de grafeno a partir de bagaço de cana-de-açúcar e avaliada sua aplicação como suporte para nanopartículas de Co e Ni na hidrólise catalítica de NaBH_4 .

Experimental

Preparação da biomassa e síntese do óxido de grafeno

O bagaço de cana-de-açúcar foi seco (80 °C, 12 h), triturado e macerado. Foram utilizados 5 g da biomassa com 0,5 g de ferroceno, calcinados a 300 °C por 10 min (4). O material foi lavado com HCl 5% (12 h), enxaguado até pH neutro e seco a 60 °C.

Ativação e funcionalização do óxido de grafeno

1 g do material foi ativado com 3 g de ZnCl_2 em 10 mL de água (agitação por 24 h), seguido de pirólise a 750 °C por 1 h sob N_2 (5 °C/min). Lavado com água quente até pH neutro e seco a 100 °C(5, 6). Para funcionalização, 300 mg do material ativado foram dispersos em 150 mL de DMF (ultrassom 30 min, 30% amplitude, 6 s on/4 s off), seguido de refluxo a 100 °C por 6 h. O produto foi centrifugado, lavado com etanol e seco a 60 °C por 24 h (7).

Preparação dos catalisadores à base de níquel e cobalto

75 mg do material funcionalizado foram dispersos em 20 mL de água e sonicados (30 min). Soluções de $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2 mol/L) foram adicionadas, com pH ajustado a 5. A redução foi realizada com NaBH_4 (20 mL, 1 mol/L) a $\sim 0^\circ\text{C}$ por 1 h sob agitação. O material foi centrifugado (4000 rpm, 10 min), lavado e seco a 60°C por 24 h.

Medição do hidrogênio produzido

A produção de hidrogênio foi monitorada por deslocamento de água durante a hidrólise do NaBH_4 , com e sem NaOH, em diferentes temperaturas, conforme metodologia descrita anteriormente (1).

Resultados e Discussão

Caracterização

As morfologias dos materiais GO-ZnCl₂-APTES-Co e GO-ZnCl₂-APTES-Ni foram analisadas por MEV e mapeamento EDS, como mostrado na Figura 1.

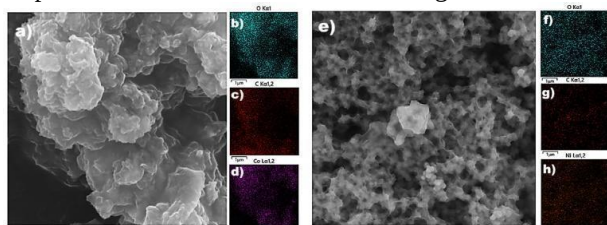


Figura 1. Imagens de MEV GO-ZnCl₂-APTES-Co (a) e GO-ZnCl₂-APTES-Ni (e) e mapeamentos EDS dos materiais: (b,f) oxigênio; (c,g) carbono; (d) cobalto e (h) níquel.

A amostra com Co (Fig.1- a) apresentou folhas enrugadas e aglomeradas, características típicas de grafeno funcionalizado(7). Já a amostra com Ni (Fig.1- e) exibiu uma estrutura mais porosa e fragmentada, com partículas maiores sobre a superfície. O mapeamento EDS confirmou a presença dos elementos esperados. Para o material com Co (Fig.1- b-d), observou-se boa dispersão do cobalto ao longo das folhas. No caso do material com Ni (Fig.1- f-h), o EDS indicou maior concentração de níquel em algumas regiões.

Testes Catalíticos

As amostras sintetizadas foram avaliadas como catalisadores para a geração de hidrogênio via hidrólise do NaBH_4 . Em testes de controle, sem os nanocatalisadores, não foi observada formação de gás a 30°C por 30 minutos. Em seguida, os catalisadores GO-ZnCl₂-APTES-Co e GO-ZnCl₂-APTES-Ni foram testados em diferentes temperaturas e na presença de NaOH para avaliar a atividade catalítica, conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Taxa de geração de H_2 (HGR) e energia de ativação (Ea) na hidrólise de NaBH_4 catalisada por GO-ZnCl₂-APTES-Co e GO-ZnCl₂-APTES-Ni em diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	HGR ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{cat}$)	Ea ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
GO-ZnCl ₂ -APTES-Co	30	426,5	44,1
GO-ZnCl ₂ -APTES-Co	40	773,8	
GO-ZnCl ₂ -APTES-Co	50	1259,6	
GO-ZnCl ₂ -APTES-Ni	30	51,1	46,8
GO-ZnCl ₂ -APTES-Ni	40	118,3	
GO-ZnCl ₂ -APTES-Ni	50	160,9	
GO-ZnCl ₂ -APTES-Co-NaOH	30	850,7	29,7
GO-ZnCl ₂ -APTES-Co-NaOH	40	1190,4	
GO-ZnCl ₂ -APTES-Co-NaOH	50	1766,3	
GO-ZnCl ₂ -APTES-Ni-NaOH	30	45,4	57,7

GO-ZnCl ₂ -APTES-Ni-NaOH	40	76,2
GO-ZnCl ₂ -APTES-Ni-NaOH	50	188,6

Para ambos os catalisadores, o aumento de temperatura de 30°C para 50°C resultou em maior liberação de H_2 , atribuída ao aumento da energia cinética das moléculas. O catalisador GO-ZnCl₂-APTES-Co apresentou a maior taxa ($125,9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) a 50°C e Ea de $44,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, inferior ao GO-ZnCl₂-APTES-Ni ($46,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). A adição de NaOH intensificou a produção de H_2 . Nessas condições, o catalisador com Co manteve melhor desempenho, com Ea ainda menor ($29,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Além disso, testes de reusabilidade com GO-ZnCl₂-APTES-Co, sem regeneração entre os ciclos, demonstraram boa estabilidade: após 14 ciclos consecutivos, manteve 84,1% da eficiência (Fig. 2).

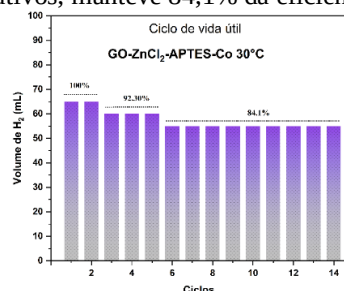


Figura 2. Reutilização de GO-ZnCl₂-APTES-Co.

Esses resultados indicam boa estabilidade, durabilidade e viabilidade prática do material. O catalisador demonstrou desempenho superior a outros derivados de biomassa (2, 3) e atividade semelhante a catalisadores mais caros(1, 8), mas com custo significativamente reduzido.

Conclusões

O catalisador GO-ZnCl₂-APTES-Co, obtido de resíduo agroindustrial, apresentou desempenho favorável na geração de hidrogênio por hidrólise de NaBH_4 , com energia de ativação reduzida, estabilidade elevada e boa capacidade de reutilização. Os dados sugerem seu potencial como alternativa viável, sustentável e de baixo custo para aplicações energéticas.

Referências

1. M. Alaide de Oliveira *et al.*, *Appl Surf Sci.* **628**, 157361 (2023).
2. F. Akti, *Int J Hydrogen Energy.* **47**, 35195–35202 (2022).
3. M. A. R. López *et al.*, *Waste Biomass Valorization*, 1–21 (2024).
4. T. Somanathan, K. Prasad, K. K. Ostrikov, A. Saravanan, V. M. Krishna, *Nanomaterials 2015*, Vol. 5, Pages 826–834. **5**, 826–834 (2015).
5. S. Minaei, K. Zoroufchi Benis, K. N. McPhedran, J. Soltan, *Chemical Engineering Research and Design.* **190**, 407–420 (2023).
6. K. Sun, Q. Huang, Y. Chi, J. Yan, *Waste Management.* **81**, 128–137 (2018).
7. X. Kong, J. Liu, S. Li, M. Yu, *Corros Sci.* **213**, 110966 (2023).
8. A. K. Beheshti, M. Rezaei, S. M. Alavi, E. Akbari, M. Varbar, *Int J Hydrogen Energy.* **51**, 661–670 (2024).