

Produção de Hidrogênio via Solvolise de NaBH_4 Utilizando Cobalto Suportado em Biochar Ativado

Joyce dos S. Farias¹, Maria A. de Oliveira¹, Lucas M. P. do Nascimento², Davi V. Correia¹, Joanna E. K. Barros³, Bráulio S. Barros^{4*}

¹ Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN), Universidade Federal de Pernambuco, Av. Jornalista Anibal Fernandes, Cidade Universitária, 50740-560, Recife/PE, Brazil.

² Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN), Universidade Federal de Pernambuco, Av. Jornalista Anibal Fernandes, Cidade Universitária, 50740-560, Recife/PE, Brazil.

³ Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Jornalista Anibal Fernandes, Cidade Universitária, 50740-560, Recife/PE, Brazil.

⁴ Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Av. da Arquitetura, Cidade Universitária, 50740-550, Recife/PE, Brazil.

Resumo/Abstract

RESUMO – Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um catalisador a base cobalto suportado em biochar derivado de grãos de soja ativado com KOH (Co/BKOH) aplicado na produção de hidrogênio via solvolise do borohidreto de sódio (NaBH_4) em água (hidrólise) e metanol (metanólise). As análises FTIR, DRX e MEV confirmaram a obtenção do biochar e os efeitos da ativação com KOH na sua microestrutura. O catalisador Co/BKOH demonstrou excelente desempenho catalítico na geração de hidrogênio a partir da hidrólise e metanólise do NaBH_4 , alcançando rendimentos de aproximadamente 86,2% e 91,3%, respectivamente, com base no teor total de hidrogênio disponível. Destaca-se a metanólise, na qual a conversão máxima foi atingida em apenas 9 minutos, com uma elevada taxa de produção de $3177,9 \text{ mL H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Os resultados evidenciam o potencial do catalisador como uma alternativa eficiente, de baixo custo e sustentável para geração limpa de hidrogênio, contribuindo para o avanço de tecnologias de energia renovável.

Palavras-chave: Biochar, Soja, Hidrogênio, NaBH_4 .

ABSTRACT – This work presents the development of a cobalt-based catalyst supported on KOH-activated biochar derived from soybean grains (Co/BKOH), applied to hydrogen production via solvolysis of sodium borohydride (NaBH_4) in water (hydrolysis) and methanol (methanolysis). FTIR, XRD, and SEM analyses confirmed the successful synthesis of the biochar and the effects of KOH activation on its microstructure. The Co/BKOH catalyst exhibited excellent catalytic performance in hydrogen generation from both hydrolysis and methanolysis of NaBH_4 , achieving yields of approximately 86,2% and 91.3%, respectively, based on the total hydrogen content of the reagent. Methanolysis achieved maximum conversion in just 9 minutes, with a high hydrogen production rate of $3177.9 \text{ mL H}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. These results highlight the potential of the catalyst as an efficient, low-cost, and sustainable alternative for generating clean hydrogen, thereby contributing to the advancement of renewable energy technologies.

Keywords: Biochar, Soybean, Hydrogen, NaBH_4 .

Introdução

O hidrogênio molecular (H_2) tem se destacado como vetor energético promissor por sua alta densidade energética e emissão zero de carbono (1). Entre as rotas de produção, a hidrólise e metanólise do borohidreto de sódio (NaBH_4) são eficientes, mas demandam o uso de catalisadores para superar limitações cinéticas. Catalisadores à base de metais não nobres, como o cobalto, apresentam bom desempenho e menor custo em comparação aos metais nobres, especialmente quando suportados em materiais com alta área superficial, como o biochar (BC).

O biochar é obtido via pirólise (processo de decomposição térmica) de biomassa lignocelulósica, apresentando normalmente uma estrutura porosa e grupos funcionais oxigenados (2). Este estudo tem como objetivo desenvolver e caracterizar um catalisador à base de biochar derivado de soja, ativado com KOH e impregnado com partículas de cobalto, para aplicação na geração de hidrogênio via solvolise do NaBH_4 .

Experimental

Síntese do biochar

Inicialmente, os grãos de soja foram secos em estufa a 80°C por 12 horas e então triturados em moinho analítico por 5 minutos. Após essa etapa, o material foi submetido a um segundo ciclo de secagem nas mesmas condições (80°C por 12 horas), visando à completa remoção da umidade. Na sequência, 1 g de biomassa e 0,5 g de ferroceno foram mecanicamente misturados e carbonizados a 350°C por 60 min usando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Após resfriamento, a amostra foi transferida para um almofariz e macerada até a obtenção de um pó fino e homogêneo. Para a ativação do BC foi adaptada a metodologia reportada por Zhou *et al.* (3). Um grama do biochar e três gramas de KOH foram adicionados a 10 mL de água destilada e mantidos sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. A amostra foi então seca a 80°C por 12 h e submetida à ativação térmica a 700°C por 2 h ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) em fluxo contínuo de N_2 . Por

fim, o material foi lavado com água destilada quente (90–100 °C) até pH neutro e seco a 80 °C por 12 h.

Preparação do catalisador

O Co/BKOH foi preparado via impregnação seguida de redução química *in situ*. Inicialmente, BKOH (75 mg), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol) e ácido cítrico (30 mmol) foram dispersos em 20 mL de água destilada e sonificados a 10 °C por 30 minutos. Posteriormente, 25 mL de uma solução de NaBH_4 (30 mmol) foram adicionados gradualmente sob agitação em banho-maria por mais 4 horas. O sólido resultante foi separado por centrifugação e lavado com água destilada. Finalmente, o material foi seco a 60 °C por 12 horas.

Testes catalíticos

A atividade catalítica do material produzido foi avaliada para a geração de hidrogênio, abrangendo experimentos em hidrólise (meio aquoso) e metanólise (metanol). Para compreender o impacto da temperatura, os testes foram realizados a 273 K, 323 K e 333 K, com cada condição sendo replicada em duplicata e a quantificação do hidrogênio obtida pelo método de deslocamento de água. Em um procedimento típico, 40 mg de NaBH_4 foram adicionados a 10 mL de solvente (água destilada ou metanol) e agitados por 10 segundos. Em seguida, 10 mg do catalisador foram adicionados ao reator. O volume de hidrogênio produzido foi então mensurado e registrado pelo volume de água deslocada em uma bureta invertida (1).

O procedimento completo usado para a produção do catalisador é apresentado no esquema da Figura 1.

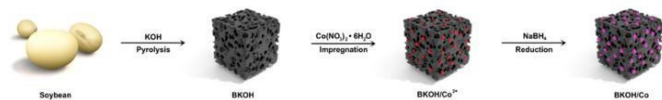


Figura 1. Representação esquemática do procedimento completo de preparação do catalisador Co/BKOH.

Resultados e Discussão

A análise por FTIR (Fig.2A) revelou um aumento na banda em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, indicando a formação de espécies Co–OH, e o reaparecimento da banda em $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$. A banda em 1581 cm^{-1} sugere a preservação da estrutura aromática do BC, enquanto as bandas em 1227 e 1089 cm^{-1} indicam a presença de grupos oxigenados residuais.

Os padrões de difração de XRD (Figura 2B) evidenciam que ambos os materiais apresentam picos de difração alargados com máximos em 25° e 45° (2θ), referentes aos planos (002) e (100), respectivamente, de estruturas carbonáceas grafíticas. Para a amostra BKOH também são observados picos finos em $20,7^\circ$ e $42,3^\circ$ (2θ), provavelmente indicando a presença de SiO_2 . A amostra BKOH apresenta uma morfologia irregular, exibindo estruturas aglomeradas com rugosidade e partículas com tamanho de $54,5 \pm 24,2\text{ nm}$ (Figura 2C,D). Após a inserção de cobalto, observasse a diminuição do tamanho das partículas, $24,1 \pm 9,9\text{ nm}$ (Figura 2E,F).

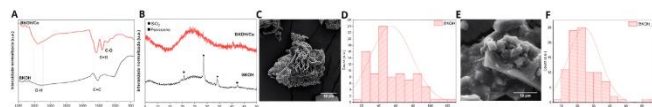


Figura 2. Espectros de FTIR (A), difratogramas de raios X (B), imagem de MEV da amostra BKOH (C) e sua distribuição de tamanho de partícula (D), MEV da amostra Co/BKOH (E) e sua respectiva distribuição de tamanho de partícula (F).

A amostra BKOH não apresentou atividade catalítica. Todavia, a amostra Co/BKOH promoveu a geração de hidrogênio a partir do NaBH_4 para todas as condições testadas. Como esperado, o aumento de temperatura também incrementou o volume de H_2 produzido (Fig. 3).

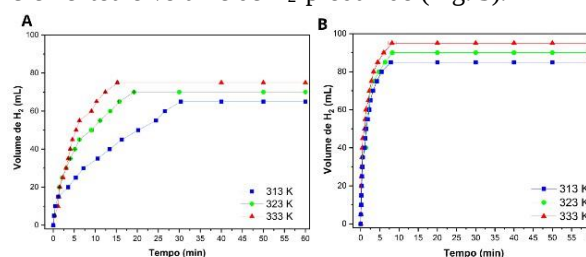


Figura 3. Produção de hidrogênio via (A) hidrólise e (B) metanólise de NaBH_4 usando BKOH/Co como catalisador.

O catalisador apresentou eficiência de 62% na hidrólise a 40°C em 30 minutos, enquanto na metanólise, a mesma eficiência foi alcançada em 9 minutos. O melhor desempenho foi observado na metanólise a 60°C , com liberação de 91,3% de H_2 em cerca de 9 minutos e HGR de $3177,9\text{ mL}_{\text{H}_2}\text{ min}^{-1}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, seis vezes maior que na hidrólise. Esse resultado é atribuído à maior afinidade do metanol pela superfície do catalisador, favorecendo a adsorção e acelerando a cinética reacional.

Conclusões

O catalisador Co/BKOH apresentou alto desempenho na geração de H_2 via hidrólise e metanólise do NaBH_4 , com destaque para a metanólise a 60°C . A abordagem demonstrou ser eficiente e promissora.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES-Brasil. Os autores também agradecem à Central Analítica do DQF-UFPE e à Central Multiusuário do DF-UFPE.

Referências

1. A. de Oliveira; E. Silva Souza; J. de Jesus Santana; N. Łukasik; B. S. Lima da Silva; B. Silva Barros, *et al.*, Appl. Surf. Sci. **2023**, 628, 157361.
2. X. Jia; Z. Sang; L. Sun; F. Xu; H. Pan; C. Zhang, *et al.*, Nanomaterials **2022**, 12(16).
3. Y. Zhou; Y. Lan; M. D. Short; J. Shi; Q. Zhang; J. Xu, *et al.*, Toxics **2023**, 11(11).